



Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería Química

Tesis

Presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para obtener el grado académico de

Doctor en Ingeniería Química

“Síntesis de γ -butirolactona por hidrogenación selectiva de anhídrido maleico mediante catalizadores metálicos soportados”

por

Ing. Camilo Ignacio Meyer Paradot.

Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC) – Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL-CONICET.

Directora: ***Dra. Teresita Francisca Garetto.***

Co-Director: ***Dr. Alberto Julio Marchi.***

Jurado:

Dra. Norma Amadeo.

Dra. Mónica Casella.

Dr. Adrián Bonivardi.

~ 2009 ~



Indice

Dedicatoria.....	<i>i</i>
Agradecimientos.....	<i>ii</i>
Resumen.....	<i>iii</i>

Capítulo I – Objetivos y Antecedentes.

I.1.- Introducción.....	1
I.2.- Objetivos.....	4
I.3.- Análisis de mercado.....	7
I.3.1.- Mercado de importación de GBL.....	7
I.3.2.- Estructura del mercado Argentino de producción de AM.....	8
I.4.- Procesos industriales de obtención de GBL.....	12
I.4.1.- Deshidrogenación de 1,4-Butanodiol (BDO).....	12
I.4.2.- Hidrogenación de ésteres maleicos.....	13
I.4.3.- Acetoxilación de butadieno.....	14
I.4.4.- Hidrogenación de AM.....	15
I.5.- Análisis bibliográfico.....	16
I.6.- Resumen.....	27
Referencias del Capítulo I.....	29

Capítulo II – Experimental.

II.1.- Drogas y reactivos.....	31
II.1.1.- Gases utilizados.....	31
II.1.2.- Precursores metálicos.....	31
II.1.3.- Reactivos.....	32
II.1.4.- Soportes sólidos.....	32
II.2.- Preparación de precursores catalíticos.....	32
II.2.1.- Acondicionamiento de los soportes.....	33
II.2.2.- Preparación de soluciones.....	34
II.2.3.- Método de impregnación a humedad incipiente.....	35
II.2.4.- Tratamientos térmicos.....	36
II.2.4.1- Descripción del equipo de tratamientos térmicos.....	36
II.2.4.2.- Procedimiento y condiciones experimentales.....	38
II.3 – Caracterizaciones realizadas.....	39
II.3.1.- Análisis elemental por A.A.....	39
II.3.1.1.- Fundamento del Análisis por Absorción Atómica (A.A.).....	39
II.3.1.2.- Procedimiento y condiciones experimentales.....	41
II.3.2.- Determinación de superficie específica y tamaño medio de poro.....	42
II.3.2.1.- Fundamentos del método BET (Brunnauer-Emmett-Teller).....	42
II.3.2.2.-Procedimiento y condiciones experimentales.....	43
II.3.3.- Estructura cristalina por DRX.....	46
II.3.3.1.- Fundamentos de la técnica de Difracción de Rayos X.....	46

II.3.3.2.- Procedimiento y condiciones experimentales.....	47
II.3.4. – Quimisorción selectiva de gases (QSG).	49
II.3.4.1.- Quimisorción de H ₂ en catalizadores de Ni, Pt, Pd.	50
II.3.4.1.a.- Descripción del equipo de quimisorción de H ₂	50
II.3.4.1.b.- Procedimiento y condiciones experimentales.....	52
II.3.4.1.c.- Determinación del volumen muerto constante.....	55
II.3.4.2.- Quimisorción selectiva de N ₂ O en catalizadores de Cu.	55
II.3.4.2.a.- Descripción del equipo.....	56
II.3.4.2.b.- Procedimiento y condiciones experimentales.....	58
II.3.5.- Reducción a temperatura programada (RTP).	62
II.3.5.1.- Descripción del equipo de RTP.	62
II.3.5.2.- Procedimiento experimental y condiciones.	63
II.3.6.- Oxidación a temperatura programada (OTP).	65
II.3.6.1.-Descripción del equipo de OTP.	66
II.3.6.2.- Procedimiento experimental y condiciones.	68
II.3.7.- Desorción de NH ₃ a temperatura programada (DTP-NH ₃).	71
II.3.7.1.- Descripción del equipo.	72
II.3.7.2.- Procedimiento y condiciones experimentales.....	72
II.3.8.- Espectroscopia XPS.....	74
II.4.- Condiciones de análisis cromatográfico.	75
II.5 - Actividad catalítica.	77
II.5.1.- Descripción del equipo de reacción.....	78
II.5.2 – Descripción de los ensayos catalíticos realizados.....	83
II.5.2.1.- Condiciones generales de operación del equipo.	83
II.5.2.2.- Ensayos catalíticos realizados.....	84
Referencias del Capítulo II.	88

Capítulo III – Selección del metal.

III.1.- Introducción.	89
III.2.- Preparación de precursores sobre SiO ₂	89
III.2.1.- Pt(0,6%)/SiO ₂	89
III.2.2.- Pd(0,6%)/SiO ₂	90
III.2.3.- Cu(10%)/SiO ₂	90
III.2.4.- Ni(10%)/SiO ₂	90
III.2.5.- Co(10%)/SiO ₂	90
III.3.- Caracterización de los precursores.....	91
III.3.1.- Propiedades texturales y dispersión metálica.....	91
III.3.2.- Difractogramas de rayos X.....	93
III.3.3.- Reducción a temperatura programada.....	98
III.3.4.- Espectroscopia XPS.	102
III.4.- Actividad catalítica.....	104
III.4.1.- Conversión de AM.	105
III.4.2.- Evolución de los rendimientos molares.	107
III.4.2.1.- Reacción a 170 °C.	107
III.4.2.2.- Reacción a 220 °C.	110
III.4.3.- Análisis de las selectividades molares.	114

III.4.3.1.- Temperatura 170 °C.....	114
III.4.3.2.- Temperatura 220 °C.....	115
III.4.4.- Oxidación a temperatura programada.	118
III.4.4.1.- Perfiles de OTP.....	118
III.4.4.2.- Contenido de carbón.....	122
III.4.4.3.- Resumen.	124
III.4.5.- Discusión.	126
III.5.- Resumen y selección del metal.	132
III.6.- Análisis de la desactivación del catalizador Cu(10)/SiO ₂	134
III.6.1.- Experiencias de actividad catalítica.	134
III.6.2.- Modelo cinético de desactivación.	139
III.6.3.- Aplicación del Modelo.	145
III.6.4.- Interpretación mecanística del modelo.....	150
III.6.5.- Resumen y Conclusiones.	154
Referencias del Capítulo III.....	156

Capítulo IV – Selección del soporte

IV.1.- Introducción.	158
IV.2.- Soportes utilizados y preparación de catalizadores.....	158
IV.2.1.- Descripción de los soportes.....	158
IV.2.2.– Preparación de precursores óxidos de Ni.	160
IV.2.2.1.- Ni(10)/SiO ₂	160
IV.2.2.2- Ni(10)/Al ₂ O ₃	161
IV.2.2.3- Ni(10)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	161
IV.2.2.4- Ni(10)/H-β.	161
IV.2.2.5- Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ con diferente carga metálica.	161
IV.3.– Caracterización de los precursores.	162
IV.3.1.- Propiedades texturales y capacidad de quimisorción de H ₂	162
IV.3.2.- Difractogramas de rayos X.	165
IV.3.2.1.- Soportes calcinados.	165
IV.3.2.2.- Precursores óxidos con 10% de Ni.....	166
IV.3.3.- Reducción a temperatura programada.....	168
IV.3.3.1.- Identificación de las fases de Ni formadas.....	168
IV.3.3.2.- Cuantificación del consumo de H ₂	170
IV.3.4.- Espectroscopía XPS.	174
IV.4. – Actividad catalítica del Ni sobre diferentes soportes.	178
IV.4.1.- Conversión de AM.	178
IV.4.2.- Rendimientos molares de los productos.....	179
IV.4.2.1.- Reacción a 170 °C.	179
IV.4.2.2.- Reacción a 220 °C.	181
IV.4.3.- Análisis de las selectividades molares.	183
IV.4.4- Resumen.....	186
IV.5.- Influencia de la carga metálica.....	187
IV.5.1.- Contenido de Ni y quimisorción de H ₂	188
IV.5.2- Difractogramas de rayos X.	189
IV.5.3- Reducción a temperatura programada.....	190

IV.5.4.- Actividad Catalítica.....	193
IV.5.5.- Desorción/Descomposición de NH ₃	196
IV.5.5.1.- Perfiles de desorción a temperatura programada (DTP).	196
IV.5.5.2.- Discusión.	201
IV.5.5.3.- Correlación entre actividad catalítica y DTP de NH ₃	203
IV.6.- Resumen y conclusiones.	205
Referencias del capítulo IV.	209

Capítulo V – Modificaciones del Ni.

V.1.- Introducción.	211
V.2.– Preparación de precursores bimetálicos sobre SiO ₂ -Al ₂ O ₃	211
V.2.1.– Preparación de precursores de Cu:Ni.	212
V.2.2.- Preparación de precursores Co:Ni.	213
V.3.- Caracterización fisicoquímica de los precursores preparados.....	214
V.3.1.- Propiedades texturales.	214
V.3.2.- Precursores de Cu:Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	215
V.3.2.1.- Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas.	215
V.3.2.2.- Reducción a temperatura programada.	222
V.3.2.3.- Espectroscopía XPS.	227
V.3.3.- Precursores de Co:Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	231
V.3.3.1.- Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas.	231
V.3.3.2.- Reducción a temperatura programada.	235
V.3.3.3.- Espectroscopia XPS.....	240
V. 4.– Actividad catalítica de catalizadores de Cu-Ni.....	244
V.4.1.- Evolución de la conversión de AM.	244
V.4.2.- Evolución de los rendimientos.	247
V.4.2.1.- Temperatura de reacción: 170 °C.	247
V.4.2.2.- Temperatura de reacción: 220 °C.	248
V.5.- Actividad catalítica de catalizadores de Co-Ni.	252
V.5.1.- Evolución de la conversión de AM.	252
V.5.2.- Evolución de los rendimientos.	253
V.5.2.1.- Temperatura de reacción: 170 °C.	253
V.5.2.2.- Temperatura de reacción: 195 °C.	255
V.5.2.3.- Temperatura de reacción: 220 °C.	257
Referencias Capítulo V.....	262

Capítulo VI – Conclusiones y acciones futuras.

VI.1.- Conclusiones.	264
VI.1.1- Respecto de la selección del metal.....	264
VI.1.2.- Desactivación del Cu/SiO ₂	266
VI.1.3.- Respecto de la selección del soporte.....	267
VI.1.4.- Respecto de la influencia de la carga metálica de Ni.....	268
VI.1.5.- Respecto de los catalizadores de Cu-Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	269
VI.1.6.- Respecto de los catalizadores de Co-Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	270

VI.2.- Actividades futuras	271
----------------------------------	-----

Anexo A - Análisis cromatográfico.

Identificación.....	273
Calibración	275
Cuantificación.....	277

Anexo B – Limitaciones difusionales.

Transferencia de masa externa o extrapartícula (TME)	279
Transferencia de masa interna o intrapartícula (TMI).....	281

Anexo C – Modelo cinético de desactivación.

Balace de materia del reactivo.....	284
Cinética de la reacción.....	285
Cinética de desactivación (modelo DMRA).....	286
Resolución del modelo integral	289
Resolución del modelo diferencial	290

Dedicada a

*mis viejos, Susana y Oscar.
mi querida y entrañable hermana, Victoria.*

Agradecimientos.

Deseo expresar mi profundo agradecimiento a las siguientes personas por haber contribuido, de una u otra manera, para que me fuera posible llegar a buen término en la realización de esta tesis:

Antes que nadie, a mis directores y mentores Dra. “Tere” Garetto y Dr. “Albertikus” Marchi por todo el aporte y soporte, profesional y humano, que desinteresadamente invirtieron en mi formación e iniciación a la investigación.

A todos los integrantes del GICIC por sus valiosos comentarios y observaciones. Especialmente a mis compañeros del laboratorio 51: al técnico y consejero “Edu” Rincón de quién he tomado grandes enseñanzas tanto en el aspecto técnico como humano. A “Chari” Vignatti y “Solcito” Avila por hacer de la cotidianidad del trabajo una tarea mas llevadera. También al “pibe” Garios quien colaboró en la realización de parte de las experiencias de actividad. También me gustaría agradecer a los Doctores: C. Apesteguía, I. Di Cosimo, C. Padró, V. Diez y E. Sad, al Ing H. Cabral, a los becarios: C. Ferretti, P. Torresi, M. Nieva, D. Segovia, J. Zelin. N. Vanoy, F. Gonzalez.

Un agradecimiento especial a Andrés y Silvana por su invaluable franqueza compartida en diversas oportunidades. A mis amigos y compañeros: Juan, Nicolás, Gerardo, Jorge por los momentos amenos de esparcimiento compartidos con ellos.

Al Dr. “Moncho” Monzón por su colaboración a la hora de realizar el modelado cinético de desactivación. A la Dra. Silvia Irusta por gentilmente haber realizado las experiencias de XPS que se presentan en esta tesis.

Al personal del taller del INCAPE: Claudio y Daniel por su buena predisposición a solucionar los problemas técnicos.

A mis amigas Dra. Cristina Inalbon y Dra. Paulina Mochiutti quienes me proporcionaron un importante apoyo anímico y siempre mostraron interés en el progreso de mi tesis.

A los integrantes del Jurado evaluador por haber aceptado la responsabilidad de leer, corregir y evaluar la presente tesis.

Finalmente quiero agradecer todo el apoyo y afecto de mi familia alo a lo largo de todos estos años.....hacia ustedes mi profunda y entera gratitud.

Resumen.

En esta tesis se estudió el comportamiento de catalizadores metálicos soportados en la hidrogenación e hidrogenólisis de anhídrido maleico (AM) para obtener γ -butirolactona (GBL). La reacción se ensayó exclusivamente en fase gas, a presión atmosférica y un rango de temperaturas moderado (170-220 °C). Existen varios aspectos poco explorados en relación a la síntesis de GBL a partir de AM. En general son pocos los trabajos en los que el reactivo de partida es el AM y la amplia mayoría de estos utilizan catalizadores basados en cobre. Ninguno de estos trabajos utiliza o menciona al níquel o al cobalto como metales posibles en la preparación de catalizadores soportados para esta reacción.

Esta tesis se puede dividir en tres partes, a saber: en la primer parte se realiza un análisis bibliográfico y del estado del arte sobre el tema, al momento de escribir esta tesis (Capítulo I); además se presentan todos los aspectos metodológicos y técnicos utilizados, así como las condiciones puestas en juego a la hora de realizar la parte experimental (Capítulo II). La segunda parte está conformada por los Capítulos III a V que constituyen el núcleo de los resultados experimentales, en los que se analiza rigurosamente y con profundidad de criterio dichos resultados. Por último, en el Capítulo VI se presentan las conclusiones más importantes a las que se arribó luego de finalizada la discusión. También se plantean en este último capítulo las posibles acciones a realizar en el futuro con miras a complementar o reafirmar algunas de las conclusiones logradas.

Para encarar el estudio, en una primer instancia se eligió un grupo de metales de conocidas propiedades hidrogenantes/hidrogenolíticas: Pt, Pd, Ni, Co y Cu. Se

prepararon catalizadores de estos 5 metales soportados sobre sílice con la idea de estudiar o compara su comportamiento intrínseco (influencia mínima del soporte). Así se determinó que el Pt y el Pd resultaron ser catalizadores muy hidrogenolíticos que dieron preferentemente ácido propiónico (AP). En cambio, el Ni y el Co resultaron en catalizadores, formados por partículas grandes, sobre los cuales se obtiene más bien GBL y en menor proporción AP. Por último, el Cu soportado en sílice presentó una fuerte desactivación que dio origen a un estudio cinético y de las posibles causas de esta desactivación.

De la comparación anterior se estableció que al Ni como metal más adecuado para la hidrogenación selectiva de AM a GBL. A continuación se prepararon catalizadores de este metal sobre diferentes soportes (γ -Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ y zeolita H- β) y con diferente carga metálica a los fines de establecer cuál de ellos constituye la mejor alternativa. Así se estableció que la SiO₂-Al₂O₃ es el soporte sobre el cual se obtiene una fase de Ni activa y estable hacia la obtención de GBL a partir de AM.

Por último se consideró la influencia que tiene el agregado de un segundo metal al catalizador de Ni/SiO₂-Al₂O₃. Se eligieron al Cu y el Co como modificadores del Ni para ver qué influencia tienen sobre las propiedades hidrogenolíticas del mismo. Se estableció que la relación o proporción de metales elegida lleva, en algunos casos, a la formación de óxidos mixtos que por reducción darían aleaciones. Sin embargo, no fueron estos catalizadores los más adecuados para obtener GBL, en cambio, fueron los catalizadores en que el Ni se encuentra en mayor proporción respecto al Cu o al Co, los que dieron los mayores rendimientos en GBL de todo el trabajo (85%). La proporción del segundo metal en estos catalizadores fue tan baja que se puede hablar de un efecto promotor estructural sobre el Ni.

CAPITULO I

Objetivos y Antecedentes.

I.1.- Introducción.

La presente tesis está pensada para sistematizar el conocimiento establecido y, principalmente, para generar nuevos conocimientos sobre un tema en particular. En el aspecto general, se tienen como objetivos el estudio, diseño, preparación, caracterización y evaluación de catalizadores metálicos soportados para ser empleados en reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. Específicamente, los objetivos son: 1) diseñar catalizadores metálicos y bimetálicos soportados para la hidrogenación-hidrogenólisis de anhídrido maleico (AM) en fase gas; 2) encontrar el o los catalizadores y las condiciones operativas adecuadas que permitan obtener una alta selectividad y rendimiento en γ -butirolactona (GBL).

Las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis de AM son de gran interés debido a que los productos más importantes derivados de estas reacciones: γ -butirolactona (GBL), tetrahydrofurano (THF) y 1,4-butanodiol (BDO), tienen una amplia utilización en la industria química. En la Figura I.1 se presenta el esquema clásico de hidrogenación de AM.

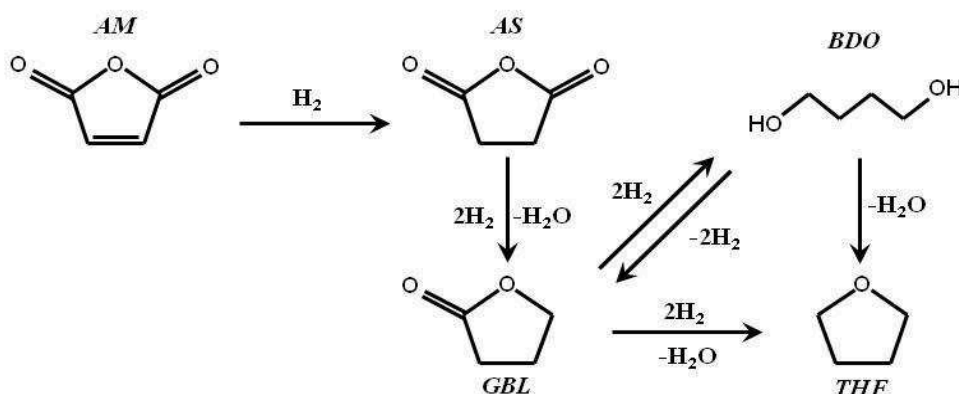


Figura I.1.- Esquema clásico de hidrogenación-hidrogenólisis de anhídrido maleico (AM).
AS: anhídrido succínico, GBL: γ -butirolactona, THF: tetrahydrofurano,
BDO: 1,4-butanodiol.

Entre los usos más importantes de los productos nombrados se pueden mencionar:

- La GBL es un producto de gran importancia industrial en la producción de solventes “ecológicos”. En virtud de legislaciones cada vez más estrictas, los clásicos solventes clorados están dejando de ser utilizados y son paulatinamente reemplazados por solventes “verdes” como la GBL y sus derivados: la familia de las N-metilpirrolidonas y pirrolidonas.
- En química fina, la GBL es muy utilizada como intermediario de síntesis de productos tales como: herbicidas, aditivos, pirrolidonas y sus derivados y en la obtención de α -acetobutirolactona (molécula base para la síntesis de vitamina B1).
- El BDO es muy utilizado en la fabricación de resinas sintéticas tipo poliéster (PE) y principalmente el polybutilen-terephthalato (PBT) usado en la industria del automotor, así como en la fabricación de poliuretanos y sus derivados que son empleados en la industria de las pinturas y los plásticos.
- El THF es ampliamente utilizado como solvente aprótico en la industria electrónica y como materia prima en la manufactura de polytetrametilen-eter-glycol (PTMEG), que es un componente importante de elastómeros y fibras expandidas.

Esta gran variedad de usos de la GBL, el THF y el BDO, sumado a la creciente demanda de sus derivados, fundamentalmente los plásticos, hace que estos productos sean de gran interés industrial. Además el nivel de producción o demanda de los mismos corresponde a productos de escala “*commodity*” o “*pseudo-commodity*”.

Por otra parte, el proceso de síntesis de GBL a partir de AM en fase gas presenta una serie de ventajas frente a otros métodos de producción, a saber: se puede realizar en una única etapa de reacción, en condiciones operativas moderadas y resulta de fácil integración a procesos industriales ya instalados y funcionando. Especialmente cuando se trata de plantas de producción de AM. Además, variando las condiciones del proceso se pueden obtener THF y BDO que también son de gran interés industrial.

Respecto a la materia prima, recién en 1930 el AM fue producido a nivel comercial a partir de la oxidación de benceno en fase gas. El uso de esta sustancia como materia prima para la fabricación de anhídrido maleico (AM) fue dominante hasta entrados los años 1980. El benceno es fácilmente oxidado a AM con una alta selectividad, a pesar de esto es en si misma una materia prima ineficiente ya que dos de sus carbonos son desperdiciados como subproductos (CO y/o CO₂). Esta situación, sumada al rápido incremento del precio internacional del benceno y al reconocimiento de esta sustancia como material peligroso, hizo que se intensifique la búsqueda de tecnologías alternativas. Estos factores llevaron al desarrollo de un nuevo proceso de obtención de AM a partir de la oxidación de butano, que se realizó por primera vez en 1974, en la planta J.F. Queeny propiedad de Monsanto [1]. Los avances tecnológicos en el área de catalizadores, el incremento en las legislaciones respecto al uso del benceno y la continua política de reducción de costos aplicada por las empresas manufactureras, han llevado a una rápida adaptación/conversión de las plantas basadas en benceno a plantas basadas en butano. Es así que, a mediados de la década del '80 el 100% de la producción de AM en Estados Unidos ya era a partir de butano como materia prima. Con la construcción de nuevas plantas de producción de AM a partir de butano (CONDEA-Hunstman, Pantochim y Lonza) [2,3,4] Europa ha realizado ampliamente la

conversión de sus tecnologías basadas en el benceno a aquellas basadas en el butano. Esto confirma el crecimiento a nivel mundial de la producción de AM predominantemente por la vía butano-a-maleico. Actualmente se ofrecen tres licencias para la producción de AM mediante procesos de lecho fijo: Hunstman [5], Pantochim [6] y Scientific Design [7,8] y dos mediante lechos fluidizados: Alusiusse-Lummus [9,10] y BP Chemicals [11,12].

I.2.- Objetivos

Uno de los objetivos más importantes de este trabajo es el diseño de un nuevo sistema catalítico para la síntesis de GBL a partir de AM. Dentro de los sistemas catalíticos habituales (soportados, másicos, homogéneos, monolitos, etc.) se eligió trabajar con catalizadores metálicos soportados. Para cumplir con este objetivo, inicialmente se llevarán a cabo ensayos con catalizadores monometálicos de Cu, Ni, Co, Pt y Pd preparados por el método de impregnación a humedad incipiente, sobre diferentes soportes. La selección inicial de estos metales se realizó en base a la información obtenida de bibliografía y a la experiencia adquirida. Es sabido que los metales seleccionados tienen capacidad hidrogenante e hidrogenolítica. Estas propiedades dependen, entre otros factores, de las condiciones de reacción, del soporte utilizado, del tipo de metal y de la cantidad utilizada y de la presencia de otros metales que actúen como promotores o modificantes.

Entre los soportes a utilizar se tienen: sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) y zeolita H-Beta (H- β). Con el objetivo de determinar la actividad intrínseca de cada metal en la conversión de AM, se usará inicialmente la sílice como soporte. Es decir, aquel soporte que presente la menor influencia posible sobre el comportamiento propio del metal. A partir de los resultados logrados se seleccionará el

metal que resulte más activo y selectivo en la obtención de GBL. Una vez hecho esto, a continuación se estudiará la influencia del soporte sobre el comportamiento hidrogenante e hidrogenolítico del metal elegido. Para ello se llevarán a cabo experimentos adicionales con catalizadores de dicho metal, soportado ahora sobre Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y H- β . Las diferentes propiedades fisicoquímicas y texturales de estos óxidos pueden afectar de manera distinta: la estructura electrónica externa del metal, la dispersión metálica sobre el soporte, los tipos de planos cristalográficos expuestos en la superficie metálica, etc. En definitiva, todo lo mencionado anteriormente influye sobre la actividad intrínseca del metal en la reacción de interés y es uno de los aspectos a explorar y verificar.

Por último, se estudiará el comportamiento catalítico del metal y del soporte seleccionados anteriormente, luego del agregado de un segundo metal a la formulación catalítica. Especialmente, se analizará la formación de compuestos bimetálicos soportados como por ejemplo: Ni-Cu, Ni-Co y Cu-Co y su comportamiento en actividad catalítica.

En síntesis, en este trabajo se va a investigar: 1) naturaleza del metal activo; 2) influencia del soporte y 3) formación de compuestos bimetálicos, todo ello en el marco de la reacción de hidrogenación-hidrogenólisis de AM a GBL en fase gas. En este aspecto es importante remarcar que, de acuerdo con la revisión bibliográfica realizada, la gran mayoría de los catalizadores empleados en la hidrogenación de AM están basados en cobre y preparados por el método de co-precipitación generalmente con zinc, aluminio y/o cromo. Actualmente no existe prácticamente información bibliográfica relacionada con el comportamiento del Ni o el Co en esta reacción.

En la mayoría de los trabajos el AM, que es un material sólido en condiciones

ambiente, es disuelto en un solvente, que a su vez es uno de los productos de interés (por ejemplo GBL), mientras que en otros el AM es esterificado, generalmente con metanol, para luego ser alimentado al reactor. En cambio, en ésta tesis se trabajó con AM puro vaporizado e incorporado directamente a la corriente de hidrógeno de entrada al reactor catalítico. Se prefirió trabajar de esta manera para investigar la influencia que tiene el catalizador sobre la reactividad de la molécula de AM. De esta manera se evita que otro reactivo, producto o solvente pueda llegar a interferir o modificar el comportamiento del catalizador, o incluso de la misma molécula de AM. De aquí que la opción de alimentar el reactor con el diéster respectivo también quede descartada, ya que en estos, en realidad se estudia la reactividad del éster y no del AM.

También se evaluará la influencia de las condiciones de operación sobre la conversión de reactivo y distribución de productos. Particularmente se analizará el efecto de la temperatura de reacción, presión de H₂, relación de reactivo/catalizador, entre otras, considerados estos de mayor relevancia. Se espera que la información obtenida en esta pueda ser utilizada en la determinación de posibles mecanismos de reacción y un posible modelado cinético del sistema.

Finalmente, se espera que el conocimiento adquirido como resultado de la investigación, tenga una alta probabilidad de ser aplicado a un proceso de producción específico. Esto hace que el tema sea mas atractivo, sobretodo teniendo en cuenta que se trata de una tesis para obtener el grado de Dr. en Ingeniería Química. Una vez alcanzados los objetivos generales y específicos, se presentan las ideas desarrolladas y los resultados originales alcanzados. Del estudio de las propiedades y comportamiento de los materiales catalíticos elegidos, se espera poder establecer las bases científicas que permitan explicar las observaciones experimentales hechas en este trabajo.

I.3.- Análisis de mercado.

I.3.1.- Mercado de importación de GBL.

Actualmente no existe producción local de γ -butirolactona (GBL), tetrahidrofurano (THF) y/o 1,4-butanodiol (BDO), productos principales de la hidrogenación de AM. Sin embargo, si existe un mercado de consumo de GBL y THF que en términos relativos no es menor. En la Figura I.2 se presenta la erogación anual en millones de US\$ en concepto de importación de GBL y THF para consumo interno de la Argentina [13]. Por ejemplo, en el año 2007 se importaron 550 Ton de GBL por un total de casi 1,6 millones de US\$ y 91 Ton de THF por un valor de 0,4 millones de US\$. Es decir, durante ese año se importaron GBL y THF por un total de 2 millones de US\$. En el año 2008 la cantidad de GBL importada disminuyó levemente, bajó a 1,3 millones de US\$, mientras que la de THF se mantuvo en el mismo nivel 0,4 millones de US\$. Esta disminución de la importación de GBL observada durante el año 2008 coincide con la situación de deflación observada en el mercado local e internacional. No obstante, al analizar la proyección desde el 2004, se aprecia que la misma fue aumentando a lo largo del período 2000-2007. La evolución de la importación de THF resultó más fluctuante, pero en términos generales también aumentó a lo largo del mismo período de años. Sin embargo, se debe notar que, en términos de erogación de dinero, el impacto de la importación de THF es menor, en los últimos dos años analizados representó la cuarta parte de la importación de GBL.

Considerando que existe un mercado local de consumo de GBL y THF que implicó en el año 2007 y 2008 una salida del país de casi 2 millones de US\$ anuales (alrededor de 7,8 millones de pesos), es razonable pensar un esquema de sustitución de

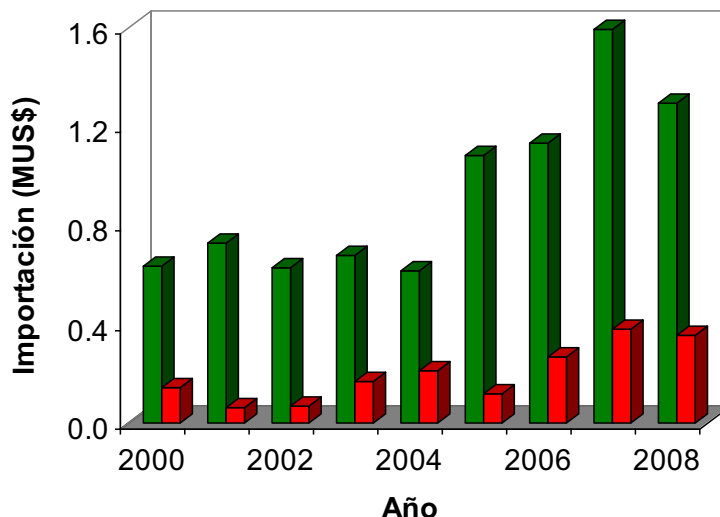


Figura I.2.- Importación de ■ GBL y ■ THF para consumo local expresada en millones de dólares (MUS\$), periodo 2000-2008. Fuente: scavage.com.

importaciones. Es más, cuando se piensa que la Argentina produce localmente AM, que es la materia prima adecuada para obtener GBL y THF, se abre un panorama interesante.

I.3.2.- Estructura del mercado Argentino de producción de AM.

Actualmente, el proceso más apropiado de obtención de AM es a partir de la oxidación del butano obtenido de la industria petroquímica (proceso desarrollado por Scientific Design). Monsanto fue la empresa que utilizó por primera vez este proceso en el año 1974 (en la planta J.F. Queeny) y a mediados de la década del '80, el 100% de la producción de AM en Estados Unidos era mediante este proceso.

En la Argentina existe una sola planta de producción de AM ubicada en Ensenada provincia de Bs. As. La misma pertenece a Repsol-YPF y utilizan el proceso denominado “*Scientific Design*”. El butano utilizado como materia prima es también, a su vez, producido por Repsol-YPF [14]. Consultando la información disponible en las publicaciones del Instituto Petroquímico Argentino (IPA) [15] y la Guía de la Industria

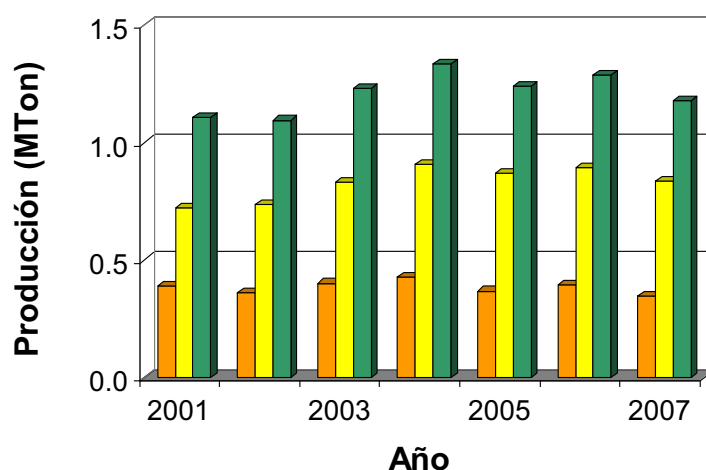


Figura I.3.- Producción anual de butano en Argentina, período 2001-2007. ■ Subtotal a partir de refinerías y plantas petroquímicas; ■ Subtotal a partir de GN; ■ Total de Argentina. Los datos consignados no incluyen el butano en LPG. Fuente: IPA.

Química y Petroquímica [16], se advierte que en Argentina la producción de butano en el período 2001-2007 ha ido incrementándose. En la Figura I.3 se presenta la producción local de butano para este período. Se aprecia que el mencionado incremento se debió principalmente al incremento de la fracción de butano proveniente del Gas Natural (GN). En cambio, el butano obtenido en refinería o plantas petroquímicas mantuvo su producción prácticamente constante. Esto tiene que ver con un desarrollo del área de extracción y purificación de GN evidenciado en los últimos años. La proyección de esta situación permite prever que la materia prima para producir AM no se verá disminuida, por lo tanto se tendría garantizado el abastecimiento de AM.

En la Figura I.4 se presenta la balanza comercial de la producción local de AM (Repsol-YPF) durante el período 2001-2007. Al analizar la evolución se ve que la misma fue creciendo y que este aumento se reflejó principalmente en un incremento de la exportación del mismo. Por otro lado, la importación de este producto durante el mismo período ha sido prácticamente nula, por lo que el consumo aparente (diferencia

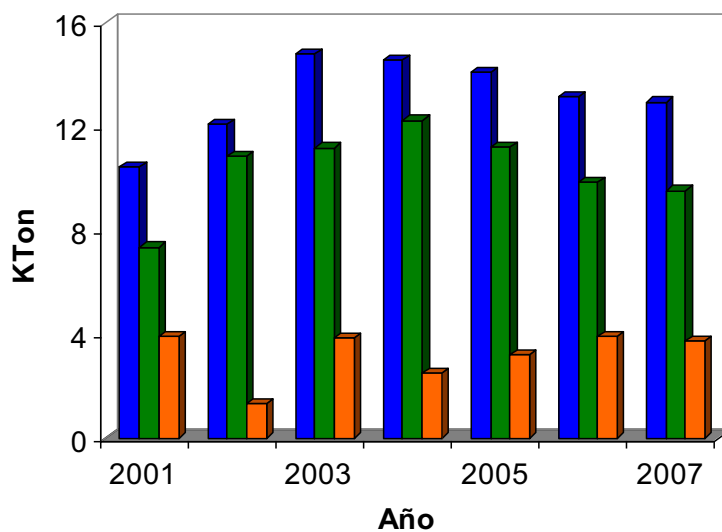


Figura I.4.- Balanza comercial por año del AM producido localmente, período 2001 - 2007.
 ■ Producción; ■ Exportación; ■ Consumo aparente. Fuente IPA.

entre importación y exportación) se mantuvo relativamente constante, alrededor de 4000 Ton/año (Figura I.4). En base a esta situación resulta razonable plantear que parte del AM que se exporta podría ser utilizado para obtener productos de mayor valor agregado. Es decir, aumentar el consumo interno de AM mediante el desarrollo de un proceso que valore este producto obtenido localmente.

La distribución en el mercado local del consumo aparente de AM del año 2007 (4000 Ton/año) es presentada en la Figura I.5. Esta distribución es variada, utilizándose mayormente para la fabricación de resinas poliéster (58%) y maleicas (10%), como aditivo en la industria del papel (12%) y de los lubricantes (17%) y en menor porcentaje para otros usos. Esta distribución no tiene en cuenta el AM que se exporta y que es la mayor parte, 9500 Ton en el mismo año.

En la Figura I. 6 se compara la evolución, a lo largo del período 2000-2007, de los precios FOB (“Free-On-Board”) del AM producido localmente y de la GBL y THF importados. Se observa como los precios FOB de la GBL y el THF son claramente

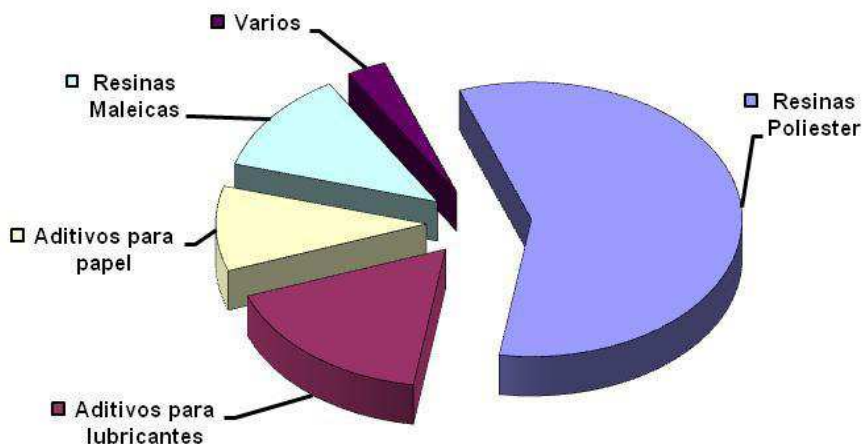


Figura I.5.- Estructura del mercado Argentino de consumo de AM, año 2007. Productor REPSOL-YPF, Ensenada-Bs As, Fuente: IPA.

superiores a los del AM, lo cual es lógico, ya que estos productos son obtenidos industrialmente a partir de materias primas más baratas. Como consecuencia de esto se logra la valorización de esta materia prima (AM) y más importante, desde un punto de vista económico, conviene producir GBL y/o THF a partir de AM. Además, desde el año 2000 al 2007 los precios FOB de la GBL y el THF han ido creciendo de manera más sostenida que para el AM. Esto es una ventaja, y no menor, a la hora de comparar la conveniencia de producir GBL o THF, más aún si son productos para exportación.

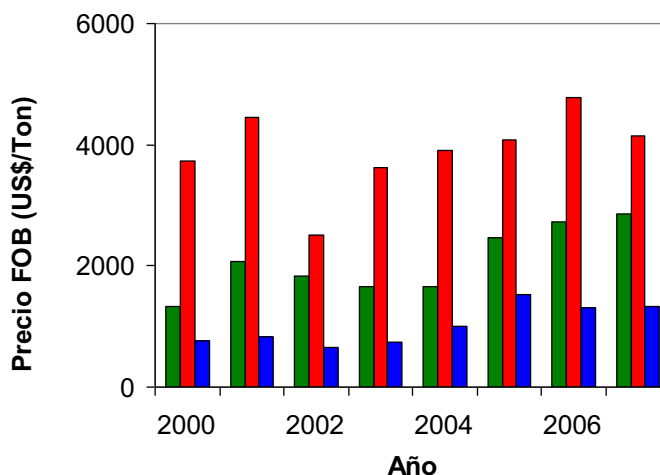


Figura I. 6.- Comparación de los precios FOB de importación de GBL, THF y AM durante el período 2000-2007. Fuente: scavage.com.

Resumiendo, este breve análisis de mercado pretende justificar, desde el aspecto económico, el hecho de estudiar la valorización de una sustancia producida localmente, AM en este caso. Además, de esta manera se incentivaría el desarrollo de la industria nacional. Entonces, la idea se hace mas evidente, realmente conviene tomar este AM que es exportado en su mayoría y transformarlo en GBL y/o THF. Es decir, se justifica desarrollar un proceso de transformación de AM en un producto de mayor valor agregado como la GBL o el THF, que además no se producen en la Argentina y se importan en su totalidad.

I.4.- Procesos industriales de obtención de GBL.

En la actualidad existen diversos procesos de obtención de GBL y/o THF a nivel industrial, los más importantes son: deshidrogenación de BDO, hidrogenación de ésteres maleicos e hidrogenación directa de anhídrido maleico. Suele incluirse la acetoxilación de butadieno como vía de síntesis de GBL, pero en realidad lo que se obtiene por este proceso son BDO y THF que posteriormente pueden ser convertidos en GBL. A continuación se describen someramente cada uno de estos procesos.

I.4.1.- Deshidrogenación de 1,4-Butanodiol (BDO)

Este proceso es ampliamente conocido como el Proceso Reppe, desarrollado en la década 1930-1940 por la BASF [17] y que se lleva a cabo a presión atmosférica. La deshidrogenación en fase gas de BDO es una reacción endotérmica. En este proceso, se obtiene inicialmente butinodiol a partir de la reacción entre acetileno (ACE) y formaldehído (FOR). El butinodiol obtenido es posteriormente hidrogenado a BDO que luego es convertido, por deshidrogenación en fase gas, a GBL sobre un catalizador de Cu a temperaturas entre 180-240 °C. En la Figura I.7 se observan las etapas de reacción.

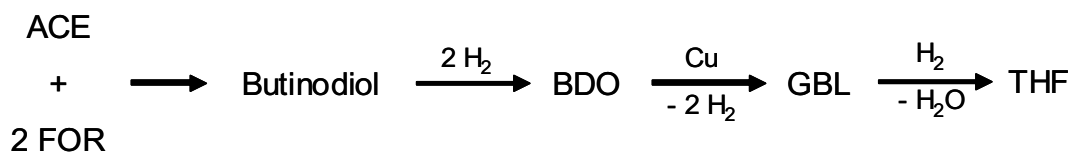


Figura I.7.- Obtención de GBL por deshidrogenación de BDO, proceso Reppe.

De acuerdo a la severidad de las condiciones utilizadas se puede llegar a obtener THF. La separación de productos se hace por destilación, obteniéndose principalmente BDO, GBL, THF y/o ácido butírico. Una de las desventajas de este proceso es el uso de materiales peligrosos como el acetileno, razón por la cual este proceso está dejándose de lado por otros más seguros.

I.4.2- Hidrogenación de ésteres maleicos

Constituye un nuevo proceso para producir BDO y THF, a partir de anhídrido maleico (AM) vía dimetilmaleato (DMM). Este proceso, desarrollado por Kvaerner Process Technology (KPT) [18], es también llamado proceso Davy-McKee y sus etapas principales se muestran en la Figura I.8.

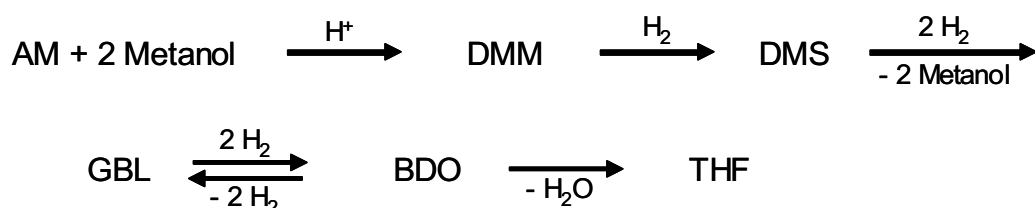


Figura I.8.- Obtención de GBL por hidrogenación de ésteres maleicos, proceso Davy-McKee.

En una primera etapa se obtiene el DMM a partir de la esterificación del AM con metanol utilizando como catalizador un ácido prótico fuerte. En la etapa siguiente se hidrogena el DMM sobre un catalizador de Cu a una presión entre 20-80 bar y a una temperatura entre 150-250 °C para dar el intermediario de reacción dimetilsuccinato

(DMS). A continuación, y por sucesivas reacciones de hidrogenación-hidrogenólisis se obtienen GBL, BDO y THF. La cantidad de GBL obtenida depende de la temperatura y presión utilizadas en la etapa de hidrogenación que influyen sobre el equilibrio existente entre BDO y GBL. En las condiciones previamente citadas la cantidad de GBL puede variar entre 5 y 50%.

Entre los inconvenientes que presenta este proceso está el de utilizar ácidos fuertes como catalizadores homogéneos, los cuales causan corrosión del equipamiento utilizado y son muy poco amigables con el medio ambiente. Además, este proceso presenta la dificultad adicional de requerir etapas de separación y reciclado del metanol utilizado para esterificar el AM.

I.4.3.- Acetoxilación de butadieno.

La empresa Mitsubishi-Kasei Corporation de Japón produce BDO y THF en forma paralela a partir del butadieno [19,20]. La Figura I.9 mostrada a continuación resume y muestra las etapas involucradas. La primera reacción consiste en la oxidación del butadieno para dar 1,4-diacetoxi-2-buteno, la misma se lleva a cabo a una presión de 30 bar y a una temperatura de 80 °C sobre un catalizador de Pd-Te en presencia de ácido acético y una mezcla de O₂-N₂. En la etapa siguiente, este intermediario formado se

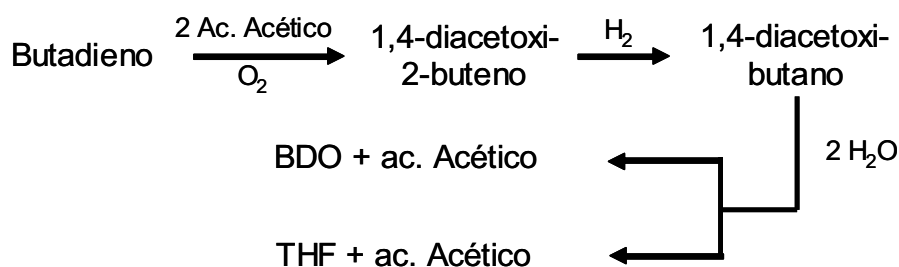


Figura I.9.-Obtención de BDO y THF por acetoxilación de butadiene, proceso desarrollado por la Mitsubishi.

hidrogena a 1,4-diacetoxibutano [21] que finalmente se hidroliza para dar BDO y/o THF y regenerar el ácido acético.

Como se puede apreciar la GBL no es uno de los productos principales de la reacción, sino que la misma se puede obtener, en un proceso diferente, a partir del BDO producido. Es decir, este método implica un aumento en el número de etapas necesarias mediante un proceso adicional, y con ello el costo global de todo el proceso.

I.4.4.- Hidrogenación de AM

En el proceso de Mitsubishi Petrochemical [22,23,24], la obtención de GBL por hidrogenación de anhídrido maleico se hace alimentando el AM fundido en una corriente de hidrógeno precalentado. A continuación, se pasa sobre un catalizador de Ni a una presión entre 60-120 bar y una temperatura entre 160-280 °C. En una primera etapa, ver Figura I.10, el AM se convierte en anhídrido succínico (AS) por hidrogenación del enlace C=C, que luego por hidrogenólisis del mismo da GBL. Dependiendo de las condiciones de reacción, la GBL formada, por reacciones adicionales de hidrogenólisis, puede pasar a BDO y THF. Subproductos de reacción tales como propanol, butanol, ácido propiónico y/o ácido butírico son separados de la GBL por destilación.

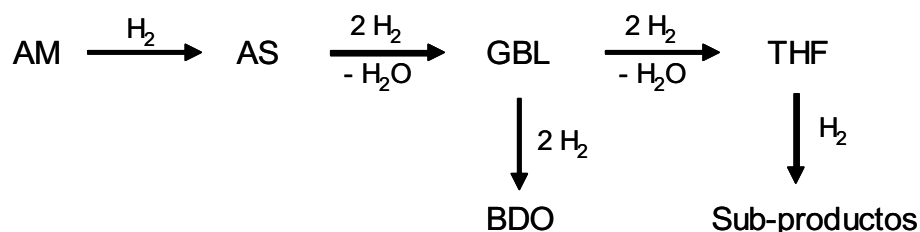


Figura I.10.-Obtención de GBL por hidrogenación de AM, proceso desarrollado por Mitsubishi Petrochemical.

De entre todos los procesos mencionados: deshidrogenación de BDO, hidrogenación de DMM, acetoxilación de butadieno e hidrogenación de AM, y en base a lo expuesto, la ruta más directa y que presenta menos problemas operativos para sintetizar la GBL es la última: hidrogenación de anhídrido maleico. Sin embargo, actualmente la principal desventaja de este proceso a nivel industrial es que se requieren altas presiones de trabajo.

I.5.- Análisis bibliográfico.

Existen numerosos trabajos de investigación en los que se propone llevar a cabo la hidrogenación de AM a medianas/bajas presiones. Por ejemplo, en algunas patentes [25,26] se han desarrollado catalizadores a base de Cu, Cr, Zn y Al para la obtención de GBL pero en éstas no se obtienen resultados satisfactorios en términos de productividad, formación de subproductos y durabilidad de catalizadores. Más aún, los catalizadores que contienen Cr no son recomendables por el impacto negativo que produce el Cr en el medio ambiente debido a la toxicidad de sus compuestos. En otra patente [27] se describe un proceso para la producción de GBL a partir de la hidrogenación de anhídrido maleico utilizando catalizadores de Cu-Zn-Al a temperaturas del orden o superiores a 500 °C. Estas temperaturas pueden resultar excesivamente altas en términos de diseño y operación de planta.

En otra patente [28] se describe un proceso para producir GBL utilizando como materia prima el anhídrido maleico o anhídrido succínico sobre un catalizador de óxidos de Cu y Zn. El proceso descrito, se lleva a cabo en fase vapor, ya que si bien la hidrogenación en fase líquida también es factible nunca ha alcanzado gran importancia a nivel industrial. El proceso en fase vapor ha sido estudiado en escala de laboratorio y en escala piloto. Los resultados obtenidos en escala de laboratorio trabajando a presión

atmosférica y a una temperatura de 250 °C dieron un rendimiento superior al 95% de GBL, que se mantuvo al cabo de más de 10 días de trabajo.

En las patentes mencionadas, los catalizadores utilizados tienen cargas metálicas elevadas (mayor al 60%) y los resultados presentados son para altas relaciones molares H₂/AM (mayores que 100)

a).- Entre los avances realizados en la obtención de GBL a partir de AM tenemos los trabajos de Castiglioni y col. [29,30,31]. En uno de estos trabajos se utilizan catalizadores tipo espinela de cromita de Cu preparados por co-precipitación y promovidas o mejoradas con otro metal como Zn, Cd o Mg. El sistema es estudiado en fase gas a presión atmosférica, en el rango de temperaturas de 212-275 °C y una relación H₂/(AM+GBL) entre 150-180. En estos estudios la alimentación de reactivo se hace mediante una solución de AM en GBL, es decir, se alimenta el reactivo (AM) empleando el producto de interés (GBL) como solvente. La idea general del trabajo es analizar que influencia tiene reemplazar parcialmente el Cu²⁺ de la estructura de la espinela con otro metal divalente (Zn²⁺, Cd²⁺, Mg²⁺) con el objetivo de mejorar el rendimiento y la selectividad hacia GBL. En las condiciones utilizadas en estos trabajos la conversión de AM fue en todos los casos del 100%, salvo para el catalizador de Cu/Cd/Cr. El reemplazo parcial del Cu²⁺ presente en la fase espinela por Zn²⁺ mejora el rendimiento a GBL. En cambio cuando el metal que se incorpora es Mg²⁺ disminuyen las reacciones de hidrogenólisis. Por otra parte, la incorporación de Cd²⁺ a la red provoca la desactivación del catalizador [29].

En otro trabajo, los mismos autores emplean espinelas en las que sustituyen el Cr por Al, lo que hace que estos catalizadores sean mas atractivos desde un punto de vista ecológico ya que existe una tendencia mundial a disminuir el uso de todo material

que contenga Cr, especialmente Cr^{6+} reconocido contaminante y cancerígeno. Los precursores hidratados son sólidos de Cu-Zn-Al con estructura tipo hidrotalcitas, que por descomposición térmica o calcinación dan óxidos mixtos con estructura tipo espinela no-estequiométricas de baja cristalinidad.

Los experimentos de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, temperatura en el rango 212-275 °C, alimentación líquida de AM disuelto en GBL y una relación de $\text{H}_2/(\text{AM}+\text{GBL})$ de 175. Los subproductos obtenidos en estas condiciones fueron: n-butanol, ácido butírico, etanol, propanol, metanol e hidrocarburos livianos. Con los catalizadores de Cu-Zn-Al de composición adecuada se alcanzó la conversión completa del AM y altos rendimientos en GBL con baja formación de productos livianos, consecuencia de las reacciones de craqueo, y baja formación de coque o depósitos carbonosos [30].

En otra publicación, Castiglioni y col. [31] analizan el efecto que tiene la presión mecánica empleada para obtener los pellets catalíticos, sobre el comportamiento de los catalizadores de Cu-Zn-Al con estructura tipo espinela no estequiométrica. Los autores concluyen que los catalizadores que tienen Al presentan un fenómeno de adsorción mas fuerte y menor resistencia mecánica que aquellos que son preparados a partir del Cr. También arriban a la conclusión que el Zn^{2+} cumple un rol importante en la hidrogenólisis del AS a GBL y/o THF. Los espectros de DRX muestran fases segregadas de CuO y ZnO por fuera de la estructura de la espinela en función del contenido de metal.

Otros catalizadores a base de cobre utilizados para obtener GBL fueron una espinela no-estequiométrica de Cu-Zn-Mg-Cr (40:5:5:50) preparada por los mismos autores y un catalizador comercial de Cu-Mn-Ba-Cr (44:8:1:47) [32]. Ambos

catalizadores fueron evaluados llevando a cabo la reacción en un reactor de lecho fijo en fase gas, operado a presión atmosférica, a tres diferentes temperaturas de reacción: 212 °C, 245 °C y 275 °C y alimentando el reactivo en una corriente con exceso de H₂, siempre en fase gas. Se utilizaron diferentes tipos de alimentación en los experimentos de actividad catalítica: AM y AS puros y disueltos en GBL, los ésteres metílicos respectivos DMM y DMS, y algunos de los productos de reacción tales como GBL, THF, ácido butírico, butanol y ácido propiónico. En los experimentos con AM y AS disueltos en GBL se observó que ambos catalizadores son más activos en la hidrogenación del AM que en la hidrogenólisis del AS. En cambio, cuando se alimentaron los anhídridos fundidos, sin usar GBL como solvente, no se observó esta diferencia de actividad. Estos resultados fueron explicados por los autores, en base a un incremento de la adsorción competitiva entre la GBL y el AS al encontrarse la GBL en mayor concentración cuando es utilizada como solvente.

En los experimentos llevados a cabo alimentando los ésteres metílicos, DMM y DMS, se observó que el catalizador Cu-Zn-Mg-Cr (40:5:5:50) presenta un máximo de rendimiento a GBL a 245 °C, observándose el mismo comportamiento cuando se alimenta THF. Por su parte, el catalizador comercial Cu-Mn-Ba-Cr (44:8:1:47) fue más activo en la hidrogenación del DMS que en la hidrogenación del DMM, comportamiento inverso al observado con los anhídridos maleico y succínico. En este caso, el rendimiento hacia GBL también pasa por un máximo a 245 °C mientras que el rendimiento hacia THF crece linealmente con la temperatura. Solamente a 275 °C se observó la formación de ácido butírico cuando se alimentaron los ésteres.

Cuando se empleó la GBL como reactivo se observó la formación de THF y de productos de hidrogenólisis como ácido butírico y butanol. En cambio, cuando la

alimentación consistió en THF puro los niveles de conversión de ambos catalizadores fueron muy bajos y principalmente hacia la formación de etanol. Esto sugiere a los autores que el THF es muy estable, al menos en las condiciones de trabajo estudiadas.

En las experiencias con ácido butírico y ácido propiónico se observaron altos niveles de conversión con los dos catalizadores y la formación, principalmente, de butanol y butanal, cuando se parte del ácido butírico, y propanol y propanal, cuando se parte del ácido propiónico. A partir de estos resultados los autores postularon que el aldehído correspondiente es un intermediario importante en el mecanismo de reacción.

b).- Schlander y Turek [33] utilizaron catalizadores de Cu/ZnO con cargas de Cu entre 10% y 20%. Estos catalizadores se prepararon por el método de coprecipitación y fueron caracterizados por porosimetría de Hg, fisisorción de N₂ a -196 °C y adsorción disociativa de N₂O para determinar la superficie de Cu expuesto. La reacción fue estudiada a temperaturas entre 200-240 °C y presiones en el rango 2-35 bar. Los reactivos utilizados fueron DMM y GBL que se alimentaron en forma líquida y que fueron vaporizados en una corriente de hidrógeno de manera que la relación H₂/reactivo resultó igual a 25. Las condiciones de estado estacionario se alcanzaron después de al menos 5 horas de contacto del catalizador con los reactivos. Los autores no dan una explicación de si este fenómeno es efectivamente un estado transiente o es debido a una desactivación del catalizador. De hecho, todas las conclusiones que realizan corresponden al catalizador operando en estas condiciones de estado estacionario, no se informa respecto a la actividad inicial de los mismos.

A una presión total menor a 2 bar la carga de Cu no tuvo influencia sobre la actividad catalítica. En cambio, para presiones mayores a 2 bar se observó un máximo de actividad cuando las cargas metálicas estuvieron entre 10-20%. La mayor

selectividad hacia GBL se logró con el catalizador Cu(15%)/ZnO a 240 °C y 10 bar. En estas condiciones también se observó la producción de pequeñas cantidades de THF y butanol. A 240 °C y 15 bar y con el catalizador Cu (15%)/ZnO, se alcanzó la conversión total del DMS, obteniéndose principalmente GBL, metanol y BDO. También se detectaron trazas de butanol. A presiones mayores a 25 bar, aumentó el rendimiento y la selectividad a BDO y se observó la formación de polímeros, probablemente consecuencia de la polimerización del BDO y a la transesterificación del DMM. Los autores concluyen que la actividad catalítica depende fuertemente de la superficie metálica expuesta de Cu y del contenido de ZnO.

c).- Ohlinger y col. [34] emplearon catalizadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ preparados por co-precipitación para estudiar la hidrogenación del DMM. Estos catalizadores fueron caracterizados por DRX, fisisorción de N₂ a -196 °C y adsorción disociativa de N₂O para determinar la superficie de Cu expuesto. Los ensayos de actividad catalítica se llevaron a cabo en fase gas en un reactor tubular de lecho fijo a presiones entre 10-50 bar y temperaturas entre 180-240 °C. Preliminarmente, se realizó un estudio termodinámico para establecer las condiciones de concentración, temperatura y presión que eviten la condensación de los reactivos y productos. A partir de este estudio se hizo una corrección por efecto de capilaridad en los poros del catalizador con el objetivo de determinar las condiciones límites de temperatura y presión de vapor que garanticen que no va a ocurrir la condensación de los productos y/o reactivos. Este estudio es de importancia cuando se trabaja a elevadas concentraciones de reactivo (elevada presión de vapor) y/o altas presiones, ya que la condensación de los reactivos y productos trae aparejado problemas de taponamiento de las líneas y con ello errores en la cuantificación analítica de los mismos.

En las condiciones empleadas se observó la conversión completa del DMM a DMS, el cual posteriormente es transformado en GBL. Como la conversión del reactivo es completa, utilizaron los datos de conversión del DMS para calcular las selectividades y determinar una cinética. Además, se observó que el estado estacionario se alcanzó luego de un tiempo de contacto prolongado entre el catalizador y la corriente de reactivos y productos. Se verificó que los catalizadores usados mostraron una superficie de Cu metálico expuesto menor que los catalizadores frescos. Esta pérdida de superficie expuesta fue más importante cuando los catalizadores fueron calcinados a mayor temperatura. En consecuencia, la pérdida de actividad del catalizador se atribuyó a esta disminución de la superficie expuesta por sinterización de la fase metálica en la atmósfera reductora de reacción.

d).- En el trabajo de Steffen Meter Muller y col. [35] los autores estudian la conversión de DMM en THF sobre catalizadores de Cu/ZnO preparados por el método de co-precipitación. Los carbonatos obtenidos se mezclan con bohemita y agua para obtener una pasta que es extrudada y transformada en cilindros de 2 mm de diámetro y 5 mm de longitud. Estos cilindros son posteriormente calcinados para convertir la bohemita en Al_2O_3 y los carbonatos de los precursores hidratados en los óxidos de Cu y Zn correspondientes.

Las muestras preparadas y extrudadas de esta manera fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), intrusión de Hg para determinar porosidad y distribución de tamaño de poro (DTP) y por descomposición de N_2O para determinar el Cu metálico superficial. Los catalizadores sin extrudar, es decir el Cu/ZnO original presentó superficies expuestas de Cu metálico en el orden de los $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Luego que se mezcló con la bohemita, se extrudó y se calcinó este valor cayó hasta los $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Es

de esperar que esta caída de superficie conduzca a una pérdida de actividad del catalizador, lo que fue corroborado en las experiencias de actividad catalítica.

El reactor que se utilizó se comporta como un reactor integral que opera a una presión de 24,5 bar, temperatura en el rango 180-240 °C y el reactivo, DMM, es vaporizado en la corriente de H₂ para lograr una relación H₂/DMM = 250. Se probaron muestras con diferente relación Cu/ZnO y en todos los casos se determinó que la selectividad a THF aumentó con la conversión. La formación de BDO fue solo apreciable cuando la carga de Al₂O₃ es baja y la relación BDO/GBL llegó casi al equilibrio termodinámico. Los autores postulan que la formación de THF no está limitada termodinámicamente porque, si bien el equilibrio entre GBL y BDO existe, la acidez de la Al₂O₃ acelera la deshidratación del BDO hacia THF favoreciendo su formación.

e).- Otro tipo de catalizadores utilizados para la hidrogenación de AM son Cu y/o Pd preparados por precipitación-cristalización [36]. Para esto, primero se llevó a cabo la precipitación-cristalización de TiO₂ sobre γ -Al₂O₃ y a continuación la adsorción del Cu²⁺ y/o del Pd²⁺ sobre la misma. Para realizar esta adsorción se puso en contacto la TiO₂-Al₂O₃ obtenida anteriormente con una solución amoniacal de Cu y/o Pd. En este trabajo se analizó como influyó la relación Cu/Pd sobre la formación del producto buscado: ácido butírico.

En los ensayos de actividad catalítica se alimentó el reactor con una solución de AM al 20% en propanol, trabajando a presión atmosférica y una temperatura entre 200-280 °C. La evolución de GBL, ácido butírico, BDO, THF y butanol dependió de la relación Cu/Pd del catalizador y la temperatura de reacción. Para una relación atómica Pd/Cu de 3/100 se observó el efecto promotor del Pd hacia la formación de ácido

butírico, es decir, se aumentó el carácter hidrogenolítico del catalizador. Mientras que, para una relación Pd/Cu menor al valor mencionado anteriormente, el producto más importante observado fue la GBL.

f).- Un trabajo interesante es el de Yu-Lei Zhu y col. [37] porque estudia la posibilidad de acoplamiento entre dos reacciones complementarias para optimizar el uso de reactivos y energía, y así disminuir el número de etapas. En el mismo se propone una reacción de transferencia de hidrógeno entre el BDO, producto más hidrogenado, y el AM, producto menos hidrogenado, en vistas de optimizar la producción de GBL.

Se empleó un catalizador de Cu-Zn-Al preparado por el método de coprecipitación continua. El precursor hidratado fue calcinado a 450 °C durante 5 horas y luego llevado a un tamaño de partícula de 20-40 mesh. Este catalizador calcinado fue caracterizado solamente por fisisorción de N₂ a -196 °C y difracción de rayos X.

Las experiencias de actividad catalítica se llevaron a cabo en un microreactor de lecho fijo en el que se estudiaron las tres reacciones siguientes: 1) deshidrogenación de BDO, 2) hidrogenación de AM y 3) hidrogenación acoplada de AM+BDO. En los tres casos se investigó la influencia de la temperatura en el rango de 190-260 °C y la relación H₂/sustrato orgánico para valores superiores a 100. En todas las experiencias lograron niveles de conversión cercanos al 100% y selectividades a la formación de GBL por encima del 90%, particularmente cuando se alimentó la mezcla AM+BDO.

Aunque no se logró una mejora sustancial en la selectividad hacia GBL o una disminución notable en la temperatura de reacción, lo que implicaría un ahorro sustancial de energía, si se consiguió un óptimo aprovechamiento en el uso del hidrógeno. Además, se disminuyó la formación de compuestos de bajo peso molecular

tales como propanol y CO, provenientes de la hidrogenólisis del reactivo, que conducen a una caída en el rendimiento y la selectividad.

g).- Naoki Ichikawa y col. [38] utilizaron catalizadores basados en Cu para estudiar la conversión de BDO a THF, esta es una reacción de deshidrogenación cuyas etapas se pueden apreciar en la Figura I.11. En este trabajo se prepararon precursores de óxidos metálicos empleando el método de co-precipitación y por mezcla de CuO, ZnO, Al₂O₃ y ZrO₂ en diferentes proporciones. Solamente se determinó la superficie específica de las muestras preparadas por fisisorción de N₂ a -196 °C y la superficie de Cu metálico expuesto por adsorción disociativa de N₂O.

La reacción se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo a presión atmosférica y en el intervalo de temperaturas de 200-300 °C. El reactor se alimentó con BDO en una corriente gaseosa de He. Previo a la reacción el catalizador fue reducido durante 1 hora y a una temperatura de 300 °C en flujo de hidrógeno puro. Los productos detectados fueron solamente H₂, THF, GBL y 2HTHF (2-hidroxy-tetrahidrofurano), siendo este último un intermediario de reacción.

De acuerdo a la proporción relativa de los componentes catalíticos se observó un amplio espectro de conversiones, desde niveles de conversión del 25% hasta el 85% y selectividades hacia la formación de GBL de hasta 97%. Se observó que cuando la selectividad hacia GBL disminuyó, aumentó la selectividad hacia THF.

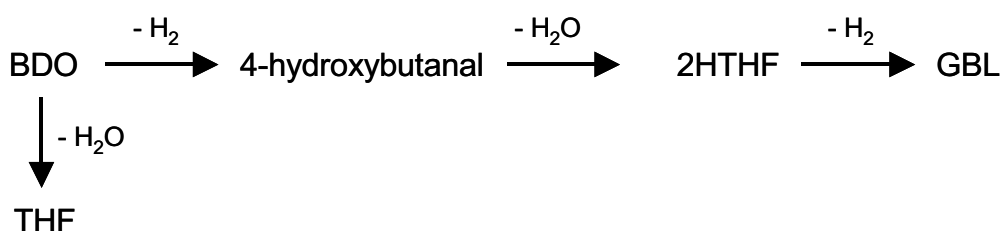


Figura I.11.- Deshidrogenación y ciclización de BDO para obtener THF.

De acuerdo a los autores, cuando está presente el Cu como elemento catalítico el catalizador principalmente deshidrogena y cicliza el BDO hacia la GBL. En cambio, cuando tenemos en los catalizadores la presencia de Zn-Al-Zr, la reacción más importante es la deshidratación y ciclización del BDO a THF. Se postula que el Cu metálico deshidrogena el BDO a 4-hidroxybutanal, intermediario de reacción inestable, que rápidamente es hemiacetilizado a 2HTHF. Luego, esta molécula es nuevamente deshidrogenada por el Cu metálico pero esta vez a GBL.

h).- T. Hass y col. [39] hicieron una revisión de los métodos de obtención de 1,3-propanodiol (PDO) y 1,4-butanodiol (BDO). Junto con el etilen-glicol (EG), estos dos compuestos son los más importantes en la producción de plásticos del tipo poliéster siendo este un mercado en permanente crecimiento. Si bien el BDO no es el producto principal de interés de la tesis, es parte del esquema de reacción y se considera importante conocer sus aplicaciones y usos. De este trabajo interesa la información referida a los cinco métodos de obtención de BDO que a continuación se detallan:

h.1).- A partir de formaldehído y acetileno: consiste en hacer burbujear acetileno a presión en una solución acuosa de formaldehído en presencia de un catalizador de $\text{CuO}(10-15\%)/\text{SiO}_2$ con un 3-6% de BiO. El proceso tradicional utiliza un reactor de lecho fijo mientras que la tecnología actual tiende a cambiar este tipo de reactor por uno de lecho fluidizado. Las condiciones típicas de reacción corresponden a temperaturas en el rango 70-100 °C, presión entre 1-6 bar y un pH de la solución entre 5-8. La reacción lleva a la formación de butinodiol que posteriormente es hidrogenado a BDO con un catalizador de Ni o Pd. Este proceso se está dejando de lado, por razones económicas y de seguridad ya que se tiende a evitar el uso de gases peligrosos como el acetileno.

h.2).- A partir de butano: primero se realiza la oxidación selectiva de butano a AM en un reactor de lecho fijo o fluidizado en presencia de un catalizador de óxido mixto de V-P (Vanadio-Fósforo) a una temperatura de 390-450 °C y 1-2 bar de presión. A continuación se hidrogena el AM por vía anhidra o en solución acuosa. La primera alternativa consiste en una esterificación del AM con metanol que luego es vaporizado e introducido en un reactor de lecho fijo cargado con catalizador de Cu-Cromita. La segunda alternativa, por vía acuosa, utiliza un metal como Pd/C más Ag o Re.

h.3).- Vía alcohol alílico: primero se realiza una isomerización de óxido de propileno a alcohol alílico sobre un catalizador de Li_3PO_4 y luego, este último, es hidroformilado a BDO usando un catalizador de Rh.

h.4).- Vía epoxidación de butadieno: es la más reciente ruta de síntesis del BDO, desarrollada por Eastman Chemical Company. La epoxidación se lleva a cabo sobre un catalizador de Ag, luego sigue una hidratación del epóxido empleando ácido hidriódico o ioduros orgánicos solubles como catalizadores. Por último se realiza una hidrogenación en presencia de un metal precioso para obtener finalmente el BDO.

I.6.- Resumen.

En base al análisis bibliográfico realizado hasta el momento, se puede concluir que existen varios aspectos poco explorados en relación a la síntesis de GBL a partir de AM. En general son pocos los trabajos en los que el reactivo de partida es el AM y la amplia mayoría de estos trabajos utilizan catalizadores basados en cobre, en algunos casos modificado con otro metal como: Zn, Al, Cd, Pd por nombrar los más importantes. Es de destacar que ninguno de los trabajos citados utiliza o menciona al níquel o al cobalto como metales posibles en la preparación de catalizadores activos en la hidrogenación de AM. Por otra parte, en los trabajos en que se utiliza AM como

reactivo, el mismo generalmente se alimenta disuelto en un solvente, por ejemplo GBL, que es precisamente el producto buscado. En otros casos, el AM se hace reaccionar con un alcohol como el metanol para convertirlo en diéster correspondiente, el cual es luego utilizado como el verdadero reactivo. Son muy pocos los trabajos en los que la reacción se lleva a cabo alimentando directamente el AM sin el uso de solventes o derivatizaciones del mismo.

Precisamente estas circunstancias permitieron plantear uno de los objetivos de esta tesis, tal cual fue presentado en la Página. 5 de este Capítulo. Globalmente, el objetivo más importante consiste en estudiar y desarrollar un nuevo sistema catalítico que permita optimizar el proceso de conversión de AM a GBL alimentando el reactivo puro, sin utilizar solventes o reacciones previa de derivatización.

Referencias del Capítulo I.

-
- [1] T.R. Felthouse, J.C. Burnett, B. Horrell, M.J. Mummey, Y-J. Kuo, Huntsman Pet. Corp. Kirk online (2001).
- [2] Chem. Week 159(22) 37 (1997).
- [3] Eur. Chem. News. 60 (1599) 24 (1993)
- [4] M. Malow, Environ. Prog. 4 (1985) 151.
- [5] Hydrocarbon Process. 70(3) 164 (1991);
- [6] Chem. Mark. Rep. 254(1) 3 (1998).
- [7] Scientific Design, WO 14359 (2001).
- [8] M. Malow, Hydrocarbon Process. 74(3) (1995) 126.
- [9] G. Stefani y co-autores, New Developments in Selective Oxidation, Studies in Surface Science and Catalysis 55 (1990) 537-550, Centi y Trifiro Eds. (Elsevier).
- [10] Hydrocarbon Process 78(3) (1999) 118.
- [11] J. Haggin, Chem. Eng. News 69(44) (1991) 34.
- [12] Du Pont, EP 18926 (1986), EP 147219 (1989), US 4442226 (1982).
- [13] Página web: <http://www.scavage.com/>.
- [14] Página web: <http://www.ciqyp.org.ar>
- [15] Instituto Petroquímico Argentino, Inf. Est. Ind. Petr. Qca. Arg., 25ª Ed (2005).
- [16] Guía de la Ind. Qca. y Petr. 10ª Ed. (2004).
- [17] S. Oka, Bull. Chem. Soc. Jpn (1962) 986-989.
- [18] M.W.M. Tuck, M.A. Wood, C. Rathmell, P.H. Eastland, AIChE Spring International Meeting, 1994.
- [19] T. Onoda, A. Yamura, A. Ohno, J. Haji, J. Toriya, M. Sata, N. Ishizaki, Mitsubishi Chem. Ind. Ltd. US 3922300 (1975).
- [20] T. Onoda et al, AIChE Summer National Meeting, 1975.
- [21] J. Toriya, K. Shiraga, Mitsubishi Chem. Ind. Ltd. US 4010197 (1977).
- [22] T. Asano, J. Kanetaka, Mitsubishi Petrochemical, DE-OS 1593073 (1966); DE-OS 1901870 (1969).
- [23] J. Kanetaka, T. Asano, S. Masamune, Ind. Eng. Chem. 62 (1970) 24.
- [24] Mitsubishi Chem. GB 1230276 (1974). GB 1344557 (1974).
- [25] Dunlop, US 3065243 (1962).
- [26] Miya, US 3580930 (1971).

- [27] WO 91/16132, WO.
- [28] G.L. Castiglioni, C. Fumagalli, Lonza S.p.A., Milan (IT), US 6297389 (2001).
- [29] G.L. Castiglioni, C. Fumagalli, R. Lancia, M. Messori, A. Vaccari, *Chem. and Ind.* 15 (1993) 510-511.
- [30] G.L. Castiglioni, M. Ferrari, A. Guercio, A. Vaccari, R. Lancia, C. Fumagalli, *Catal. Today* 27 (1996) 181-186.
- [31] G.L. Castiglioni, A. Guercio, A. Vaccari, *J. Por. Mat.* 2 (1995) 79-84.
- [32] M. Messori, A. Vaccari, *J. Catal.* 150 (1994) 177-185.
- [33] J.H. Schlander, T. Turek, *Ind. Eng. Chem Res* 38 (1999) 1264-1270.
- [34] C. Ohlinger, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 1453-1461.
- [35] S.P. Muller, M. Kucher, C. Ohlinger, B. Kraushaar-Czarnetzki, *J. Catal.* 218 (2003) 419-426.
- [36] W. Lu, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, Y. Wang, *Cat. Comm.* 4 (2003) 177-181.
- [37] Y. Zhu, J. Yang, G. Dong, H. Zheng, H. Zhang, H. Xiang, Y. Li, *App. Catal. B* 57 (2005) 183-190.
- [38] N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, K. Inui, *J. Mol. Catal. A* 212 (2004) 197-203.
- [39] T. Hass, B. Jaeger, R. Weber, S.F. Mitchell, C.F. King, *App. Cat. A: General* 280 (2005) 83-88.

CAPITULO II

Experimental.

II.1.- Drogas y reactivos.

II.1.1.- Gases utilizados.

Hidrógeno – H₂ (marca AGA, grado 4.5)

Nitrógeno – N₂ (marca AGA, grado 4.8)

Aire (marca AGA, grado industrial)

Helio - He (marca AGA, grado 5.0)

Argón - Ar (marca AGA, grado 5.0)

Mezcla H₂/Argón al 5% en vol. de H₂ (marca AGA)

Mezcla O₂/N₂ al 2% en vol. de O₂ (marca AGA)

Mezcla NH₃/He al 1% en vol. de NH₃ (marca AGA)

II.1.2.- Precursores metálicos.

Níquel como nitrato de níquel hexahidrato, Ni(NO₃)₂·6H₂O. Marca Anedra, reactivo analítico pureza 98%.

Cobre como nitrato de cobre (II) trihidrato, Cu(NO₃)₂·3H₂O. Marca Anedra-Merck, reactivo pro-análisis pureza 99.5%.

Cobalto como nitrato de cobalto (II) hexahidrato, Co(NO₃)₂·6H₂O. Marca Merck, reactivo pro-análisis pureza 98%.

Platino como nitrato de tetraminplatino, [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂, Marca Aldrich, reactivo pro-análisis pureza 98%.

Paladio como cloruro de paladio, PdCl₂. Marca Aldrich, reactivo pro-análisis pureza 98%.

II.1.3.- Reactivos.

Anhídrido maleico (AM). Marca Aldrich, briquetas pureza 99%.

Anhídrido succínico (AS). Marca Aldrich, pureza +99%.

γ -butirolactona (GBL). Marca Aldrich, pureza +99%.

Tetrahidrofurano (THF). Marca Aldrich, pureza +99%.

1,4-butanodiol (BDO). Marca Sigma-Aldrich, pureza +99%.

Acido Propiónico (AP). Marca Sigma-Aldrich, pureza +99%.

Acido Butírico (AB). Marca Sigma-Aldrich, pureza +99%.

n-propanol (NP). Marca Cicarelli pro-análisis (pureza +99%).

n-butanol (NB). Marca Cicarelli pro-análisis (pureza +99%).

Acido Clorhídrico. Marca Cicarelli pro-análisis conc. 36.5-38 %.

Acido Nítrico. Marca Cicarelli pro-análisis conc. 65%.

II.1.4.- Soportes sólidos.

Sílice (SiO_2). Marca Grace Davison Grade 62 150 A, mesh 60-200
pureza 97%.

γ -Alúmina (Al_2O_3), Alúmina CK 300.

Sílice-alumina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Marca Sigma Aldrich.

Zeolita H-Beta (H- β). Marca Zeocat PB/H, relación Si/Al = 25.

II.2.- Preparación de precursores catalíticos.

En este trabajo se utilizaron catalizadores metálicos soportados que fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente [1]. Este método

consiste en poner en contacto íntimo una determinada cantidad del soporte elegido y un volumen de concentración bien definida de solución del precursor metálico. De esta manera la masa de soporte y el volumen de solución utilizada permiten obtener un precursor catalítico hidratado con una carga metálica final preestablecida. A continuación, este precursor hidratado es secado en estufa y finalmente es calcinado en flujo de aire a una determinada temperatura. Así se obtiene, finalmente, el precursor óxido soportado, que posteriormente será reducido en atmósfera de H₂ previo a las experiencias de actividad catalítica.

II.2.1.– Acondicionamiento de los soportes.

Previo a la preparación de los precursores catalíticos, los soportes utilizados fueron pretratados térmicamente de manera de acondicionarlos para el proceso de impregnación. Este acondicionamiento consistió en una calcinación en flujo de aire de 60 cm³·min⁻¹ de acuerdo al protocolo que se presenta en la Tabla II.1. En la misma se indica la temperatura a que fue calcinado cada soporte, la velocidad de calentamiento con que se alcanzó dicha temperatura y el tiempo durante el cual se mantuvo dicha temperatura constante para luego enfriar, siempre en flujo de aire.

Tabla II.1.- Protocolos de calcinación de los soportes utilizados.

	Temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento (°C·min ⁻¹)	Tiempo (h)
SiO ₂	500	5	4
Al ₂ O ₃	650	5	4
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	500	5	4
H-β	500	5	4

II.2.2.- Preparación de soluciones.

Se prepararon las soluciones acuosas de las sales metálicas correspondientes que fueron utilizadas posteriormente en la preparación de los precursores metálicos. Las soluciones se prepararon de una concentración de metal tal que, luego, por dilución se pudieran preparar las soluciones de impregnación propiamente dichas.

La concentración exacta de las soluciones de los metales no-nobles (Cu, Ni y Co) se determinó en cada caso por espectroscopía de absorción atómica.

Solución madre de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ aproximadamente 3 Molar.

Se pesaron 72,69 g de la sal de Cu trihidratada y se disolvieron en 100 cm³ de H₂O destilada que previamente fue hervida durante 5 minutos y luego enfriada hasta temperatura ambiente. A partir de esta solución se prepararon las soluciones para impregnar los soportes con Cu y las mezclas Cu-Ni.

Solución madre de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ aproximadamente 3 Molar.

Se pesaron 87,38 g de la sal de Ni hexahidratada y se disolvieron en 100 cm³ de H₂O destilada que previamente fue hervida durante 5 minutos y luego enfriada hasta temperatura ambiente. A partir de esta solución se prepararon las soluciones para impregnar los soportes con Ni y las mezclas Cu-Ni.

Solución madre de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ aproximadamente 3 Molar.

Se pesaron 87,42 g de la sal de Co hexahidratada y se disolvieron en 100 cm³ de H₂O destilada que previamente fue hervida durante 5 minutos y luego enfriada hasta temperatura ambiente. A partir de esta solución se prepararon las soluciones para impregnar los soportes con Co y las mezclas Co-Ni.

II.2.3.- Método de impregnación a humedad incipiente.

A partir de las soluciones madres se prepararon soluciones del ión metálico, o de los iones en el caso de las muestras bimetálicas, de volumen exacto y de concentración definida. El volumen total de solución de impregnación depende de la masa de soporte a impregnar y del volumen de mojado (V_m) del mismo. Este es una magnitud característica del mismo y se expresa en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ de sólido. Se determina experimentalmente vertiendo gota a gota sobre el sólido agua destilada, hasta observar que toda la masa de sólido se encuentra en el punto de humedad incipiente, esto es, sin que se observe sobrenadante de líquido ni quede sólido sin mojar. Determinado el volumen de mojado del soporte se calcula la concentración de metal que debe tener la solución de impregnación para lograr una determinada carga metálica final sobre el soporte. La ventaja de este método es que se garantiza que todo el precursor se deposite en el catalizador, es decir, se tiene certeza de la cantidad de metal final presente en el catalizador.

En base a los cálculos, se prepararon los volúmenes de solución necesarios y se vertieron gota a gota sobre el soporte cuidando de mojar todo el sólido hasta obtener una pasta. Se dejó en reposo a temperatura ambiente por 2 horas y luego se secó en estufa a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas para obtener el precursor depositado sobre el soporte. Los datos de la preparación específica de cada precursor catalítico se presentan en el capítulo en el que se presentan y discuten los resultados obtenidos con el mismo.

En la Figura II. 1 se muestran esquemáticamente las etapas seguidas para la impregnación del soporte. El precursor así obtenido pasa a la etapa de tratamientos térmicos que se describen en la sección siguiente.

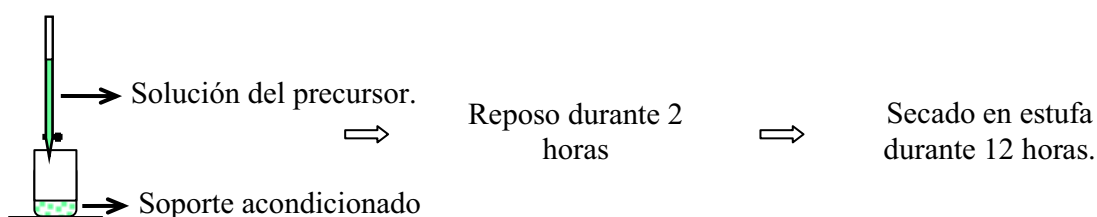


Figura II. 1.- Esquema representativo de las etapas del método de impregnación.

En el caso de los precursores bimetálicos la metodología de impregnación es la misma que para los catalizadores monometálicos, con la diferencia de que en este caso la solución de impregnación tiene presente los dos metales simultáneamente y en la concentración adecuada. En este caso se habla de coimpregnación a humedad incipiente ya que ambos precursores se depositan simultáneamente sobre el soporte.

II.2.4.- Tratamientos térmicos.

Terminada la etapa de impregnación y secado, los precursores preparados fueron tratados térmicamente para descomponer la sal del precursor correspondiente depositada sobre el soporte. Luego, el óxido así formado debe ser reducido para obtener la/las fases metálicas que son las que presentan propiedades catalíticas en las reacciones de hidrogenación/hidrogenólisis. Este procedimiento consistió en realizar un tratamiento térmico del precursor catalítico a una temperatura específica y en atmósfera de aire cuando se trató de una calcinación o en atmósfera de H_2 cuando fue una reducción [2,3].

II.2.4.1- Descripción del equipo de tratamientos térmicos.

Los tratamientos fueron llevados a cabo en el equipo de tratamientos térmicos presentado en la Figura II. 2. El mismo consta de dos líneas en las que se pueden realizar diferentes tratamientos. Cada una de ellas dispone de un reactor de cuarzo y un horno de calentamiento con controlador PID de temperatura que permite realizar diferen

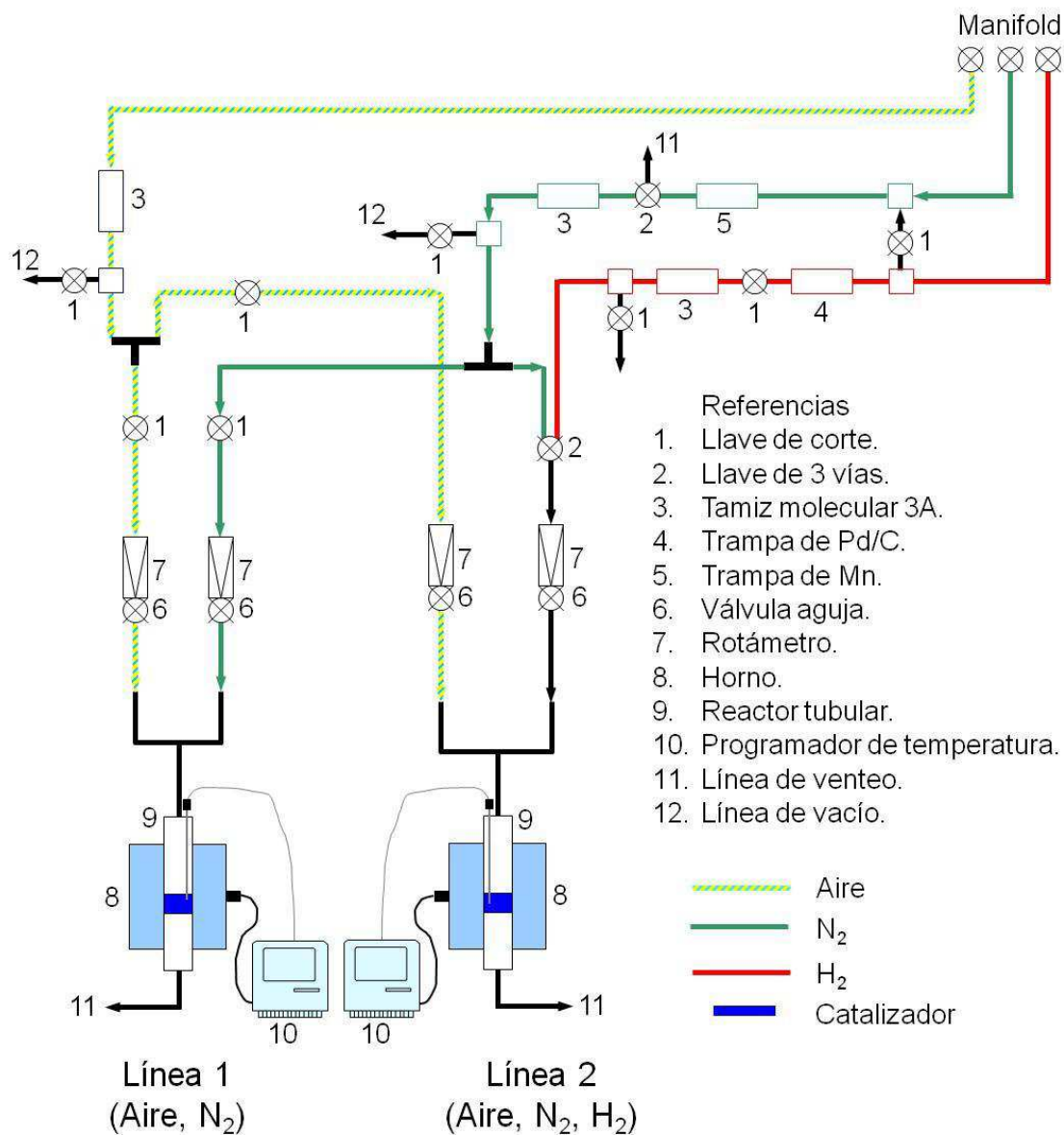


Figura II. 2.- Representación del equipo de tratamientos térmicos.

tes programas de rampas y mesetas de calentamiento, adecuadas al tratamiento a realizar: calcinación o reducción. Cada línea tiene también sus respectivas llaves de corte y rotámetros de manera de poder elegir y regular el flujo de gas que pasa por el lecho de catalizador. El efluente de salida del reactor es enviado al sistema de venteo.

Las tres líneas de gases de entrada disponen de cartuchos cargados con un tamiz molecular de zeolita tipo 3A, y un cartucho de manganeso para la línea de nitrógeno y

uno de Pd/C para la línea de hidrógeno. Como se puede observar en la Figura.II.2 las líneas de gases también disponen de conexiones a bomba de vacío para regenerar los tamices moleculares (350 °C y $5 \cdot 10^{-4}$ bar) e interconexiones con la línea de hidrógeno de manera de regenerar el Pd/C y el Mn (cuando se agotan se convierten en el óxido respectivo).

II.2.4.2.- Procedimiento y condiciones experimentales.

El procedimiento de trabajo consistió en cargar el precursor, obtenido luego de la impregnación y secado, en un reactor de cuarzo que se colocó en el horno del equipo de tratamientos térmicos. La operación de las llaves respectivas permitió seleccionar el gas que se va a utilizar para realizar el tratamiento. Antes de ingresar al reactor el gas seleccionado pasa por las respectivas trampas de purificación para eliminar el agua, en el caso del aire, del nitrógeno y del hidrógeno, y para eliminar el oxígeno de la corriente de nitrógeno y de hidrógeno. A continuación se realizó uno de los siguientes tratamientos, o los dos, según el precursor catalítico que se esté preparando:

1) Calcinación.

Todos los precursores preparados fueron sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera oxidante. La finalidad de este tratamiento es la descomposición de la sal metálica depositada sobre el soporte, nitratos o cloruros según el caso, para obtener el óxido metálico correspondiente, o una mezcla de óxidos en el caso de los precursores bimetalicos. Esta etapa de calcinación se realizó en flujo pasante de $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de aire con un programa de calentamiento determinado [4].

2) Reducción.

El equipo utilizado para los tratamientos térmicos permitió que, luego de la

calcinación, los precursores óxidos sean reducidos mediante el pasaje de hidrógeno. Se realizó solamente la reducción de los precursores preparados a partir de metales nobles: Pt y Pd. Esto es porque a diferencia del grupo de metales no-nobles (Cu, Ni y Co), las fases metálicas de Pt y Pd obtenidas son más estable y resisten mejor la oxidación ambiental. De todas maneras, todos los precursores, incluidos los de Pt y Pd, probados en actividad catalítica fueron activados “*in situ*”, es decir, una vez cargados en el reactor del equipo de actividad catalítica y antes de comenzar la reacción.

Las condiciones específicas de calcinación y de reducción (temperatura, velocidad de calentamiento, caudal de gas, etc.) de cada catalizador preparado se detallan en el capítulo en el que se presentan los resultados obtenidos con cada mismo.

II.3 – Caracterizaciones realizadas.

Los catalizadores preparados y empleados en este trabajo fueron caracterizados por las siguientes técnicas: Absorción Atómica (A.A.), Superficie específica (Sg) y Distribución de Tamaño de Poros (DTP), Difracción de Rayos X (DRX), Quimisorción selectiva de gases (QSG), Reducción a temperatura programada (RTP), Oxidación a temperatura programada (OTP), Desorción a temperatura programada de NH₃ (DTP-NH₃) y Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

II.3.1.- Análisis elemental por A.A.

II.3.1.1.- Fundamento del Análisis por Absorción Atómica (A.A.).

La emisión de radiación característica de cada elemento y la correlación de la intensidad de la emisión con la concentración de tal elemento forman la base de la absorción atómica de llama.

Una sustancia absorbe radiación electromagnética sólo cuando la energía de dicha radiación corresponde a la energía necesaria para ocasionar algún cambio químico en la molécula. Estos cambios pueden ser electrónicos, vibracionales y rotacionales. Se necesita una energía más alta para que se efectúen transiciones electrónicas que la que se necesita para que se efectúen transiciones rotacionales o vibracionales. Las transiciones electrónicas son ocasionadas por acción de la luz visible y ultravioleta; en tanto que los cambios rotacionales y vibracionales son ocasionados por absorción de luz infrarroja o de mayor longitud de onda.

Los gases de una llama se consideran como un medio que contiene átomos libres y no excitados capaces de absorber radiación de una fuente externa cuando dicha radiación corresponde exactamente a la energía requerida para lograr una transición de un estado electrónico normal a un estado de mayor excitación. La espectroscopía de A.A. se basa en hacer pasar la radiación proveniente de una fuente externa de luz por una llama determinada que tiene presente los átomos “vaporizados” del elemento que se está investigando. La radiación utilizada corresponde a la línea o las líneas espectrales adecuadas para lograr una transición electrónica del estado normal a un estado excitado del elemento en cuestión. La radiación que no es absorbida pasa al monocromador que aísla la línea espectral excitante de la fuente de luz y la envía hacia el detector.

La absorción de radiación proveniente de la fuente de luz depende de la población de los átomos en estado normal, la cual es, a su vez, proporcional a la concentración de la solución “vaporizada” en la llama. La absorción se mide por medio de la diferencia entre las señales transmitidas en presencia y ausencia del elemento analizado.

La Ley de Lambert-Beer [5] establece que la cantidad de luz o energía radiante

absorbida por una solución es una función exponencial de la concentración de la sustancia absorbente y de la longitud de la trayectoria a través de la muestra. En sentido estricto, la ley de Beer es aplicable únicamente a energía radiante monocromática. La relación matemática que representa dicha ley es mostrada en la Ecuación II.1.

$$A = a \cdot b \cdot c$$

Ecuación II.1.

donde:

A : absorción de radiación.

a : absorptividad, es característica para cada especie absorbente, evaluada en una longitud de onda específica ($\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

b : longitud de la trayectoria de absorción (cm).

c : concentración de la especie absorbente presente en la muestra ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$).

II.3.1.2.- Procedimiento y condiciones experimentales.

Previo a la determinación por medio de la técnica de espectroscopía de A.A., la muestra sólida fue sometida a un ataque químico de manera de lograr la total disolución de la misma. Este procedimiento consistió en tomar una masa definida del catalizador y realizarle un ataque químico mediante una solución de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 1:1. Esta mezcla se calentó mediante una plancha calefactora a $150\text{ }^\circ\text{C}$ hasta lograr la disolución total de la muestra sólida. Se enrasó a un volumen definido con agua destilada y se diluyó nuevamente para determinar el contenido de metales presentes en la solución por absorción atómica de llama.

Con el valor de la masa de catalizador, las diluciones respectivas y el resultado de A.A. se determina el contenido metálico del catalizador, expresado como gramos de metal por gramo de precursor. Este valor es el que aparece entre paréntesis (como %) en la expresión del nombre del catalizador a continuación del símbolo del metal.

II.3.2.- Determinación de superficie específica y tamaño medio de poro.

El método BET es el método empleado para determinar superficie específica a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte, usualmente N₂, sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas, -196 °C en el caso del N₂.

II.3.2.1.- Fundamentos del método BET (Brunnauer-Emmett-Teller).

La teoría de BET es una generalización de la teoría de Langmuir para adsorción en monocapa y se basa en las siguientes suposiciones [6]:

1. No hay heterogeneidad superficial, o sea no hay adsorción preferente sobre ningún punto de la superficie.
2. La adsorción se produce en capas superpuestas de moléculas.
3. Las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí.
4. Se supone un mecanismo determinado para la primera capa y otro distinto para las demás, siendo igual el mecanismo para las capas segunda en adelante.

Para el desarrollo de la ecuación de BET se plantea el mismo tipo de equilibrio dinámico utilizado por Langmuir, sólo que se generaliza para infinitas capas. Luego se plantean sumatorias que, para poder ser resueltas, se supone que los calores de adsorción desarrollados por el fenómeno desde la segunda capa en adelante, son iguales entre sí e iguales al calor de condensación, mientras que la primera capa desarrolla un calor distinto a los de las demás. Esto equivale a decir que las propiedades de evaporación-condensación de las moléculas desde la segunda capa en adelante son similares al estado líquido.

El cálculo de superficie específica se basa en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Se emplea la

representación gráfica de la isoterma BET en su forma linealizada cuya expresión matemática adopta la forma presentada en la Ecuación II.2.

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left[\frac{C - 1}{V_m \cdot C} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación II.2.}$$

donde:

V : volumen de gas adsorbido a una presión parcial P del adsorbato expresado en condiciones estándar de temperatura y presión (cm^3STP , $0\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 bar)

P_0 : presión de saturación del N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (KPa).

V_m : volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre el sólido expresado en condiciones estándar de temperatura y presión (cm^3STP).

P/P_0 : presión relativa del adsorbato.

C : constante relacionada con la energía de adsorción neta.

II.3.2.2.-Procedimiento y condiciones experimentales.

Se determinó la superficie específica por el método BET y la distribución de tamaños de poro (DTP) y volumen medio de poro por el método BJH [7]. Esta determinación se realizó para todos los soportes utilizados y algunos de los catalizadores preparados. Las experiencias se realizaron sobre las muestras ya calcinadas en un sortómetro “*Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System*”.

Primero las muestras, previamente pesadas, se cargaron en un reactor y fueron desgasadas a $200\text{ }^\circ\text{C}$ en vacío. A continuación, y en el mismo reactor se determinaron las isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ mediante un método volumétrico. Para ello se introdujeron sucesivas cargas de gas N_2 a presiones crecientes en el reactor que

contiene la muestra refrigerada con N₂ líquido. Se dejó pasar un tiempo suficiente entre carga y carga (30 segundos aproximadamente) para permitir que se establezca el equilibrio de adsorción en cada punto, y poder medir el volumen de gas adsorbido en función de la presión del gas. De esta forma se obtuvieron los valores de V y P que permitieron construir la isoterma de adsorción característica de cada muestra. Aplicando la ecuación de BET en su forma linealizada, Ecuación II.2, se pudo determinar la superficie específica del sólido y calcular la DTP así como el diámetro de poro promedio.

Para determinar el volumen de gas correspondiente a la monocapa (V_m) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones relativas de adsorbato (P/P_0) comprendido entre 0,05-0,3. Representando $P/V \cdot P_0 - P$ en función de P/P_0 y teniendo en cuenta la Ecuación II.2, se obtiene una relación lineal que se ajustó con una recta cuya pendiente es α y la ordenada al origen es β :

$$\alpha = \frac{C-1}{V_m \cdot C} \quad \text{Ecuación II.3.}$$

$$\beta = \frac{1}{V_m \cdot C} \quad \text{Ecuación II.4.}$$

A partir de estos dos valores se determina directamente V_m por la relación dada en la Ecuación II.5.

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad \text{Ecuación II.5.}$$

Una vez determinado V_m se puede calcular el valor de C y más importante aún, es el valor que define la superficie específica del sólido. La relación es sencilla y se presenta en la Ecuación II.6.

$$S_g = \frac{V_m \cdot N_0 \cdot \sigma}{v_m \cdot W} \quad \text{Ecuación II.6.}$$

donde:

S_g : superficie específica del sólido ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

V_m : volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre el sólido expresado en condiciones estándar de temperatura y presión ($\text{cm}^3 \text{STP}$).

v_m : volumen molar del gas ideal ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

N_0 : número de Avogadro ($\text{moléculas} \cdot \text{mol}^{-1}$).

W : masa de sólido (g).

σ : sección transversal ocupada por la molécula de N_2 adsorbida = $1,62 \cdot 10^{-19}$ (m^2).

Sustituyendo los valores de N_0 , v_m y σ se obtiene finalmente la Ecuación II.7 que permitió determinar la superficie específica por el método BET.

$$S_g = \frac{4.36 \cdot V_m}{W} \quad \text{Ecuación II.7.}$$

Esta técnica de caracterización se utilizó para verificar que el método de preparación no modificó en forma negativa las propiedades texturales características del soporte elegido. Es decir, se comprobó que luego de la impregnación y de las calcinaciones respectivas, los catalizadores mantuvieron los valores de superficie específica, de tamaño promedio de poro y la forma de la distribución de tamaños de poro característicos del soporte.

II.3.3.- Estructura cristalina por DRX.

La técnica de difracción de rayos X se utiliza para identificar y caracterizar las estructuras cristalinas de los sólidos brindando información sobre el ordenamiento y el espaciado de los átomos que forman la red cristalina.

II.3.3.1.- Fundamentos de la técnica de Difracción de Rayos X.

El fundamento de la técnica de difracción de rayos X radica en que un cristal es una distribución regular, repetitiva y ordenada de átomos, iones o moléculas que lo constituyen y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X. Debido a esto, el cristal, en acuerdo a las leyes de la óptica, puede producir fenómenos de difracción de la radiación de una forma característica y única, propia del material cristalino.

La intensidad de los haces difractados depende del tipo de átomo contenido en el cristal y de su localización en la celda reticular unitaria, mientras que el ángulo al que se produce el fenómeno de difracción depende únicamente de la forma de la unidad repetitiva del cristal y de la longitud de onda del haz. Por último, la potencia dispersora de un átomo depende del número de electrones que posee.

Considerando todas estas características del fenómeno de difracción, no existen dos sustancias que tengan patrones de difracción idénticos cuando se tiene en cuenta la ubicación y la intensidad de todas las líneas de difracción [8].

Los átomos localizados exactamente sobre los planos de un cristal contribuyen a la intensidad del haz difractado y los que están dispuestos exactamente en la parte media entre los planos ejercen una interferencia destructiva máxima, mientras que los átomos localizados en posiciones intermedias pueden interferir constructiva o destructivamente. Entonces, durante el fenómeno de difracción los rayos dispersados que no están en fase

dan lugar a la interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a la interferencia constructiva. Cuando la interferencia es constructiva se cumple la Ley de Bragg [9,10] dada por la Ecuación II.8.

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta = n \cdot \lambda \quad \text{Ecuación II.8}$$

donde:

θ : ángulo de difracción (grados).

d_{hkl} : distancia entre los planos cristalinos de índices de Miller (h,k,l) (nm).

λ : longitud de onda de los rayos X utilizados (nm).

n : número entero que representa el orden de reflexión.

La técnica de DRX se basa en hacer incidir un haz de rayos X de longitud de onda fija sobre una muestra plana del sólido mientras se va modificando progresivamente (“barriendo”) el ángulo de incidencia θ .

Las experiencias de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X Shimadzu XD-D1 en la configuración Bragg-Brentano en el formato $\theta:2\theta$. La radiación utilizada correspondió al CuK_α y se utilizó un filtro de Ni, lográndose una longitud de onda característica $\lambda_{\text{CuK}_\alpha} = 0,15405$ nm. El equipo está acoplado a un sistema computarizado de adquisición de datos, mediante el cual se obtienen los difractogramas y un reporte con los parámetros más importantes: posición, intensidad relativa y ancho medio de las líneas de difracción de rayos X.

II.3.3.2.- Procedimiento y condiciones experimentales.

Se obtuvieron los espectros de DRX tanto de los soportes como de los catalizadores preparados. Para ello, la muestra a analizar se molió en un mortero de

ágata a un tamaño de polvo apropiado para formar una pastilla sólida homogénea que se colocó en el portamuestra del equipo. El haz proveniente del tubo de rayos X pasa a través de una rendija primaria y de un colimador de planos paralelos para incidir sobre la muestra con un ángulo θ . El rayo difractado deja la muestra con un ángulo 2θ respecto al rayo incidente y atraviesa un segundo colimador y una rendija secundaria. El rayo incide sobre un monocromador, pasa por un tercer colimador y llega finalmente al detector. Todo el sistema secundario de detección es el que se mueve y recorre el rango de 2θ seleccionado mientras registra la señal.

El espectro se obtuvo en el modo continuo con ángulos de barrido que se seleccionaron de acuerdo a las características de las muestras a analizar y estuvieron, para todos los catalizadores, en el rango de 2θ de 10° a 90° con una velocidad de barrido de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

Los espectros de difracción obtenidos permitieron identificar en las diferentes muestras las fases cristalinas presentes, determinar la estructura cristalina de las mismas y estimar un tamaño de partícula promedio.

Estimación del tamaño promedio de cristalito.

El ancho de los picos de difracción depende de la perfección del cristal y de su tamaño. A medida que crece el tamaño medio de los cristales disminuye la extensión angular del pico haciéndose más agudos. La determinación del tamaño medio del cristal se hace a partir de los datos que se obtienen del DRX mediante la ecuación de Debye-Scherrer [11]. Esta relaciona el ancho medio de un pico de difracción (FWHM) con el número de planos apilados correspondientes a esa orientación, entonces el tamaño del cristal se estima multiplicando la distancia interplanar, d , por el número de planos

apilados en esa dirección. Bajo estas consideraciones se deduce la ecuación de Debye-Scherrer que se puede ver en la Ecuación II.9.

$$\langle l \rangle = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

Ecuación II.9

donde:

$\langle l \rangle$: tamaño promedio del cristal (nm).

K : factor de forma del cristal, vale entre 0,7-1,7.

θ : ángulo de difracción del pico de referencia (°).

β : ancho del pico de referencia a la altura media (FWHM) (rad).

λ : longitud de onda de los rayos X utilizados (nm).

II.3.4. – Quimisorción selectiva de gases (QSG).

La quimisorción selectiva es un método que brinda información acerca de la dispersión de la fase metálica soportada, esto es, expresa la relación entre átomos superficiales expuestos y átomos metálicos totales presentes en el catalizador. La técnica consiste en establecer la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa quimisorbida sobre el metal. Esta quimisorción es selectiva porque el gas empleado se une químicamente solo a los átomos metálicos superficiales. En esto se diferencia del método BET en que el gas se adsorbe débilmente y en forma no selectiva sobre toda la superficie expuesta, metal y soporte.

Para utilizar el método de QSG como medida de la cantidad de átomos metálicos superficialmente expuestos, se deben conocer las condiciones en las cuales el gas se adsorbe sobre los metales con una estequiometría conocida. Esta relación estequiométrica de adsorción se determina midiendo la adsorción de un gas específico sobre un metal

puro de área superficial conocida. Los gases más comúnmente usados en quimisorción son H_2 , O_2 y CO , los dos primeros se quimisorben disociativamente sobre la mayoría de los metales. En el caso de las muestras de Pt, Pd y Ni metálicos, en este trabajo, se utilizó la quimisorción de H_2 [12,13,14] y para el Cu metálico se utilizó el N_2O del cual se conoce la estequiometría de reacción [15].

Los métodos de quimisorción de gases habitualmente usados son: a) quimisorción volumétrica estática, b) quimisorción por pulsos y c) desorción a temperatura programada.

II.3.4.1.- Quimisorción de H_2 en catalizadores de Ni, Pt, Pd.

La quimisorción volumétrica estática consiste en medir la presión de un volumen conocido de gas, luego se expande a otro volumen conocido, que incluye el catalizador, y se mide nuevamente la presión. Una parte del gas se puede quimisorber débilmente (fisisorbido) y es eliminado mediante la aplicación de vacío sobre la muestra. Por esto, el volumen quimisorbido se determinó por el método de la doble isoterma que consiste en determinar el hidrógeno total adsorbido mediante la isoterma total y el hidrógeno reversible mediante la isoterma reversible.

II.3.4.1.a.- Descripción del equipo de quimisorción de H_2 .

La determinación de hidrógeno quimisorbido por mol de metal se realizó en un equipo volumétrico estático representado en la Figura II. 3. Consta de un sistema de generación de vacío formado por una combinación de bomba mecánica de dos etapas VARIAN D90 y una bomba difusora de aceite VARIAN M-2. El vacío se midió con un medidor MKS compuesto por dos sensores: Pirani de termocupla (vacío primario) y lámpara de ionización (alto vacío).

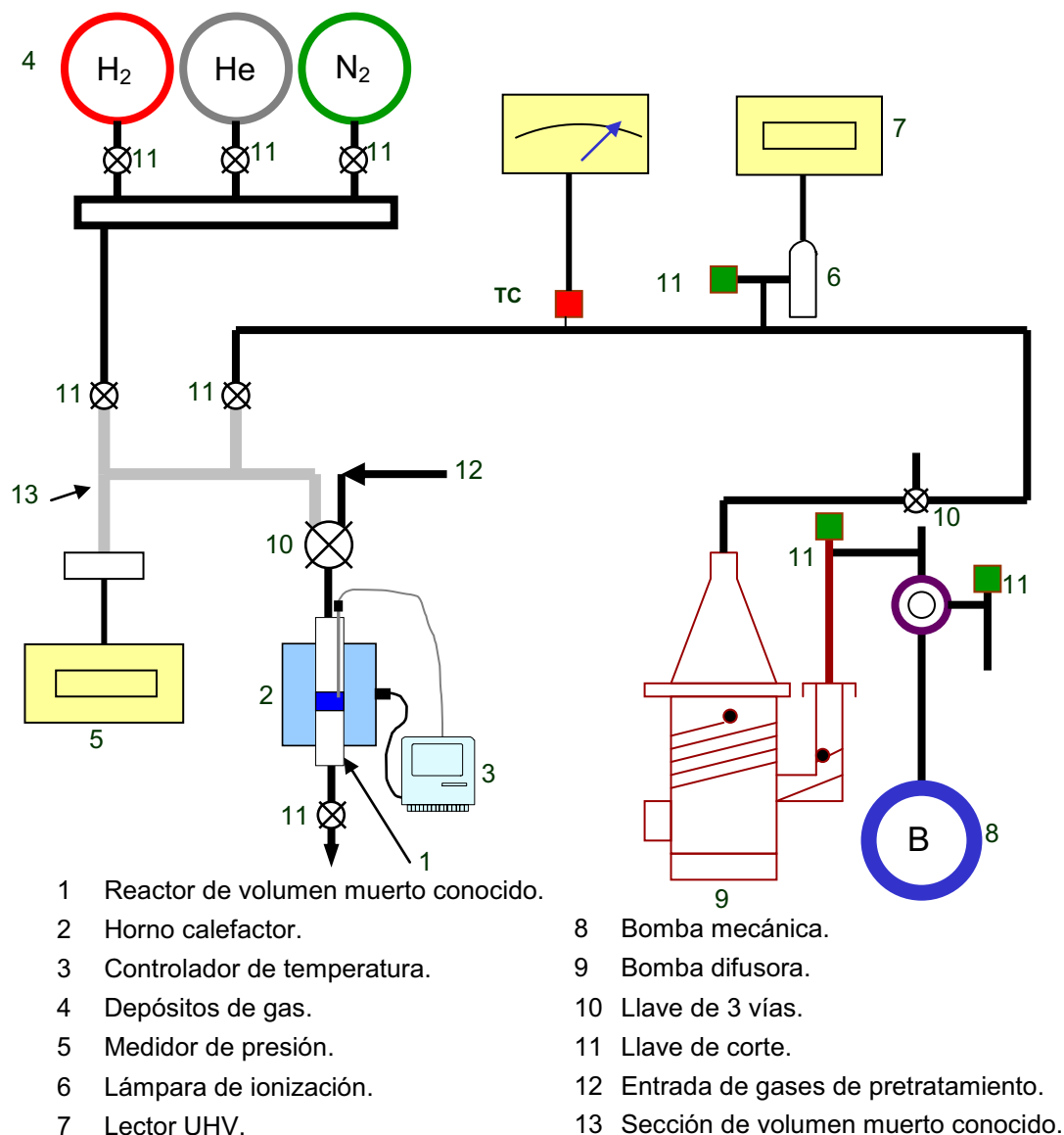


Figura II. 3.- Representación del equipo volumétrico estático de quimisorción de gases.

Los gases a utilizar (H_2 y He) se encuentran almacenados en sendos balones de vidrio de 5000 cm^3 de capacidad cada uno. Estos balones están conectados a un mismo ramal de vidrio que se carga con el gas seleccionado para realizar la quimisorción. La presión de gas presente en el sistema se realizó con un medidor de presión MKS Baratron con un transductor de presión de rango 0-1,3 bar.

El equipo dispone de un reactor tubular de cuarzo en el que se carga la muestra y

en el que se realizaron tanto el pretratamiento como la titulación/quimisorción. Una vez colocado en el equipo, el reactor queda acoplado al sistema de generación y medición de vacío y al sistema de admisión y medición de presión de gases. A su vez, el reactor va colocado dentro de un horno de calentamiento controlado mediante un controlador marca OMEGA que utiliza una termocupla tipo K.

II.3.4.1.b.- Procedimiento y condiciones experimentales.

Una vez cargado el reactor con la muestra de masa conocida y colocado en el equipo, el catalizador debe ser reducido para realizar la quimisorción. Este pretratamiento de las muestras se realizó “*in-situ*” reduciéndolas en un flujo de H₂ de 60 cm³·min⁻¹ a una temperatura de reducción fija que se muestra en la Tabla II.2.

Finalizada la reducción se cerró el pasaje de H₂ y la válvula de salida del reactor, sin cortar el calentamiento, conectando simultáneamente el reactor a la zona de vacío. A continuación se evacuó la muestra durante dos horas a la misma temperatura de reducción. Finalmente se enfrió a temperatura ambiente hasta alcanzar un vacío estable del orden de 6·10⁻⁴ bar. La adsorción de H₂ para construir la isoterma se realizó a temperatura ambiente en el rango de presiones de H₂ de 0,007-0,2 bar.

Para construir una isoterma el procedimiento consistió en ir admitiendo cantidades de gas (H₂) a la sección de volumen muerto conocido y midiendo la presión (P_1); luego se realizó la expansión de este volumen de gas (H₂) al reactor con la muestra pretratada, se dejó estabilizar el sistema por 15 minutos y se midió la nueva presión de equilibrio (P_2). La isoterma total completa se realizó repitiendo este procedimiento y determinando un total de 5 puntos.

Una vez completada la isoterma total se evacuó el sistema hasta lograr un vacío

Tabla II.2.-Temperaturas de reducción de los catalizadores caracterizados por quimisorción selectiva de H₂ (QSG de H₂)

Metal	Temperatura reducción (°C)
Ni	500
Pt	400
Pd	400

estable del orden de $6 \cdot 10^{-4}$ bar y se realizó el mismo procedimiento utilizado para la isoterma total. De esta manera se completó la isoterma reversible determinando también 5 puntos. Para estimar la cantidad de gas adsorbida en cada isoterma se realiza un balance molar del gas utilizado (H₂) antes de la expansión y luego de la expansión. De esta manera se calcula el volumen de gas (H₂) adsorbido. En el caso en el que el gas utilizado fue el H₂, el balance mencionado permitió llegar a la expresión dada por la Ecuación II.10.

$$V_{H_2i} = \frac{V_{MC} \cdot (P_{1i} - P_{2i}) - V_r \cdot (P_{2i} - P_{2i-1})}{P_{2i}} \quad \text{Ecuación II.10.}$$

donde:

V_{H_2i} : volumen de H₂ adsorbido entre el punto i y el i-1 a la presión P_{2i} (cm³).

V_{MC} : volumen muerto constante (cm³).

V_r : volumen muerto del reactor (cm³).

P_{1i} : presión de H₂ del punto i antes de expandir (KPa).

P_{2i} : presión de H₂ del punto i después de expandir (presión de equilibrio) (KPa).

Los volúmenes de H₂ calculados según con la Ecuación II.10 están expresados en las condiciones de temperatura y presión (T y P_{2i}) de la isoterma y fueron llevados a condiciones estándar de presión y temperatura mediante la Ecuación II.11.

$$V_{PTN_i} = \frac{V_{H2_i} \cdot P_{2_i}}{T} \cdot \frac{T_{PTN}}{P_{PTN}}$$

Ecuación II.11.

donde:

T_{PTN} : temperatura en condiciones normales (°C).

P_{PTN} : presión en condiciones normales (KPa).

T : temperatura de la isoterma (°C).

V_{PTN_i} : volumen de H₂ adsorbido entre el punto i y el i-1 en condiciones normales de presión y temperatura (cm³).

Los volúmenes de H₂ adsorbido calculados hasta aquí (V_{PTN_i}) son diferenciales, es decir, corresponden al volumen adsorbido entre un punto y el siguiente. Para construir la isoterma se precisan los volúmenes totales o acumulados. Estos se calcularon por sumatoria acumulativa de acuerdo a la Ecuación II.12 en la que se expresan por gramo de catalizador.

$$V_{H2ads} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} V_{PTN_i}}{m_{cat}}$$

Ecuación II.12.

donde:

m_{cat} : masa de catalizador cargada en el reactor (g).

n : número de punto de la isoterma.

V_{H2ads} : volumen de H₂ adsorbido por gramo de catalizador en condiciones normales de presión y temperatura a la presión P_{2i} (cm³·g_{cat}⁻¹).

Una vez calculados los volúmenes adsorbidos en función de la presión respectiva (P_{2i}) se realizó un ajuste lineal de cada isoterma por la técnica de cuadrados mínimos. Así se obtuvieron la cantidad total de gas adsorbido y de gas adsorbido reversiblemente extrapolados a presión cero, que corresponde a las condiciones de

monocapa de H₂. De la diferencia entre estos dos valores se obtuvo la cantidad de gas quimisorbido irreversiblemente, es decir el hidrógeno quimisorbido sobre los átomos de metal expuesto del cual se conoce la estequiometría de adsorción. Conocido el contenido metálico de la muestra y la estequiometría de quimisorción se pudo calcular la dispersión de la fase metálica mediante la Ecuación II.13.

$$D(\%) = \frac{V_{H_2(P=0)} \cdot \nu_{H_2} \cdot PA}{w \cdot V_m} \cdot 100$$

Ecuación II.13.

donde:

$V_{H_2(P=0)}$: Volumen de H₂ quimisorbido por gramo de catalizador (cm³·g⁻¹).

ν_{H_2} : Estequiometría de la quimisorción del H₂ (mol_{metal}·mol_{H₂}⁻¹).

PA : peso atómico del metal (g·mol⁻¹).

w : contenido metálico del catalizador (g_{metal}·g_{catalizador}⁻¹).

V_m : Volumen molar del gas ideal en condiciones PTN (cm³·mol⁻¹).

II.3.4.1.c.- Determinación del volumen muerto constante.

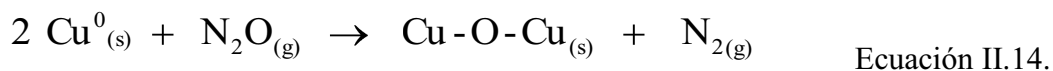
La sección de volumen muerto constante y el volumen muerto del reactor que contiene la muestra (Figura II. 3) fueron determinados admitiendo He y midiendo la presión alcanzada. En particular el volumen “muerto” del reactor se midió en cada experimento con la muestra ya cargada.

II.3.4.2.- Quimisorción selectiva de N₂O en catalizadores de Cu.

Para determinar la dispersión de la fase de cobre metálico en los catalizadores se empleó el método de titulación con N₂O a 90 °C.

El procedimiento que involucra la adsorción de N₂O es el que ha sido usado más frecuentemente para determinar la dispersión y el área superficial de cobre metálico. El

N₂O en un intervalo de temperatura de 20-120 °C oxida a los átomos superficiales de Cu⁰ selectivamente mediante la reacción presentada en la Ecuación II.14. [14].



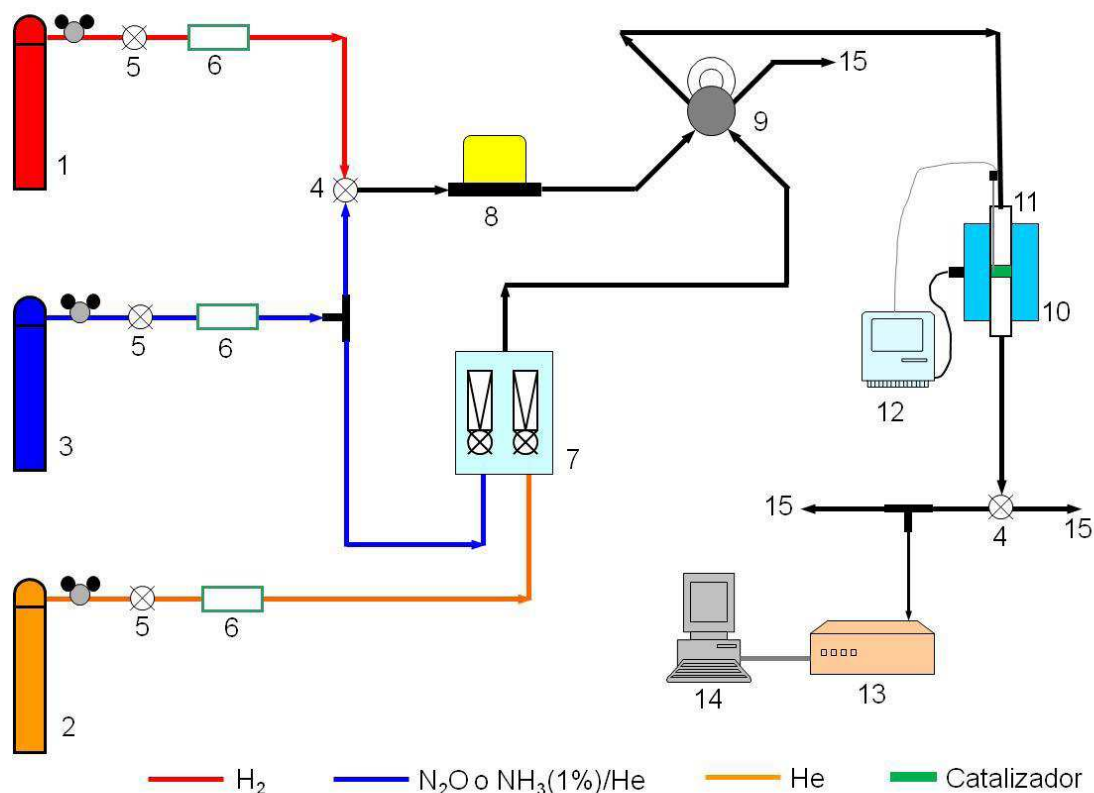
Determinando el consumo de N₂O ó la cantidad de N₂ producido se puede calcular la dispersión de cobre directamente a partir de la estequiometría de esta reacción.

Uno de los inconvenientes que presenta el empleo del N₂O es establecer la temperatura correcta a la cual solamente la capa superficial de Cu es oxidada sin llegar a provocar una oxidación de capas sucesivas. En general, temperaturas entre 30 °C y 90 °C son las más frecuentes para realizar la adsorción de N₂O, sin embargo dentro de este rango de temperatura también se produce algo de oxidación total del Cu, lo cual podría conducir a una sobreestimación de la dispersión de cobre superficial [16,17].

Se decidió utilizar la técnica de titulación por pulsos utilizando como detector un espectrómetro de masas.

II.3.4.2.a.- Descripción del equipo.

Una representación del equipo utilizado se muestra en la Figura II.4. El equipo tiene tres líneas de gases. Cada una de las líneas de alimentación de gases tiene un tamiz molecular de zeolita tipo 3A para retener el H₂O que pudiera estar presente. Un mezclador, constituido por dos rotámetros con salida común cuya finalidad es formar la mezcla N₂O/He que luego serán los pulsos que se envíen al reactor. Al contar cada gas con un rotámetro individual podemos regular la proporción de cada gas, He o N₂O, y formar mezclas de diferente concentración. La válvula cromatográfica de 6 vías es el



Referencias

- | | |
|--|--|
| 1. Tubo de H ₂ . | 9. Válvula inyectora de 6 vías. |
| 2. Tubo de He. | 10. Horno calefactor. |
| 3. Tubo de N ₂ O o NH ₃ (1%)/He. | 11. Reactor tubular de cuarzo. |
| 4. Llave de tres vías. | 12. Programador de temperatura. |
| 5. Llave de corte. | 13. Espectrómetro de masas. |
| 6. Tamiz molecular 3A. | 14. PC acoplada al espectrómetro de masas. |
| 7. Rotámetro mezclador de He y N ₂ O. | 15. Línea de venteo. |
| 8. Controlador de flujo másico. | |

Figura II.4.- Representación del equipo utilizado en la titulación por pulsos de N₂O y en la desorción a temperatura programada de NH₃

mecanismo que permite enviar pulsos de la mezcla de N₂O/He, la misma tiene un “loop” de volumen conocido de manera de poder calcular la cantidad de N₂O que se envía en cada pulso al reactor.

El reactor utilizado fue de vidrio pirex y forma tubular, calentado mediante un horno eléctrico controlado por un controlador universal marca RKC modelo Rex-90 y

una termocupla tipo “J” para medición y control de la misma. El efluente del reactor es monitoreado continuamente mediante un espectrómetro de masas marca Balzers acoplado a una PC que registra y guarda la información.

II.3.4.2.b.- Procedimiento y condiciones experimentales.

A continuación se detallan los pasos para realizar las experiencias:

1. Se pesó la muestra y se cargó en el reactor.
2. Reducción de las muestras. Las muestras fueron reducidas “in-situ” en una corriente de H₂/Ar en las condiciones dadas en la Tabla II.3.

Tabla II.3.- Condiciones de reducción de las muestras caracterizadas por quimisorción selectiva de pulsos de N₂O.

Caudal de H ₂ (5%)/Ar (cm ³ ·min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
60	300	1

3. Barrido del H₂ remanente de la reducción. Se realizó a una temperatura de 300 °C y empleando un caudal de He de 60 cm³·min⁻¹. El mismo llevó un tiempo de aproximadamente 1 hora, tiempo al cual se detectó una intensidad de la señal del fragmento de m/e: 2 (H₂) muy baja confirmando la desaparición del H₂ del sistema. Por último se enfrió el sistema hasta una temperatura de 90 °C en el mismo flujo de He que se mantuvo durante el resto de la titulación
4. Titulación con pulsos de N₂O(6,7%)/He. Se reguló el caudal de N₂O y de He en el mezclador de tal manera de tener a la entrada de la válvula inyectora una corriente de N₂O(6,7%)/He con un caudal de 60 cm³·min⁻¹. Comenzaron a enviarse pulsos de la mezcla N₂O(6,7%)/He a la muestra de catalizador a través de la válvula (tiempo de inyección aproximado de 15 segundos) utilizando un flujo de He de 60 cm³·min⁻¹.

5. Adquisición de datos. El efluente del reactor fue muestreado continuamente mediante el espectrómetro de masas a los fines de seguir la evolución temporal de las señales correspondientes al reactivo y al producto de la reacción. El sistema de adquisición de datos acoplado al espectrómetro de masas permitió adoptar un conjunto de señales de los fragmentos de relación m/e más importantes a registrar durante la experiencia. Las señales de los fragmentos seleccionados estuvieron en acuerdo con las especies gaseosas involucradas en la reacción (Ecuación II.14) más algunas otras señales que puedan dar evidencias adicionales. Las señales que se monitorearon y los fragmentos que representan son los siguientes:

$m/e : 2$ (H_2).

$m/e : 4$ (He).

$m/e : 14$ (fragmento N^+ del N_2).

$m/e : 16$ (fragmento O^+ del O_2 y del H_2O).

$m/e : 18$ (H_2O).

$m/e : 28$ (N_2).

$m/e : 30$ (NO).

$m/e : 32$ (O_2).

$m/e : 44$ (N_2O).

Cuando no se observó variación en la intensidad de las señales de los pulsos de N_2O se dio por finalizada la titulación.

Se determinó la cantidad total de moles de N_2O que entraron en contacto con el catalizador mediante la Ecuación II.15.

$$n_{tot}^{N_2O} = N_p \cdot n_{loop}^{N_2O} \quad \text{Ecuación II.15.}$$

donde:

N_p : número de pulsos de la mezcla N₂O/He inyectados.

$n_{loop}^{N_2O}$: moles de N₂O inyectados en un pulso (mol).

$n_{tot}^{N_2O}$: moles totales de N₂O inyectadas durante la titulación (mol).

Las moles de N₂O presentes en el “loop” de inyección fueron para todas las experiencias las mismas, dependieron del volumen del “loop” y de la concentración del N₂O en la mezcla, se calcularon mediante la Ecuación II.16.

$$n_{loop}^{N_2O} = \frac{V_{loop} \cdot C_{gas}^{N_2O}}{100 \cdot V_m} \quad \text{Ecuación II.16.}$$

donde:

V_{loop} : volumen del loop de inyección (cm³).

$C_{gas}^{N_2O}$: concentración volumétrica porcentual del N₂O en la mezcla (%vol).

V_m : volumen molar del gas ideal (cm³·mol⁻¹).

La cantidad de moles de N₂O que no reaccionaron con el Cu⁰ durante la titulación a lo largo de toda la experiencia se determinaron en base a la integración numérica de los pulsos de N₂O registrados mediante la Ecuación II.17.

$$n_{nr}^{N_2O} = f \cdot A_{tot} \quad \text{Ecuación II.17.}$$

donde:

$n_{nr}^{N_2O}$: moles de N₂O que no reaccionaron con el Cu⁰ superficial (mol).

A_{tot} : sumatoria de las áreas integradas sobre el total de pulsos de N₂O de una experiencia (A·s).

f : factor de respuesta del equipo para el N₂O (mol_{N₂O}·A⁻¹·s⁻¹).

El factor de respuesta f se calculó para cada experiencia y en base a la zona de pulsos de estado estacionario donde se dio por terminada la titulación de acuerdo a la Ecuación II.18.

$$f = \frac{N_p^{EE} \cdot n_{loop}^{N_2O}}{A_{tot}^{EE}} \quad \text{Ecuación II.18.}$$

donde:

N_p^{EE} : número de pulsos de la zona de EE donde se dio por terminada la reacción.

A_{tot}^{EE} : sumatoria de las áreas integradas sobre el total de pulsos de N_2O de la zona de EE donde se dio por terminada la reacción (A·s).

Por último un balance de moles permitió calcular las moles de N_2O que reaccionaron con el Cu^0 superficial y que se calcularon mediante la Ecuación II.19.

$$n_r^{N_2O} = n_{tot}^{N_2O} - n_{nr}^{N_2O} = N_p \cdot n_{loop}^{N_2O} - f \cdot A_{tot} \quad \text{Ecuación II.19.}$$

donde:

$n_r^{N_2O}$: moles de N_2O que reaccionaron con el Cu^0 superficial (mol).

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, Ecuación II.14, y las Ecuaciones II.15-II.19 se estimó un valor de la dispersión de Cu^0 (Ecuación II.20).

$$D(\%) = \frac{v \cdot n_{loop}^{N_2O} \cdot \left[N_p - N_p^{EE} \cdot \frac{A_{tot}}{A_{tot}^{EE}} \right] \cdot PA_{Cu}}{m_{cat} \cdot W_{Cu}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación II.20.}$$

donde:

v : coeficiente estequiométrico de la reacción entre N_2O y Cu^0 ($1 \text{ mol}_{Cu} \cdot \text{mol}_{N_2O}^{-1}$).

PA_{Cu} : peso atómico del Cu ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

m_{cat} : masa de catalizador cargado (g).

w_{Cu} : fracción en peso de Cu en el catalizador ($\text{g}_{Cu}\cdot\text{g}^{-1}$).

D : dispersión de la fase de cobre metálico expuesto superficialmente (%).

II.3.5.- Reducción a temperatura programada (RTP).

Esta técnica consiste en exponer un sólido a una corriente de gas reductor que fluye a través de la muestra aplicando un cambio controlado de temperatura mientras se mide el consumo del gas reductor. El gas reductor utilizado es una mezcla de concentración conocida de H_2 diluido en un inerte. El análisis consiste en registrar el consumo de H_2 presente en el gas en función de la temperatura del lecho catalítico. Como resultado de la experiencia se obtiene un perfil de reducción, que presentará una serie de picos de diferente forma y tamaño. Cada uno de estos picos representa la reducción de una especie o componente químico particular que se encuentra presente en el catalizador. La posición del pico en el perfil dada por la temperatura a la que se produce el máximo de consumo de H_2 , brinda información de la naturaleza química y el entorno químico de la especie que se reduce. El área del pico de consumo de H_2 es proporcional a la cantidad de la especie que se está reduciendo, lo que permite establecer el grado de reducción de la muestra.

II.3.5.1.- Descripción del equipo de RTP.

Las experiencias de reducción a temperatura programada de los precursores óxidos (luego de la calcinación) metálicos soportados se realizaron en un equipo multipropósito marca Micromeritics modelo Autochem II.

El equipo está provisto de: horno calefactor acoplado a un controlador-

programador de temperatura, suministro de gases (N_2 , Ar y mezcla $H_2(5\%)/Ar$), controladores de flujo automático y válvulas de corte para cada gas y una celda de conductividad térmica (CCT) como detector.

El reactor es de cuarzo y en forma de U. La temperatura del horno calefactor se controló mediante una termocupla colocada por fuera del reactor, mientras que la temperatura del lecho catalítico se monitoreó con otra termocupla colocada en el lecho mismo del catalizador. Antes de que la corriente de salida del reactor pase por la CCT el equipo tiene una trampa de agua, refrigerada mediante mezcla frigorífica de isopropanol-nitrógeno que retiene el agua presente en la corriente de gas.

La programación de las experiencias se realizó desde el software del instrumento. La programación de cada una de las etapas de la experiencia consistió en: rampas (velocidad de calentamiento) y mesetas de temperatura (tiempo-temperatura) y los cambios de flujo de gases entre los pretratamientos y el RTP propiamente dicho.

II.3.5.2.- Procedimiento experimental y condiciones.

Los pasos para realizar un RTP fueron los siguientes:

1. Carga del reactor y purgado de las líneas.
2. Pretratamiento para eliminar H_2O e impurezas fisisorbidas.
3. RTP.

Se cargó en el reactor 200 mg del catalizador a analizar y se purgaron las líneas de flujo barriendo con N_2 durante 10 minutos. El pretratamiento consistió en hacer pasar un flujo de N_2 de $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ calentando hasta una temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a razón de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ y manteniendo durante media hora a esta temperatura. Luego la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente en flujo de N_2 . A continuación se comenzó a pasar

por el reactor la mezcla de H₂(5%)/Ar con un caudal de 60 cm³·min⁻¹. Una vez que la línea de base del detector estuvo estable por 5 minutos se aplicó una rampa de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ hasta llegar a una temperatura de 800 °C. Simultáneamente el equipo realizó la adquisición y registro de datos: señales del detector CCT (Volts) y temperatura (°C) en función del tiempo (seg).

Para evitar que se produzcan elevados gradientes de concentración de H₂ a través del lecho la reducción debe conducirse bajo condiciones diferenciales, sin embargo la diferencia de concentración de H₂ entre la entrada y la salida del reactor debe ser lo suficientemente grande para que sea detectable con exactitud razonable. Existen dos números característicos que facilitan la adecuada elección de las variables experimentales y garantizan obtener perfiles de forma óptima y comparables unos con otros. Los parámetros experimentales y de mayor influencia en la forma de los perfiles de RTP son los siguientes:

β : velocidad de calentamiento (°C·min⁻¹).

n_0 : cantidad inicial de especies reducibles (μmol).

F_v : flujo volumétrico total de gas reductor (cm³·s⁻¹).

C_0 : concentración de H₂ en la mezcla gaseosa (μmol·cm⁻³).

Monti y Baiker definieron un número característico K (seg) de la siguiente manera, Ecuación II.21:

$$K = \frac{n_0}{F \cdot C_0} \quad \text{Ecuación II.21.}$$

Si el valor de β está entre 0,1 y 0,3 °C·min⁻¹, K debe estar entre 55 y 140 s para obtener un perfil de reducción óptimo ($K < 55$ s la sensibilidad es muy baja, $K > 140$ s

la cantidad de H₂ consumida es muy grande).

Por su parte, Malet y Caballero propusieron otro número característico P que incluye la velocidad de calentamiento y tiene la expresión dada en la Ecuación II.22.

$$P = \frac{\beta \cdot n_0}{K \cdot C_0} \quad \text{Ecuación II.22.}$$

En este caso los perfiles de reducción óptimos se consiguen cuando $P < 20$.

De acuerdo a las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, se tiene que en general los valores de K y P en las experiencias de RTP fueron: $K = 100-135 < 140$ y $P = 0,17 < 20$. Con lo que las experiencias caen dentro del rango adecuado de trabajo para obtener un perfil óptimo.

Los gases de salida del reactor se enviaron a la celda de conductividad para medir y registrar el consumo de H₂ en función de la temperatura del lecho catalítico. La cuantificación del H₂ consumido se realizó en base a la integración del área bajo la curva correspondiente a un perfil determinado. Para ello se conoce el factor de conversión del equipo, f , que fue determinado sobre una muestra estándar de AgO en las mismas condiciones en que se realizaron los RTP. En la Ecuación II.24 se presenta el valor de f determinado y utilizado para realizar las cuantificaciones.

$$f = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{H_2} \cdot V^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad \text{Ecuación II.24.}$$

II.3.6.- Oxidación a temperatura programada (OTP).

Es una técnica utilizada para medir la cantidad y tipo de los depósitos carbonosos formados sobre los catalizadores durante el transcurso de la reacción. Se

basa en la oxidación de estos residuos carbonosos a CO_2 mediante una corriente de O_2 diluido y aplicando una rampa de temperatura. Esto produce el quemado del carbón depositado sobre el catalizador durante la reacción catalítica. El CO_2 formado pasa por un reactor que contiene un catalizador de Ni/Kieselguhr que logra la conversión completa del CO_2 en CH_4 . La corriente de salida del metanador es enviada a un detector (FID) donde se mide la variación de la señal del FID y la temperatura del reactor en función del tiempo.

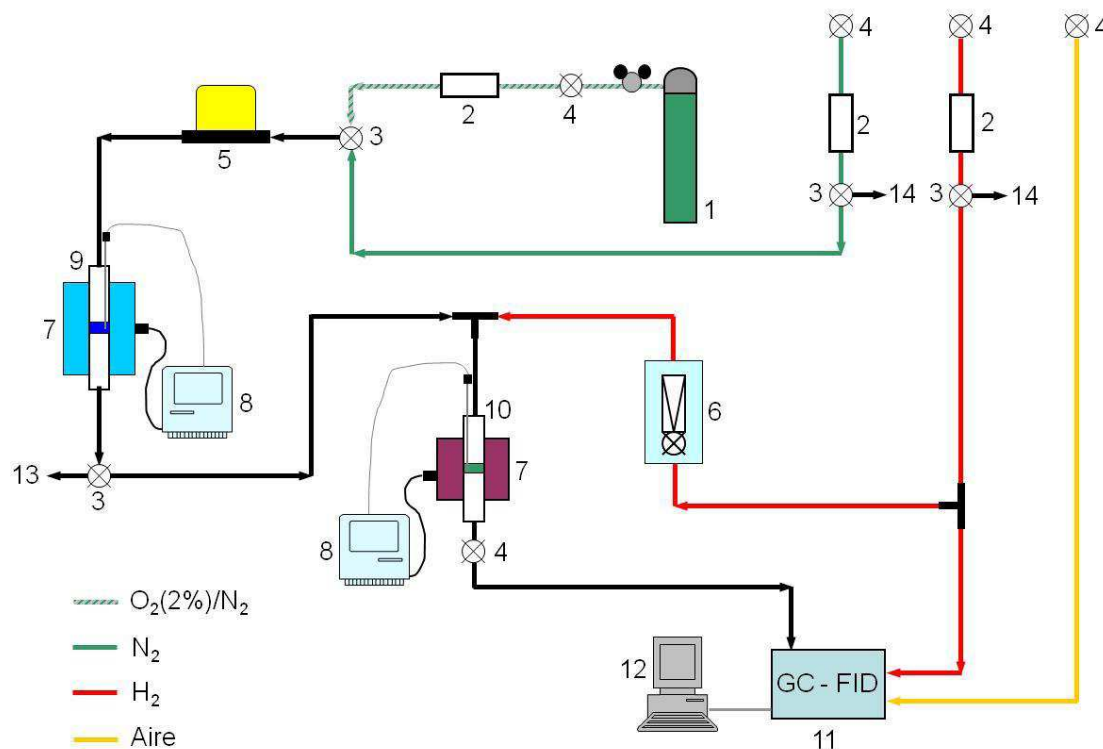
II.3.6.1.-Descripción del equipo de OTP.

El equipo utilizado para realizar la oxidación a temperatura programada se muestra en la Figura II. 5 y consta:

- Zona de suministro de gases.
- Zona de reacción.
- Zona de metanación.
- Zona de detección.

La zona de suministro de gases se divide en: gases de línea (N_2 , H_2 y Aire) para el funcionamiento del cromatógrafo-FID y el metanador, y un tubo de alimentación de mezcla $\text{O}_2(2\%)/\text{N}_2$ para la oxidación. Todas las líneas cuentan con un cartucho de tamiz molecular de zeolita tipo 3A.

La zona de reacción está formada por un reactor tubular de cuarzo que va montado en un horno de alta temperatura controlado por un controlador-programador marca RKC modelo Rex-P90. La temperatura es monitoreada mediante una termocupla tipo “J” que va colocada en el lecho catalítico. El caudal de gases que entra al reactor es controlado mediante un controlador de flujo másico marca Brooks.



Referencias

- | | |
|--|--|
| 1. Tubo mezcla de O ₂ (2%)/N ₂ . | 8. Programador de temperatura. |
| 2. Tamiz molecular tipo 3A. | 9. Reactor de cuarzo. |
| 3. Llave de tres vías. | 10. Reactor metanador. |
| 4. Llave de corte. | 11. Detector de ionización de llama (FID). |
| 5. Controlador de flujo másico. | 12. Sistema de adquisición de temperatura y señal del FID. |
| 6. Rotámetro. | 13. Línea de venteo. |
| 7. Horno Calefactor. | 14. Línea de vacío. |

Figura II. 5.- Representación del equipo de oxidación a temperatura programada (OTP).

El metanador está constituido por un reactor de vidrio que contiene un lecho catalítico de Ni-Kieselguhr. Este posee un horno calefactor y un controlador propio y es alimentado con una corriente gaseosa formada por la mezcla de H₂ puro y el efluente del reactor. El flujo de H₂ es regulado mediante una válvula de aguja y un rotámetro de vidrio. En el metanador, el CO₂ producido por la combustión del carbón o coque depositado es transformado en CH₄.

La zona de detección la constituye un detector de ionización de llama (FID) en el que se quema el CH₄ proveniente del metanador. La señal generada por el FID es

adquirida y registrada por un software específico a la vez que se registra simultáneamente la temperatura del lecho catalítico.

II.3.6.2.- Procedimiento experimental y condiciones.

Las condiciones experimentales de operación del equipo se muestran en la Tabla II.4. Previo al comienzo de la experiencia de OTP el metanador debe ser activado, esto es, se llevó lentamente hasta 400 °C en una corriente de H₂ puro, manteniéndose a esta temperatura por el resto de la experiencia.

Tabla II.4.- Condiciones experimentales de las experiencias de oxidación a temperatura programada (OTP).

Parámetro	Valor
Caudal de la mezcla O ₂ (2%)/N ₂ (cm ³ ·min ⁻¹)	60
Caudal de H ₂ del metanador (cm ³ ·min ⁻¹)	60
Temperatura del metanador (°C)	400
Temperatura inicial del reactor (°C)	20-30
Temperatura final del reactor (°C)	800
Velocidad de calentamiento (°C·min ⁻¹)	10

A continuación se cargaron en el reactor aproximadamente 50 mg de un catalizador probado en actividad catalítica. Una vez colocado el reactor en el equipo se hizo pasar la mezcla de O₂(2%)/N₂ hasta que la señal detectada en el FID se mantuvo estable por 5 minutos. Luego, se comenzó la rampa de calentamiento mientras se registró mediante el software específico: las señales del detector FID (mV) y la temperatura del reactor (°C) en función del tiempo (seg).

Previo a realizar las cuantificaciones del carbón depositado sobre los catalizadores empleados en la reacción, se debió calibrar el equipo de OTP. Se calculó

el factor de conversión, f , que permitió transformar la señal de salida del FID (mV) en gramos de carbón. Este factor de conversión se determinó realizando experiencias OTP sobre distintas masas de una muestra con contenido de carbón conocido. Se seleccionaron tres masas de muestra de forma tal que el contenido de carbón de cada una de ellas estuviera dentro del rango de contenido de carbón de las muestras a analizar. La muestra fue pretratada en flujo de N_2 de $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora para eliminar las impurezas que pudiera tener adsorbidas. Luego se realizó la oxidación en las mismas condiciones que las dadas en la Tabla II.4 y así se obtuvieron para cada una de las masas los perfiles de OTP presentados en la Figura II.6.

El área bajo cada una de las curvas representa la cantidad de CH_4 detectado, que es proporcional a la cantidad de CO_2 producido durante la experiencia que es, a su vez, equivalente a la cantidad de carbón presente en la muestra. En base a la cantidad de carbón que tiene cada muestra y al área bajo la curva de OTP respectiva obtenida por integración numérica (Tabla II.5) se construyó la curva de calibrado presentada en la Figura II.7.

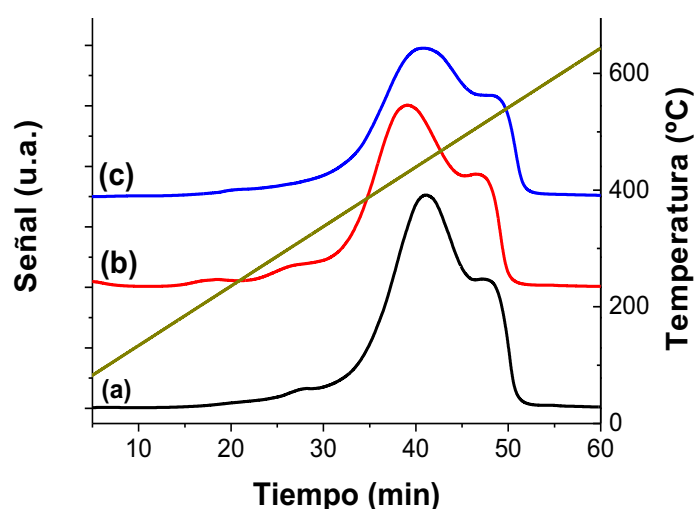


Figura II.6.- Perfiles de OTP para las muestras de contenido de C conocido. (a) 25 mg, (b) 50mg, (c) 75 mg.

Tabla II.5.- Contenido de C de las muestras y áreas obtenidas de los perfiles de OTP respectivos.

Muestra	Contenido de C (mg)	Area (V·min)
M1 (25mg)	2,07	22,3
M2 (50 mg)	4,01	40,5
M3 (75 mg)	6,04	54,3

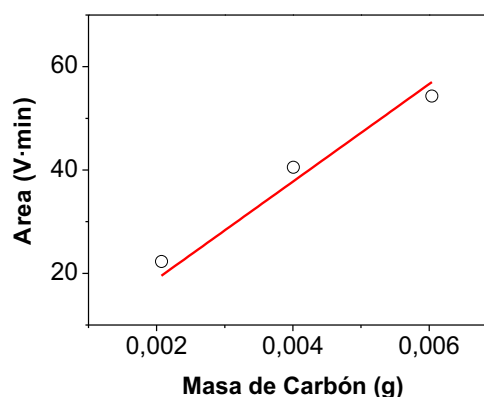


Figura II.7.- Curva de calibrado para determinar el factor de conversión (f) de las experiencias de OTP. ($r^2 = 0,969$)

Realizando una regresión por cuadrados mínimos de los datos del área en función del contenido de carbón, se obtuvo el valor de la pendiente m de la curva de calibrado del detector FID. El factor de conversión f del equipo corresponde a la inversa del valor de la pendiente m y se determinó mediante la Ecuación II.25.

$$f = \frac{1}{m} = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ g}_{\text{carbón}} \cdot \text{mV}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad \text{Ecuación II.25.}$$

donde:

f : factor de conversión ($\text{g}_C \cdot \text{mV}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

m : pendiente de la curva de calibrado ($\text{mV} \cdot \text{min} \cdot \text{g}_C^{-1}$).

Con el factor f y las áreas de consumo de O_2 de los perfiles de OTP se pudo determinar el contenido de carbón del catalizador. Además, la forma de los perfiles obtenidos, las deconvoluciones realizadas y las temperaturas de los máximos de los picos permitieron diferenciar entre distintos tipos de carbón presente en cada muestra.

II.3.7.- Desorción de NH_3 a temperatura programada (DTP- NH_3).

La técnica de desorción a temperatura programada consiste en medir la evolución del gas desorbido desde una muestra sólida (catalizador) a medida que se aumenta la temperatura de la misma. Este gas (adsorbato) fue previamente adsorbido en condiciones determinadas. Variando el adsorbato y dependiendo del tipo de catalizador, se pueden analizar distintas propiedades y caracterizar distintos tipos de sitios activos presente en la superficie del catalizador. Así, para medir sitios básicos se utiliza como adsorbato la molécula de CO_2 , mientras que para determinar sitios ácidos se utiliza la molécula de NH_3 . La técnica consiste en saturar la superficie del sólido mediante la adsorción de un gas a una temperatura dada y constante. Una vez alcanzada la saturación, se realiza la desorción del mismo mediante el aumento controlado de la temperatura. Durante la etapa de desorción se mide la evolución del gas desorbido en función del tiempo o de la temperatura. Para ello se emplea un detector adecuado, como por ejemplo un FID (detector de ionización de llama), TCD (detector de conductividad térmica) o un espectrómetro de masas, tal cual es el caso de las experiencias realizadas en este trabajo.

Se sabe que el Ni es activo en la descomposición de NH_3 [18,19], por lo tanto es probable que al utilizar NH_3 como adsorbato se descomponga en N_2 y H_2 . Con el objetivo de estudiar el comportamiento hidrogenolítico de las partículas metálicas soportadas de Ni^0 se utilizó NH_3 como adsorbato. En este trabajo se utilizó la técnica de DTP- NH_3 para estudiar en la descomposición de NH_3 y durante las experiencias de desorción también se midieron las evoluciones de H_2 y N_2 .

II.3.7.1.- Descripción del equipo.

El equipo utilizado es el mismo que el utilizado en las experiencias de quimisorción selectiva de N_2O y la representación del mismo se muestra en la Figura II.4. El equipo consta de un reactor de cuarzo de forma tubular, calentado mediante un horno eléctrico controlado por un controlador universal marca RKC modelo Rex-90 y una termocupla tipo “J” para medición y control de la misma. El efluente del reactor fue monitoreado continuamente mediante un analizador de gases por espectrometría de masas marca Balzers acoplado a una PC que registra y guarda la información.

II.3.7.2.- Procedimiento y condiciones experimentales.

Las experiencias de DTP- NH_3 constaron de tres etapas:

1. Pretratamiento de la muestra a analizar.

Se utilizaron 200 mg del precursor calcinado que se cargaron en el reactor de cuarzo. Previo a la adsorción de NH_3 , los precursores fueron reducidos a 500 °C durante 1 hora en flujo de H_2 ($60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), la temperatura final se alcanzó con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. El H_2 para la reducción, previo a ingresar al reactor, pasó por un controlador de flujo másico. La llave a la salida del reactor (Figura II.4-4) permitió que el efluente del reactor fuera enviado al sistema de venteo. La temperatura durante el pretratamiento fue controlada por un programador-controlador de temperatura. Finalizada la reducción de la muestra, y sin enfriar, se cambió el flujo de H_2 a He y se mantuvo a 500 °C durante 30 minutos, luego se enfrió hasta estabilizar en 100 °C siempre en flujo de He ($60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$).

2. Adsorción de NH_3 y barrido.

Previo a la adsorción se prendió el espectrómetro de masas (Figura II.4-13) que

se utilizó como detector y con el cual se siguió la evolución de determinadas señales. Mediante la llave a la salida del reactor (Figura II.4-4) se permitió que ingrese He al espectrómetro de masas. Se confeccionó a través del sistema de adquisición de datos (Figura II.4-18) un registro de las señales de los fragmentos más importantes a seguir durante las etapas de adsorción y desorción de NH_3 . Las señales que se midieron y los fragmentos más importantes que representan fueron las siguientes:

- m/e: 2 (H_2)
- m/e: 4 (He)
- m/e: 14 (N_2 , NH_3)
- m/e: 15 (NH_3)
- m/e: 16 (NH_3)
- m/e: 17 (NH_3 , H_2O)
- m/e: 18 (H_2O)
- m/e: 28 (N_2)
- m/e: 32 (O_2)
- m/e: 44 (CO_2)

La adsorción de NH_3 se realizó a 100 °C haciendo pasar la mezcla NH_3/He al 1%v/v de NH_3 (Figura II.4-3) sobre el catalizador durante 1 hora. El caudal de la mezcla fue de $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ que se midió mediante un rotámetro (Figura II.4-7). La adsorción de NH_3 sobre la muestra se realizó hasta la saturación de la superficie del sólido, lo cual se evidenció por la constancia en la señal correspondiente al fragmento $m/e = 16$ observada en el espectrómetro de masa. Normalmente el tiempo transcurrido hasta lograr la completa saturación de la superficie osciló entre 30 minutos y 1 hora. Cumplida esta etapa, se realizó un barrido con flujo de He ($60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) para eliminar el NH_3 adsorbido físicamente en la superficie del catalizador. Esto se realizó hasta lograr nuevamente una constancia en el valor de la señal $m/e = 16$, de esta manera se

consideró que se eliminó todo el NH₃ fisisorbido.

3. Desorción de NH₃ a temperatura programada.

La desorción del NH₃ adsorbido se realizó haciendo pasar un flujo de He por el reactor de 60 cm³·min⁻¹ y aumentando la temperatura desde 100 °C hasta 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹. Durante este período se registraron las señales anteriormente indicadas y la temperatura del lecho catalítico, ambas en función del tiempo.

Los datos de intensidad de las señales de los distintos fragmentos (en particular, la señal 16 característica de amoníaco) fueron graficados en función del tiempo y de la temperatura con lo cual se obtuvieron los perfiles de DTP-NH₃ correspondientes a los distintos catalizadores.

II.3.8.- Espectroscopía XPS.

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo Axis Ultra DLD (Kratos Tech.). Las muestras fueron reducidas “*exsitu*” en atmósfera de H₂. La temperatura de reducción dependió de la muestra pero fueron las mismas que las empleadas en los tratamientos de activación previos a las experiencias de actividad catalítica. Es decir, las muestras de Cu fueron reducidas a 300 °C y las de Ni y bimetálicas (Cu:Ni y Co:Ni) fueron reducidas a 500 °C. Las muestras reducidas fueron evacuadas (10⁻⁶ bar) en una precámara a temperatura ambiente y antes de la medida se realizó un decapado con cañón de Ar operado a 5 KeV y una corriente de 20 mA.

Para obtener los espectros el equipo utiliza una fuente monocromática de AlK_α (1486,6 eV) trabajando a un voltaje de 15 KV y una intensidad de corriente de 10 mA. Para realizar la asignación de las señales detectadas se utilizó como referencia interna la

energía de enlace del C1s (284,9 eV), correspondiente a la señal del carbón (especies adsorbidas probablemente provenientes de la contaminación ambiental). De esta manera se ubicaron las señales detectadas respecto a una misma referencia.

Los espectros generales se tomaron a 120 eV de energía de paso y para los espectros de alta resolución se utilizó una energía de paso de 20 eV. Los espectros así obtenidos se analizaron utilizando el software Casa XPS que permite realizar deconvoluciones de la señal. Luego de la sustracción de la línea de base, los espectros se ajustaron mediante una combinación de funciones Lorentzianas y Gaussianas. En base a estas deconvoluciones se calcularon las relaciones atómicas superficiales determinadas por XPS.

II.4.- Condiciones de análisis cromatográfico.

Las muestras fueron analizadas por cromatografía gaseosa en línea para lograr la separación y cuantificación de los compuestos presentes en las muestras. Para ello se utilizó un cromatógrafo marca Varian CP 3380 con una columna Graphpac GC 0.1% AT-1000 para la separación de reactivos y productos y un detector por ionización de llama (FID) para la detección de los mismos. La señal de salida del detector fue enviada a un integrador marca Shimadzu modelo CR-3A, a través del cual se registró y cuantificó el análisis cromatográfico. El mismo está constituido por un cromatograma gráfico y una tabla con los tiempos de retención y las áreas de integración de cada pico detectado. En la Tabla II.6 se muestran las condiciones utilizadas en el cromatógrafo para analizar las muestras. En el Anexo A se detallan las experiencias realizadas para poner a punto las condiciones del análisis cromatográfico.

Los productos detectados y cuantificados en el cromatógrafo fueron: anhídrido

Tabla II.6.- Condiciones utilizadas para el análisis cromatográfico del efluente del reactor.

Parámetro		Valor
Columna	Longitud (cm)	180
	Diámetro (mm)	3,2
	Presión (bar)	6
	Caudal de N ₂ (“carrier”) (cm ³ ·min ⁻¹)	90
	Temperatura columna (° C)	120 (isotérmico)
Detector	Temperatura (°C)	250
	Caudal de H ₂ (cm ³ ·min ⁻¹)	30
	Caudal de Aire (cm ³ ·min ⁻¹)	300
	Rango	10
Tiempo de análisis		15 min

maleico (AM), anhídrido succínico (AS), γ -butirolactona (GBL), ácido propiónico (AP) y metano (M). En base a las áreas integradas de los picos obtenidos del reporte cromatográfico y con los factores de respuesta relativos (f_{irel}) del detector FID determinados previamente (ver Anexo A) se pudo calcular la conversión de reactivo (X_{AM}) y los rendimientos (Y_i) y selectividades (S_i) hacia cada producto. Estos parámetros se calcularon de la siguiente manera. La Ecuación II.26 es la definición de la conversión del reactivo y el cociente de caudales molares de AM se reemplazó por la fracción molar respectiva calculada a partir del análisis cromatográfico.

$$X_{AM}(\%) \equiv \left(1 - \frac{F_{AM}}{F_{AM}^0}\right) \cdot 100 = (1 - y_{AM}) \cdot 100 \quad \text{Ecuación II.26}$$

donde:

X_{AM} : conversión del reactivo, AM.

F_{AM}^0 : Caudal molar de reactivo de entrada al reactor (mol·h⁻¹).

F_{AM} : Caudal molar de reactivo de salida del reactor (mol·h⁻¹).

y_{AM} : fracción molar de AM detectada en el FID.

En la Ecuación II.27 se muestra la manera en que se calcularon los rendimientos a cada producto detectado, como el cociente de caudales producidos respecto al caudal de reactivo alimentado.

$$Y_i(\%) \equiv \frac{F_i}{F_{AM}^0} \cdot 100 = y_i \cdot 100 \quad \text{Ecuación II.27}$$

donde:

Y_i : rendimiento molar del producto i.

F_i : Caudal molar del producto i de salida del reactor ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$).

F_{AM}^0 : Caudal molar de reactivo de entrada al reactor ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$).

y_i : fracción molar del producto i detectado en el FID.

Por último las selectividades fueron calculadas como la relación entre las moles generadas de un producto dado por mol de otro producto y que resulta ser el cociente de dos rendimientos como se puede ver en la Ecuación II.28 [20].

$$S_i \equiv \frac{F_i}{F_j} = \frac{Y_i}{Y_j} = \frac{y_i}{y_j} \quad \text{Ecuación II.28}$$

donde:

S_i : selectividad molar del producto i respecto del producto j.

F_i y F_j : caudales molares de los productos i y j respectivamente ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$).

Y_i y Y_j : rendimientos molares de los productos i y j respectivamente.

y_i y y_j : fracciones molares de los productos i y j detectados en el FID.

II.5 - Actividad catalítica.

En base al análisis realizado en el Capítulo I y de acuerdo a los objetivos de la presente tesis, se decidió trabajar en un sistema continuo y con un reactor de lecho fijo. Como se mencionó en el Capítulo I, se trabajó alimentando el reactor con AM puro vaporizado que es arrastrado por la corriente de H_2 gaseoso que entra al reactor. Esto es,

sin que intervenga otro reactivo que pudiese interferir o modificar el comportamiento del catalizador o de la misma molécula de AM.

Teniendo en cuenta estas consideraciones la primera etapa fue el diseño y construcción del equipo de actividad catalítica.

II.5.1.- Descripción del equipo de reacción.

Se diseñó y construyó un equipo de actividad catalítica completo acoplado a un sistema de análisis de reactivos y productos por cromatografía gaseosa en línea. La Figura II. 8 es una representación del equipo que se puede dividir en tres zonas de acuerdo a su función, que son:

- a) Zona de alimentación de gases y reactivos.
- b) Zona de reacción.
- c) Zona de muestreo de reactivos y productos.

a).- La zona de alimentación de gases está formada por llaves de corte, controladores de flujo másico y rotámetros que permitieron seleccionar el gas que entra a la zona de reacción así como de controlar o regular el caudal del mismo. Estas líneas contaron con un tren de purificación para la eliminación del agua y del oxígeno que puedan estar presentes. Cada línea de gas por separado contó con un tamiz molecular de zeolita tipo 3A que retiene el agua y un cartucho de manganeso que retiene el oxígeno. Estos cartuchos se agotan y pierden su capacidad de retención por lo que se adoptó un protocolo de regeneración aplicado periódicamente cada 100 horas de uso, el protocolo de regeneración se muestra en la Tabla II.7. El diseño del equipo se realizó previendo esta situación por lo que cuenta con líneas de conexión a vacío y sistema de calefacción para regenerar la zeolita, y una línea de H₂ y calefacción para regenerar el Mn.

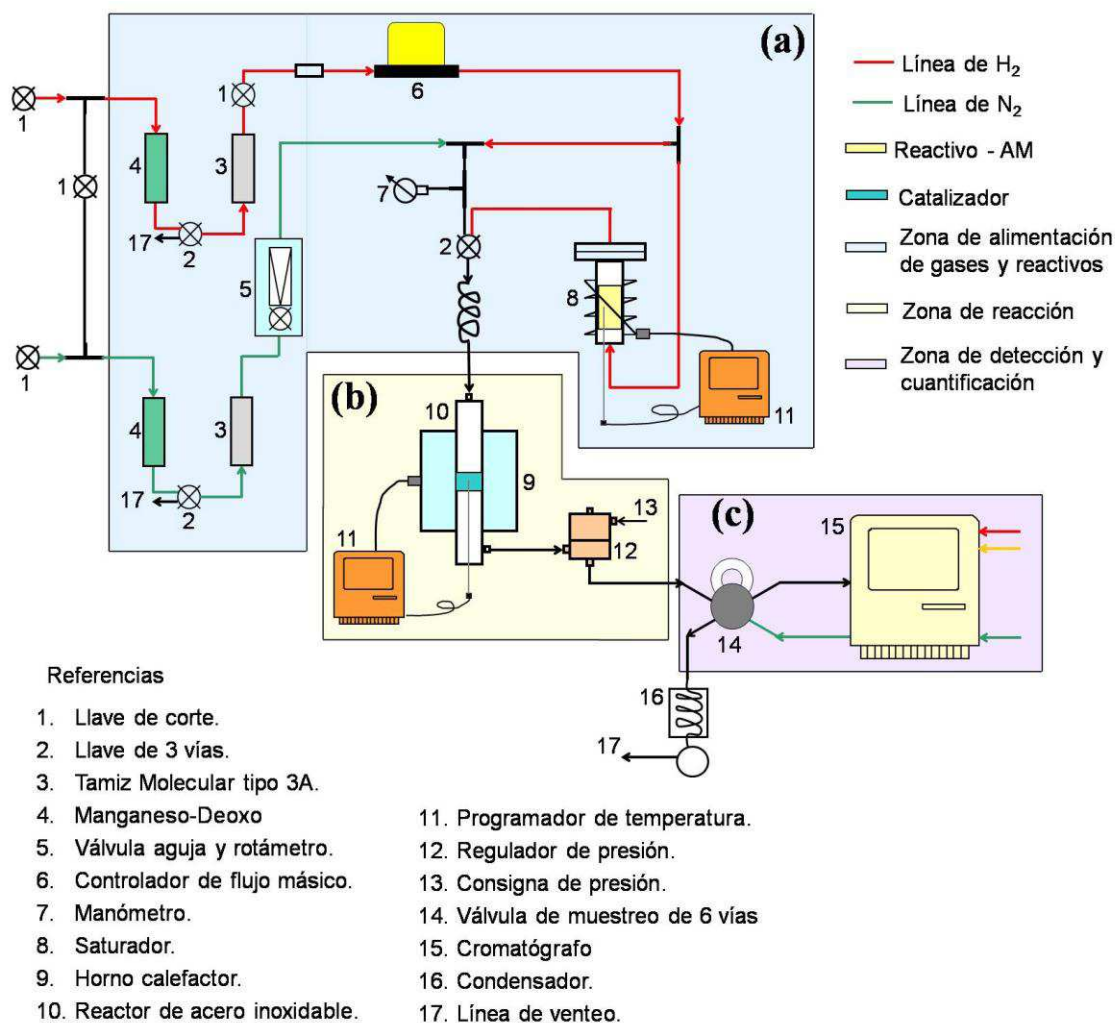


Figura II. 8.- Representación del equipo de actividad catalítica. (a) Zona de alimentación de gases y reactivos, (b) zona de reacción, (c) Zona de detección y cuantificación.

Tabla II.7.- Condiciones de regeneración de los cartuchos de Zeolita y de Manganeso usados como trampas adsorbedoras sw H₂O y O₂ respectivamente.

Zeolita		Manganeso	
Vacío (bar)	1·10 ⁻³	Caudal de H ₂ (cm ³ ·min ⁻¹)	100
Velocidad de cal. (°C·min ⁻¹)	10	Velocidad de cal. (°C·min ⁻¹)	4
Temperatura (°C)	350	Temperatura (°C)	400
Tiempo (h)	3	Tiempo (h)	1

El AM se colocó en el saturador (Figura II.8-8) que consiste en un cartucho de acero inoxidable que tiene una brida de cierre de 6 tuercas y 6 bulones (para evitar pérdidas cuando se trabaja a alta presión) y a su vez permitió la carga y descarga periódica de AM. Cuenta con una vaina interna de acero inoxidable en donde va colocada una termocupla tipo “J” y tiene una conexión de entrada para el H₂ y una de salida para la mezcla AM/H₂. El caudal de H₂ es controlado a la entrada mediante un controlador de flujo másico marca Aalborg modelo GFC17. El saturador es calefaccionado mediante un horno eléctrico que cuenta con un controlador para mantener constante la temperatura del AM fundido.

b).- La zona de reacción está constituida por el reactor, el horno calefactor con su sistema de control y medición de temperatura y un dispositivo de regulación de presión del sistema. En la Figura II. 9 se puede ver una foto de la zona de reacción del equipo, en la Figura II. 10-(a) una foto en detalle del reactor y en la Figura II. 10-(b) una representación y corte longitudinal del mismo detallando las zonas más importantes.

El reactor es de sección anular ya que en el interior del mismo se encuentra la vaina de acero inoxidable en la cual va inserta la termocupla de medición de temperatura. En la Tabla II.8 se presentan las variables geométricas más importantes que definen el reactor. La parte inferior del reactor tiene una malla de acero inoxidable que sirvió de soporte del relleno. Para completar el volumen muerto del reactor el relleno utilizado fue “*carborundum*” que se colocó por debajo del lecho catalítico y por encima del lecho catalítico. Por sus características granulares, este material contribuyó a la turbulencia del flujo gaseoso y disminuir así los perfiles de concentración o temperatura radiales en el reactor, garantizando una zona de reacción más homogénea en cuanto a concentración y temperatura.

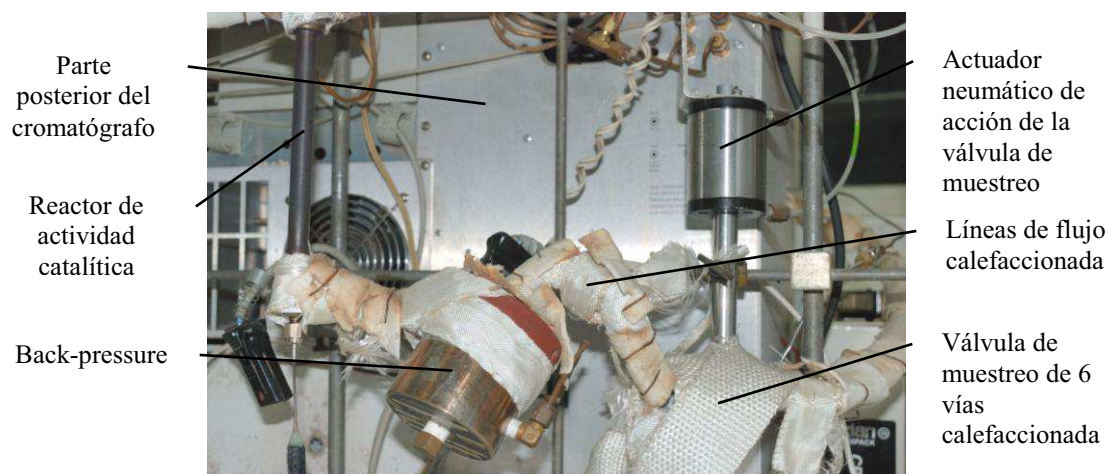


Figura II. 9.- Fotografía del equipo de actividad catalítica. Zona de reacción.

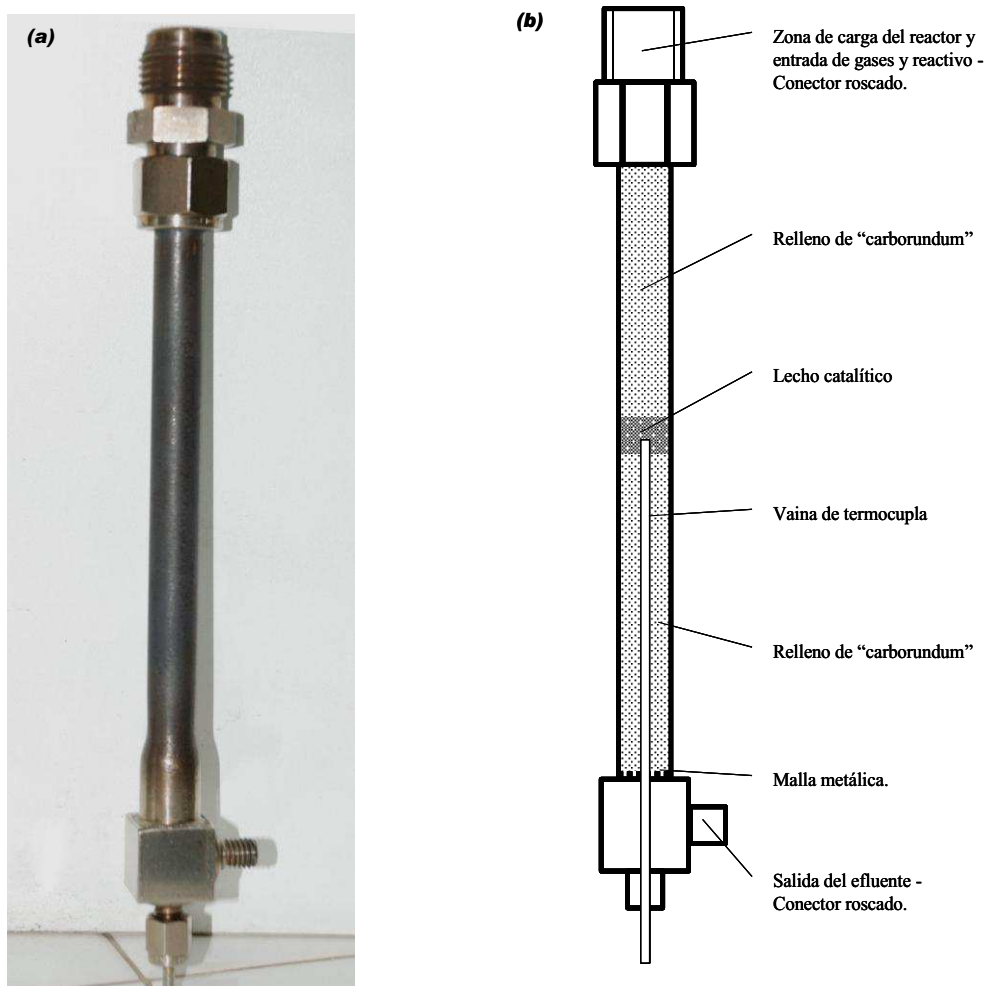


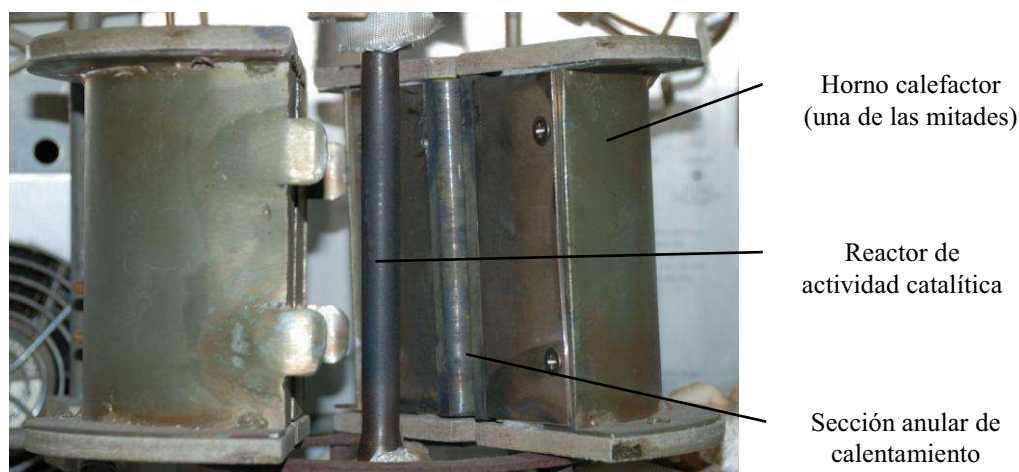
Figura II. 10.- (a) Fotografía del reactor utilizado en las experiencias de actividad catalítica. (b) Representación esquemática en corte longitudinal del reactor.

Tabla II.8.- Dimensiones geométricas del reactor de actividad catalítica.

Diámetro interior del reactor (mm)	Longitud del reactor (mm)	Diámetro externo de la vaina (mm)	Longitud total de la vaina (mm)
9,7	200	3,18	150

La temperatura de reacción fue monitoreada con una termocupla tipo “J” y conectada a un controlador-programador digital PID marca RKC modelo REX-P90. Este controlador está acoplado al horno calefactor constituyendo un sistema de control de lazo cerrado que mantuvo la temperatura de reacción constante durante la experiencia de actividad. El horno calefactor es de forma cilíndrica con un diámetro total de 200 mm y partido en dos mitades, tiene una altura efectiva de 100 mm y una sección anular central de 13 mm de diámetro que se ajusta al diámetro exterior del reactor. El diseño del horno permite trabajar hasta un máximo de 600 °C. En la Figura II. 11 puede verse una fotografía del horno y del reactor armado y colocado en el equipo.

A la salida del reactor, y antes de la zona de muestreo, el equipo cuenta con un regulador de presión marca Mity-Mite. Este dispositivo, que puede apreciarse en la

**Figura II. 11.- Fotografía mostrando el horno calefactor y el reactor.**

fotografía de la Figura II. 9, posee conexiones de entrada y salida para los gases y un “*set-point*” local que es el que fija la presión de trabajo del sistema.

c).- La zona de muestreo del reactivo y de los productos de la reacción está constituida por una válvula cromatográfica de 6 vías acoplada a un sistema de muestreo automático. La válvula es accionada mediante un actuador que funciona con aire comprimido. Este actuador es accionado por un relé, que a su vez es manejado por un dispositivo automático que realiza muestreos en ciclos de tiempo periódicos. En la Figura II. 9 se indica la ubicación de la válvula y del sistema de muestreo automático.

El reactor, las líneas de flujo, los conectores y válvulas de corte fueron todos de acero inoxidable 316 de manera de poder realizar experiencias a presión atmosférica o a presión elevada. Esto también garantizó que el equipamiento no sufriera el ataque químico de los productos utilizados ni que interfiriera en la reacción actuando como “catalizador” descomponiendo o modificando los reactivos y/o productos de reacción. Las cañerías son de diámetro externo de 3,2 mm y se estuvieron calefaccionadas desde la salida del saturador hasta el reactor y de la salida del reactor hasta la zona de venteo. También se calefaccionaron adecuadamente las cañerías que van al cromatógrafo. Antes de que el efluente del reactor vaya al sistema de venteo se colocó un condensador que retuvo todos los productos condensables mientras que los gases fueron al sistema de venteo.

II.5.2 – Descripción de los ensayos catalíticos realizados.

II.5.2.1.- Condiciones generales de operación del equipo.

Se describe la operatoria común a todas las experiencias de actividad realizadas, cuyo ciclo de operación del equipo de reacción consistió típicamente en:

1. Carga del reactor. Se colocó primero una cantidad de “*carborundum*” que fue la misma en todas las experiencias. A continuación se cargó la masa del catalizador previamente pesada y por último se colocó una nueva cantidad de “*carborundum*” hasta completar el volumen del reactor.
2. Activación del catalizador. La activación del catalizador cargado consistió en reducir la muestra en flujo de H₂ puro a una temperatura determinada por el término de 1 hora. Después de esta etapa de activación los catalizadores son llevados a la temperatura de reacción, siempre en flujo de H₂.
3. Ensayo de reacción. Cuando se alcanzó la temperatura de reacción previamente fijada y el saturador mantuvo la temperatura estable se comenzó a alimentar el reactivo. El temporizador digital permitió seleccionar y mantener siempre igual los tiempos de muestreo y los tiempos entre muestreos.
4. Descarga del reactor. Luego de terminado el período de reacción se cortó la alimentación de ambos reactivos y se enfrió el catalizador en flujo de N₂. Por último la muestra de catalizador utilizado se descargó y conservó para el caso en que se requiriese utilizarla para una posterior caracterización.

II.5.2.2.- Ensayos catalíticos realizados.

Se realizaron las experiencias típicas para determinar las condiciones de operación del reactor que garantizaron que se trabajó bajo condiciones de neto régimen químico, es decir, minimizar, al punto de eliminar, todo tipo de resistencia a la difusión de materia. Estas experiencias se muestran detalladamente en el anexo B.

A continuación se describen los diferentes tipos de ensayos catalíticos que se realizaron y las condiciones experimentales en que fueron realizados.

a) Ensayos de actividad de los catalizadores a temperatura constante y presión atmosférica.

Las experiencias consistieron en evaluar los catalizadores a tres temperaturas determinadas y a presión atmosférica durante un período de tres horas. Las condiciones de estas experiencias se presentan en la Tabla II.9.

Una vez cargado el precursor catalítico en el reactor, fue activado “in-situ” en flujo de H₂ de 60 cm³·min⁻¹ durante 1 hora a la temperatura de reducción correspondiente. Esta temperatura fue siempre la misma para cada metal y se presenta en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Tabla II.9.- Condiciones experimentales utilizadas en los ensayos de actividad catalítica.

Parámetro	Valor
Temperatura de reacción (°C)	170-220
Masa de catalizador (mg)	50
Rango de tamaño de partícula (mm)	0,175 - 0,417
Caudal volumétrico total (cm ³ ·min ⁻¹)	150
Tiempo de contacto (g·h·mol ⁻¹)	11,9
Relación molar H ₂ /AM de alimentación	130

Tabla II.10.- Temperaturas de activación en H₂ de los catalizadores preparados.

Metal	Temperatura de activación (°C)
Pt	400
Pd	400
Cu	300
Ni	500
Co	500

A partir de estas experiencias se calcularon los valores de conversión de reactivo y los rendimientos y selectividades hacia los productos en función del tiempo. De esta manera se pudo comparar el comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores en la reacción de hidrogenación de AM. La evolución temporal de la conversión de reactivo, así como la distribución de productos, para cada catalizador permitió establecer los casos en los que existió desactivación del catalizador y cuando el comportamiento del mismo resultó ser estable.

En algunos casos, luego de las experiencias de actividad catalítica, el contenido de residuos carbonosos de los catalizadores fue determinado por oxidación a temperatura programada (OTP).

b) Ensayos de actividad-desactivación-regeneración del catalizador de Cu/SiO₂.

Se eligió el catalizador de Cu/SiO₂ como caso de estudio y se realizaron ensayos de actividad similares a los descritos anteriormente, y a posteriori se estudió la posibilidad de regeneración de la actividad del catalizador en diferentes atmósferas. Estas condiciones se presentan en la Tabla II.11.

Tabla II.11.- Condiciones de las experiencias de actividad-desactivación-regeneración.

Parámetro	Valor
Temperaturas de reacción (° C)	170-180-195-210-220
Presión total de reacción (bar)	1
Masa de catalizador (mg)	50 y 100
Rango de tamaño de partícula (mm)	0,175 - 0,417
Caudal volumétrico total (cm ³ ·min ⁻¹)	150
Relación molar H ₂ /AM de alimentación	130
Tiempo de contacto (g·h·mol ⁻¹)	11,9 y 23,8

Luego de las experiencias de actividad catalítica, el contenido de residuos carbonosos de los catalizadores fue determinado por oxidación a temperatura programada (OTP). De acuerdo a los resultados de actividad catalítica obtenidos y la información alcanzada en las experiencias de OTP, se pudo plantear para este catalizador un modelo cinético de desactivación con actividad residual (DMRA) [21,22].

Referencias del Capítulo II.

-
- [1] R.L. Augustine, *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, Marcel Dekker, Inc., New York, Brasil, Hong Kong, (1996) 287.
- [2] N. Pernicone, F. Traina, *Prep. of Catalysts II* (1975) 321.
- [3] T.E. Holt, A.D. Logan, S. Chakraborti, A.K. Datye, *Appl. Catal.* 34 (1987) 100.
- [4] J.F. Le Page, *Applied Heterogeneous Catalysis*, Ed. Technip. (1979).
- [5] D. Skoog, D. West, *Fundamentos de Química Analítica 8^{va} Ed.* International Thomson Learning (2005).
- [6] S.J. Gergg, K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press N.Y. (1982).
- [7] J.M. Simfelt, J. Carter, D.J.C. Yates, *J. Catal.* 24 (1972) 283.
- [8] *Powder Diffraction File, Fink Method JCPDS Pennsylvania-USA* (1978).
- [9] L.V. Azároff, *Elements of X-Ray Crystallography*, Mc Graw Hill New York (1968).
- [10] C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Ed. CSIC Madrid (2002).
- [11] L.V. Azároff, "Elements of X-Ray Crystallography", Mc G. Hill New York (1968).
- [12] T.K. Hugues, R.H. Houston, R.P. Sieg, *Proceedings of the 135th Natural Meeting, Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prep* 4 (1959) 33.
- [13] B. Nohair, C. Especel, G. Lafaye, P. Mercot, L.C. Hoang, J. Barbier, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 299 (1-2) (2005) 117.
- [14] A. M. Eberhardt, E.V. Benvenuti, C.C. Moro, G.M. Tonetto, D.E. Damiani, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 201 (2003) 247.
- [15] M.A. Dandekar, M.A. Vannice, *J. Catal.* 178 (1998) 621
- [16] A.A. Vasilevich, G.P. Shpiro, A.M. Alekseev, T.A. Semenova, M.I. Markina, T.A. Vasil'eva, O.G. Budkina, *Kinet. Catal.* 16 (1975) 1363
- [17] J.W. Evans, M. Wainwright, A. Bridgewater, D.J. Young, *Appl. Catal.* 7 (1983) 75
- [18] J. Zhang, H. Xu, W. Li, *Appl. Catal. A: General* 296 (2005) 257.
- [19] A.S. Chellappa, C.M. Fischer, W.J. Thomson, *Appl. Catal. A: General* 227 (2002) 231.
- [20] J.J. Carberry, *Chemical and catalytic reaction Engineering*, McGraw-Hill (1976).
- [21] A. Borgna, T.F. Garetto, A. Monzon and C. Apesteguía, *J. Catal.* 146 (1994) 69.
- [22] A. Monzon, E. Romeo and A. Borgna, *Chem. Eng. J.* 94 (2003) 19.

CAPITULO III

Selección del metal.

III.1.- Introducción.

En este capítulo se describen los resultados obtenidos cuando se emplearon los catalizadores metálicos soportados sobre SiO₂. El objetivo es comparar la actividad intrínseca del metal cuando la influencia de otra variable, como podría ser el efecto del soporte o la presencia de un segundo metal, es mínima. Por este motivo se eligió la sílice (SiO₂) como soporte, teniendo en cuenta que tiene una interacción mínima con las fases metálicas formadas sobre su superficie y que, en general, no presenta actividad catalítica. De esta manera se buscó establecer cual, o cuales, de los metales utilizados en esta parte resultó el más apropiado para la hidrogenación selectiva de AM a GBL.

III.2.- Preparación de precursores sobre SiO₂.

Los precursores se prepararon por impregnación de la SiO₂ a humedad incipiente a partir de soluciones acuosas de los nitratos respectivos. Previo a la impregnación, la SiO₂ fue acondicionada siguiendo el procedimiento descrito en la página 33 (Capítulo II).

III.2.1.- Pt(0,6%)/SiO₂.

Se agregó gota a gota 10,2 cm³ de solución acuosa 0,015 M de [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ a 5 g de SiO₂ hasta obtener una pasta, la cual se dejó en reposo durante 2 horas y luego se secó en estufa a 90 °C por 12 horas. El precursor hidratado obtenido se descompuso en una corriente de 60 cm³·min⁻¹ de aire a 400 °C durante 2 horas. La temperatura final de calcinación se alcanzó con una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹.

III.2.2.- Pd(0,6%)/SiO₂.

Se agregó gota a gota 9,4 cm³ de solución acuosa 0,03 M de Pd(NO₃) a 5 g de SiO₂ hasta obtener una pasta, la cual se dejó en reposo durante 2 horas y luego se secó en estufa a 90 °C por 12 horas. El precursor hidratado obtenido se descompuso en una corriente de 60 cm³·min⁻¹ de aire a 400 °C durante 2 horas. La temperatura final de calcinación se alcanzó con una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹.

III.2.3.- Cu(10%)/SiO₂.

Se agregó gota a gota 4,9 cm³ de solución acuosa 0,661 M de Cu(NO₃)₂ a 2 g de SiO₂ hasta obtener una pasta, la cual se dejó en reposo durante 2 horas y luego se secó en estufa a 90 °C por 12 horas. El precursor hidratado obtenido se descompuso en una corriente de 60 cm³·min⁻¹ de aire a 500 °C durante 2 horas. La temperatura final de calcinación se alcanzó con una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹.

III.2.4.- Ni(10%)/SiO₂.

Se agregó gota a gota 4,9 cm³ de solución acuosa 0,718 M de Ni(NO₃)₂ a 2 g de SiO₂ hasta obtener una pasta, la cual se dejó en reposo durante 2 horas y luego se secó en estufa a 90 °C por 12 horas. El precursor hidratado obtenido se descompuso en una corriente de 60 cm³·min⁻¹ de aire a 500 °C durante 2 horas. La temperatura final de calcinación se alcanzó con una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹.

III.2.5.- Co(10%)/SiO₂.

Se agregó gota a gota 11,8 cm³ de solución acuosa 0,980 M de Co(NO₃)₂ a 5 g de SiO₂ hasta obtener una pasta, la cual se dejó en reposo durante 2 horas y luego se secó en estufa a 90 °C por 12 horas. El precursor hidratado obtenido se descompuso en

una corriente de $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de aire a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. La temperatura final de calcinación se alcanzó con una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

III.3.- Caracterización de los precursores calcinados.

III.3.1.- Propiedades texturales y dispersión metálica.

En la Tabla III.1 se resumen las propiedades texturales de la SiO_2 utilizada como soporte y de los precursores óxidos obtenidos luego de las etapas de impregnación y calcinación. En la segunda columna se muestran los valores de la carga metálica (C_M) lograda en cada muestra, determinados por A.A. En el caso de los metales no nobles, Cu, Ni y Co, los precursores tienen una carga metálica similar cercana al 10%. En cambio, los de Pt y Pd comparativamente tienen bajas cargas metálicas en torno al 0,5 %. Los contenidos de metal logrados en las muestras calcinadas estuvieron en el orden del valor para el cual fueron preparados, indicando que la impregnación se realizó apropiadamente.

Tabla III.1.-Caracterización de los precursores óxidos soportados sobre SiO_2 obtenidos por impregnación y calcinación en aire a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Precursor calcinado	C_M ^(a) (% p/p)	S_g ^(b) ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ^(b) ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p ^(b) (nm)
SiO_2	-	254	0,880	13,9
Cu/ SiO_2	9,50	251	0,903	13,0
Ni/ SiO_2	9,65	250	0,851	14,5
Co/ SiO_2	9,21	252	0,865	14,1
Pt/ SiO_2	0,51	250	0,870	13,8
Pd/ SiO_2	0,48	253	0,864	13,7

^(a) C_M : Carga metálica, determinada por absorción atómica.

^(b) S_g : Superficie específica; V_p : Volumen de poro; D_p : Diámetro medio de poro. Determinados por fisiorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ aplicando el método BET y el modelo BJH.

La SiO₂ utilizada como soporte tiene una superficie específica (S_g) de 254 m²·g⁻¹ un volumen de poro (V_p) de 0,880 cm³·g⁻¹ y un diámetro medio de poro (D_p) de 13,9 nm. Los valores de S_g , V_p y D_p obtenidos luego de las etapas de impregnación y calcinación resultaron similares a los del soporte sin impregnar (Tabla III.1). Se puede inferir entonces, que luego de la etapa de impregnación y calcinación, las propiedades texturales de la SiO₂ no fueron sustancialmente modificadas.

A continuación, se presentan en la Tabla III.2 los valores de dispersión metálica (D), el valor de metal expuesto en la superficie (M_{exp}) y el tamaño medio de partícula metálica ($\langle L_p \rangle$) de las muestras preparadas y luego de la reducción respectiva. Las dispersiones metálicas en las muestras de Cu/SiO₂ y Ni/SiO₂ resultaron bajas: 2,1% y 2,5% respectivamente. En cambio, las dispersiones metálicas en Pt/SiO₂ y Pd/SiO₂ fueron sustancialmente mayores: 46% y 21% respectivamente. En el caso del Co, no hay un método aceptado para determinar la dispersión metálica en catalizadores soportados. Por esta razón no se determinó la dispersión metálica para la muestra de Co/SiO₂.

Al multiplicar la carga metálica (C_M) por la dispersión metálica (D), se obtiene un valor que representa la cantidad de moles de metal expuesto por gramo de muestra. Este parámetro resulta adecuado cuando se quiere comparar la actividad catalítica de los diferentes metales. Es el metal expuesto el que resulta accesible a los fenómenos de adsorción-desorción y de reacción de reactivos y productos. Los valores obtenidos se presentan en la cuarta columna de la Tabla III.2 y cabe destacar que resultaron similares para todas las muestras de la serie.

En la última columna de la Tabla III.2 se presentan los tamaños de partícula metálica ($\langle L_p \rangle$) calculados considerando un modelo de partícula cúbica. Las fases

Tabla III. 2.- Metal expuesto y tamaño medio de partícula en las muestras preparadas por impregnación sobre SiO₂ luego de la reducción en H₂.

Muestra	C_M ^(a) (% p/p)	D ^(b) (%)	M_{exp} ^(c) (mmol·g ⁻¹)	$\langle Lp \rangle$ ^(d) (nm)
Cu/SiO ₂	9,50	2,10	1,99	53,8
Ni/SiO ₂	9,65	2,50	2,41	40,5
Co/SiO ₂	9,21	n.d	n.d	n.d.
Pt/SiO ₂	0,51	46,5	2,37	2,65
Pd/SiO ₂	0,48	20,8	1,00	5,82

^(a) C_M : Carga metálica, determinada por absorción atómica expresada en por ciento en peso.

^(b) D : Dispersión metálica, determinada por quimisorción de H₂ para Ni, Pt y Pd y de N₂O para Cu.

^(c) M_{exp} : Metal expuesto en la superficie.

^(d) $\langle Lp \rangle$: Tamaño promedio de partícula metálica, calculado asumiendo modelo de partícula cúbica.

metálicas de Pt y Pd soportado están formadas por partículas de pequeño tamaño, en el orden de los 5 nm. En cambio, las fases de Cu y Ni están formadas por partículas metálicas un orden mayor (alrededor de 50 nm). Para la muestra de Co/SiO₂ no se pudieron calcular estos valores porque no se pudo determinar la dispersión metálica, pero es razonable de esperar que tanto M_{exp} como $\langle Lp \rangle$ resulten similares a los obtenidos con Ni/SiO₂ y Cu/SiO₂. Resumiendo, de la preparación se obtuvieron dos grupos de muestras: uno en base a metales nobles (Pt y Pd), de baja carga y pequeño tamaño de partícula metálica; y otro en base a metales no nobles (Cu, Ni y Co), de alta carga metálica y formados por partículas metálicas grandes. Aun considerando estas diferencias, ambos grupos de muestras tienen valores similares de metal expuesto en la superficie.

III.3.2.- Difractogramas de rayos X.

En la Figura III.1 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas de Cu/SiO₂, Ni/SiO₂, Co/SiO₂ y de la SiO₂ utilizada como soporte. En las

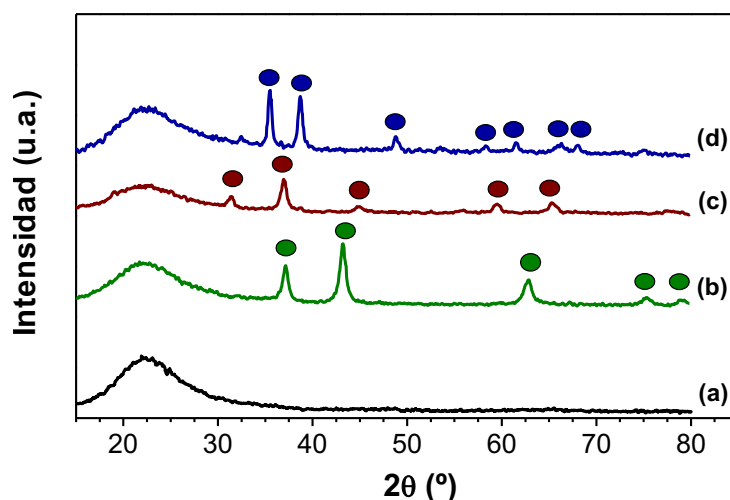


Figura III.1.- Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas a 500 °C en aire. (a) SiO₂, (b) Ni/SiO₂, (c) Co/SiO₂, (d) Cu/SiO₂. Fases: ● NiO, ● Co₃O₄, ● CuO.

Tablas III.3-III.5 se resumen las líneas de difracción principales detectadas para cada precursor óxido, así como las asignaciones respectivas en cada caso. Estas asignaciones se realizaron comparando las distancias interplanares calculadas a partir del difractograma de cada muestra (d_{calc}), aplicando la Ley de Bragg, con los valores informados en las tarjetas del “*International Center for Diffraction Data*” (JCPDS) (d_{JCPDS}).

El difractograma (a) de la Figura III.1 corresponde a la SiO₂ calcinada y sólo se observa el halo característico de la SiO₂ amorfa en la zona de bajos ángulos que va de 15° a 30°. El difractograma (b) corresponde al precursor óxido de Ni/SiO₂ en el que se observa el halo característico de la SiO₂ y 5 picos de difracción. En la Tabla III.3 se muestran los valores 2θ de los picos detectados y sus correspondientes asignaciones. Los valores de d_{calc} así como las intensidades relativas (I_{calc}) se corresponden satisfactoriamente con aquellos para el óxido de níquel (NiO) [1]. Es decir, para este precursor óxido todas las líneas de difracción detectadas son asignables a la formación de una única fase policristalina de NiO puro.

Tabla III.3.- Líneas de difracción de rayos X detectadas para el precursor calcinado Ni/SiO₂ y del NiO (JCPDS 22-1189).

Precursor Ni/SiO ₂			NiO (JCPDS 22-1189)	
$2\theta^{(a)}$ (°)	$d_{calc}^{(b)}$ (nm)	$I_{calc}^{(c)}$ (%)	$d_{JCPDS}^{(d)}$ (nm)	$I_{JCPDS}^{(e)}$ (%)
37,18	0,242	63	0,2412	60
43,22	0,209	100	0,2088	100
62,82	0,148	42	0,1477	35
75,28	0,126	13	0,1259	12
79,29	0,121	8	0,1206	16

^(a) 2θ : ángulo de difracción detectado en el DRX; ^(b) d_{calc} : distancia interplanar calculada.

^(c) I_{calc} : intensidad relativa calculada; ^(d) d_{JCPDS} : distancia interplanar según tarjeta de la JCPDS.

^(e) I_{JCPDS} : intensidad relativa según tarjeta de la JCPDS.

El difractograma obtenido para la muestra de Co/SiO₂ se muestra en Figura III.1, difractograma (c). En el se observan nuevamente 5 picos de difracción mas el halo amorfo de la SiO₂. No se detectó la línea de difracción mas importante (100% de intensidad relativa) asignable a una fase de CoO que debería estar ubicada a $2\theta = 41,79^\circ$. Esto concuerda con el hecho de que en aire y alta temperatura (500 °C) el Co²⁺ es fácilmente oxidado a Co³⁺ [2]. Sin embargo, tampoco están presentes en el difractograma las dos líneas de mayor intensidad correspondientes al Co₂O₃ cristalino ($2\theta = 38,77^\circ$ y $2\theta = 52,53^\circ$). Finalmente, como puede verse en la Tabla III.4, las líneas de difracción detectadas pueden ser asignadas en su totalidad a una fase tipo espinela de Co₃O₄ [3]. Por lo tanto se puede asegurar que en este precursor óxido la única fase cristalina formada y detectada corresponde al Co₃O₄, con estructura tipo espinela.

El difractograma (d) de la Figura III.1 corresponde a la muestra del precursor calcinado Cu/SiO₂ y las líneas de difracción detectadas y la asignación realizada se presentan en la Tabla III.5. Se aprecia en la tabla que todas las líneas de difracción

observadas se corresponden satisfactoriamente con las de una fase cristalina de CuO de estructura tipo tenorita [4]. En este caso tenemos, entonces, para el precursor óxido de Cu/SiO₂ solo la presencia de CuO cristalino tipo tenorita sobre la superficie del soporte.

Tabla III.4.- Líneas de difracción de rayos X detectadas para el precursor calcinado Co/SiO₂ y del Co₃O₄ (JCPDS 9-418).

Precursor Co/SiO ₂			Co ₃ O ₄ (JCPDS 9-418)	
2θ (°)	<i>d_{calc}</i> (nm)	<i>I_{calc}</i> (%)	<i>d_{JCPDS}</i> (nm)	<i>I_{JCPDS}</i> (%)
31,37	0,285	48	0,2860	40
36,95	0,243	100	0,2438	100
44,91	0,202	18	0,2021	25
59,49	0,155	26	0,1556	35
65,30	0,143	30	0,1429	45

^(a)2θ: ángulo de difracción detectado en el DRX; ^(b)*d_{calc}*: distancia interplanar calculada.

^(c)*I_{calc}*: intensidad relativa calculada; ^(d)*d_{JCPDS}*: distancia interplanar según tarjeta de la JCPDS.

^(e)*I_{JCPDS}*: intensidad relativa según tarjeta de la JCPDS.

Tabla III.5.- Líneas de difracción de rayos X detectadas para el precursor calcinado Cu/SiO₂ y del CuO (JCPDS 5-661).

Muestra Cu/SiO ₂			CuO (JCPDS 5-661)	
2θ (°)	<i>d_{calc}</i> (nm)	<i>I_{calc}</i> (%)	<i>d_{JCPDS}</i> (nm)	<i>I_{JCPDS}</i> (%)
35,38	0,2535	100	0,2523	100
38,51	0,2336	94	0,2323	96
48,70	0,1868	29	0,1866	25
58,26	0,1582	12	0,1581	14
61,57	0,1505	21	0,1505	21
66,39	0,1407	22	0,1410	15
68,27	0,1373	20	0,1375	19

^(a)2θ: ángulo de difracción detectado en el DRX; ^(b)*d_{calc}*: distancia interplanar calculada.

^(c)*I_{calc}*: intensidad relativa calculada; ^(d)*d_{JCPDS}*: distancia interplanar según tarjeta de la JCPDS.

^(e)*I_{JCPDS}*: intensidad relativa según tarjeta de la JCPDS.

En síntesis, para los precursores de Ni, Co y Cu soportados, la calcinación en aire a 500 °C originó en cada caso la formación de una única fase cristalina atribuible a un óxido del metal correspondiente. NiO para la muestra de Ni/SiO₂, Co₃O₄ tipo espinela para la muestra de Co/SiO₂ y CuO tipo tenorita para el Cu/SiO₂. Para los precursores óxidos de Pt/SiO₂ y Pd/SiO₂ no se observaron picos de difracción, detectándose solamente el halo característico de la SiO₂. Esto es razonable considerando que en ambos casos la carga metálica es baja (menor al 1%) y que el tamaño promedio de los cristalitos sería inferior a los 5 nm. Valor que se encuentra por debajo del límite de detección aceptado de la técnica de DRX [5-6].

A partir de los anchos medios de la líneas de difracción y aplicando la ecuación de Debye-Scherrer, es posible estimar un tamaño medio del dominio cristalino de una determinada familia de planos ($\langle l \rangle$). En la Tabla III. 6 se presentan estos valores de tamaño de cristalito promedio, calculados a partir del ancho medio de la línea de difracción más intensa, correspondiente al plano (hkl) indicado en cada caso. Se observa que los dominios cristalinos estimados para cada precursor óxido resultaron en el rango de 10-20 nm Como puede verse en la tabla, los tamaños de los cristalitos ($\langle l \rangle$) de los óxidos metálicos resultaron menores que los tamaños de las partículas ($\langle Lp \rangle$) de las fases metálicas correspondientes (Tabla III.2). Esta diferencia de tamaños entre los óxidos y las fases metálicas correspondientes se explica al considerar que las dos técnicas, DRX y QSG (quimisorción selectiva de gases), miden entornos diferentes. La primera mide el promedio del dominio cristalino de una familia de planos cristalográficos y la segunda un tamaño promedio de las partículas metálicas (formadas probablemente por aglomerados de cristalitos). En base a esta consideración, se puede decir que existen, al menos, dos posibilidades para interpretar estos resultados: 1) que el

Tabla III. 6.- Tamaño medio de los cristalitas de óxido en la dirección de la familia de planos indicada.

Precursor	$\langle l \rangle$ ^(a) (nm)	Indices de Miller (hkl)
CuO/SiO ₂	17,2	111
NiO/SiO ₂	10,4	012
Co ₃ O ₄ /SiO ₂	11,1	311

^(a) $\langle l \rangle$: tamaño promedio del dominio cristalino, calculado por Debye-Scherrer.

precursor calcinado esté formado por cristalitas de óxido dispersos que luego, durante el proceso de reducción posterior, sinterizan para dar partículas metálicas de mayor tamaño; 2) que el precursor calcinado ya esté formado por aglomerados de cristalitas de óxido que cuando son reducidos dan partículas metálicas grandes, de tamaño similar a las que ya se tienen en el precursor óxido. La evidencia obtenida no resultó concluyente como para discernir entre estas dos posibilidades. Lo cierto es que la reducción de las fases de NiO, CuO y Co₃O₄ obtenidos por impregnación de la SiO₂, dispersos o no, dio lugar en cada caso a la formación de una fase metálica de baja dispersión. No es el caso de las muestras Pt/SiO₂ y Pd/SiO₂, en las que se obtuvieron dispersiones metálicas mayores al 20%.

III.3.3.- Reducción a temperatura programada.

En la Figura III.2 se presentan los perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de los precursores calcinados de Ni/SiO₂, Co/SiO₂ y Cu/SiO₂ donde se muestra la evolución del consumo de H₂ con la temperatura en el lecho del reactor. En el caso de Ni/SiO₂, perfil (a), se observó un único pico de consumo de H₂ cuyo máximo se verificó a 400 °C. En bibliografía se asigna una temperatura de 330 °C para la reducción de NiO másico y de 415 °C para NiO/SiO₂ [7-8]. El ancho medio del pico (aproximadamente 100 °C) es indicativo de la reducción de partículas grandes de NiO

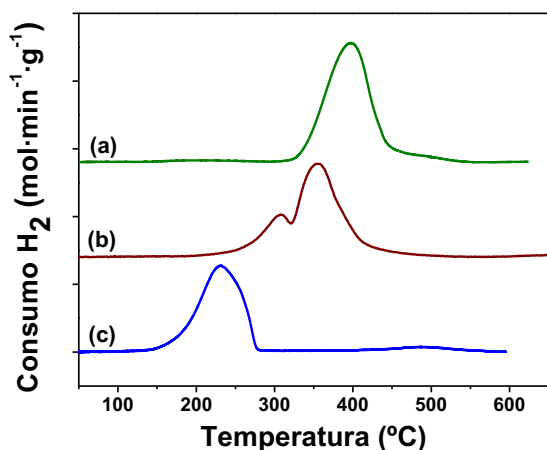


Figura III.2.- Perfiles de RTP de las muestras de los precursores calcinados. (a) Ni/SiO₂; (b) Co/SiO₂; (c) Cu/SiO₂

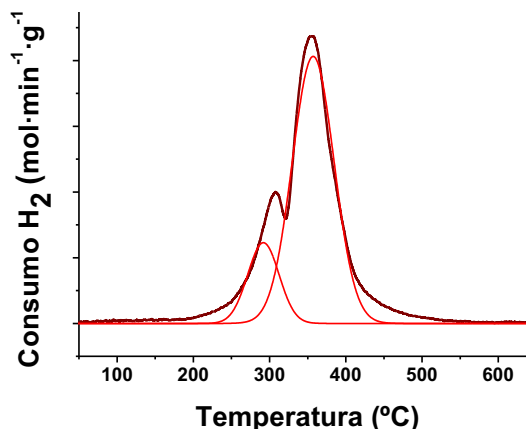
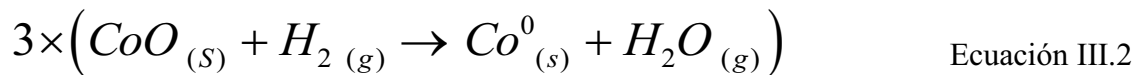
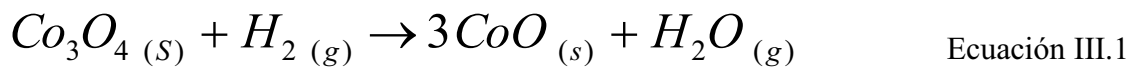


Figura III.3.- Deconvolución del perfil de Co₃O₄/SiO₂ mediante dos picos Gaussianos.

[12]. De esta manera, se infiere que el perfil (a) de la Figura III.2 corresponde a la reducción de partículas grandes de NiO cristalino soportado sobre SiO₂, con baja interacción con la SiO₂, en acuerdo con lo sugerido en página 93 de este capítulo.

El perfil (b) corresponde al RTP de la muestra del precursor calcinado de Co/SiO₂ y presenta dos picos de reducción superpuestos. Un primer pico de consumo de H₂ con un máximo a 300 °C solapado con un segundo pico de mayor consumo a 350 °C. Se sabe que la reducción del Co₃O₄ másico es un proceso que se lleva a cabo en dos etapas [9-10] y que para Co/SiO₂ es de características similares [10-13]. Teniendo en cuenta, además, que por difracción de rayos X se detectó únicamente una fase cristalina de Co₃O₄, se puede asignar el primer pico de consumo a la reducción de Co₃O₄ a CoO y el segundo a la reducción de CoO a Co⁰. Las ecuaciones químicas que representan estas dos transformaciones se dan en las Ecuaciones III.1 y III.2, respectivamente. La estequiometría de este sistema nos indica que el consumo de H₂ de la primera reducción (Ecuación III.1) es la tercera parte del consumo de H₂ de la segunda reducción (Ecuación III.2). Esta relación estequiométrica está en buen acuerdo con el resultado

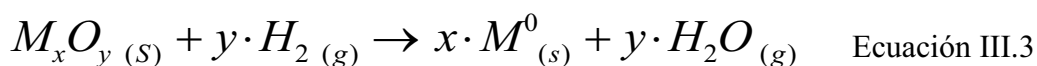
obtenido en la deconvolución gaussiana mostrada en Figura III.3. A partir de dicha deconvolución, se calculó el consumo de H₂ asignable al primer pico, reducción del Co₃O₄ según Ecuación III.1, y el correspondiente a la reducción del CoO según la Ecuación III.2. La relación entre ambos consumos fue de 3,5, valor que se puede considerar cercano al teórico (3), dentro del error de la técnica. Esta es una evidencia más de la presencia de la fase Co₃O₄ en la muestra calcinada de Co/SiO₂.



Para la muestra del precursor calcinado de Cu/SiO₂, perfil (c), se observó un solo pico de consumo de H₂ ancho con un máximo a 230 °C. Este pico de consumo corresponde a la reducción de una única especie de Cu²⁺, presente como CuO con estructura cristalina tipo tenorita, detectado por DRX. En bibliografía se le asigna al máximo del pico de reducción cuando es CuO másico, una temperatura de 360 °C y un corrimiento de 60-70 °C hacia menores temperaturas cuando está soportado sobre SiO₂ [11-12]. Esta mayor reducibilidad de CuO soportado se atribuye al menor tamaño de partícula respecto al óxido “*bulk*” y a la baja interacción entre el CuO y el soporte. El ancho medio del pico (aproximadamente 120 °C) y la forma asimétrica del mismo se corresponden con la reducción de partículas grandes de CuO [12]. Esto coincide con el bajo valor de dispersión metálica determinado y está de acuerdo con lo planteado en la página 93 de este capítulo.

A partir de los perfiles de RTP se realizó la cuantificación del consumo de H₂

calculando el área bajo la curva del pico respectivo. Esto permitió, considerando la estequiometría de reducción correspondiente, cuantificar la cantidad de metal reducido al final de la experiencia de RTP. La Ecuación III.3 fue utilizada para llevar a cabo esta cuantificación, representa la reacción química y la estequiometría de reducción de un óxido metálico genérico. En la misma, M_xO_y representa el óxido metálico (CuO, NiO, Co_3O_4) que se reduce al correspondiente metal M^0 . Para el CuO y NiO ($x = y = 1$) la reducción se verifica en una sola etapa en la que los iones Cu^{2+} o Ni^{2+} se reducen al estado de oxidación cero. En cambio para el Co_3O_4 ($x = 3, y = 4$) se verifican las dos etapas de reducción que se describen en página 100 de este capítulo.



En la Tabla III. 7 se presentan los resultados de la cuantificación del consumo de H_2 para cada precursor óxido (H_2RTP) y el porcentaje de reducción (GR) correspondiente. Este último se calculó en base al consumo de H_2 teórico necesario para reducir el 100% del metal (H_2T) y así poder calcular un grado de reducción.

Es de notar que el grado de reducción calculado no fue 100% para ninguna de las muestras, y es factible asumir que durante la experiencia de RTP se haya alcanzado la reducción completa de las diferentes fases de óxidos cristalinos detectadas por DRX. En este trabajo no se tiene evidencia de que exista alguna otra especie de óxido que no sea la detectada por DRX. Sin embargo, la discrepancia del GR podría deberse a que una fracción del metal depositado tenga una interacción muy fuerte con la SiO_2 formando silicatos u orto-silicatos que se reducen a una temperatura mayor que la alcanzada en las experiencias de RTP (800 °C).

Tabla III. 7.- Cuantificación del consumo de H₂ de los precursores óxido a partir de los RTP y grado de reducción de la fase metálica.

Precursor	$H_2T^{(a)}$ (mmol·g ⁻¹)	$H_2 RTP^{(b)}$ (mmol·g ⁻¹)	$GR^{(c)}$ (%)
CuO/SiO ₂	1,50	1,30	87
NiO/SiO ₂	1,64	1,51	92
Co ₃ O ₄ /SiO ₂	2,08	1,75	84

^(a) H₂T: Consumo de H₂ teórico calculado a partir de la C_M determinada por AA (Tabla III.2).

^(b) H₂ RTP: Consumo de H₂ calculado a partir de las experiencias de RTP.

^(c) GR: Grado de reducción metálico, calculado en base a los consumos de H₂.

La formación de estos tipos de compuestos fue observada en diversos trabajos previos y con los mismos metales [8-12]. La cantidad de orto-silicatos que se informa en estos trabajos, formados por interacción entre el metal y la SiO₂, corresponde a cargas metálicas de 1-2%. De acuerdo con los datos de Tabla III.7, el porcentaje de metal no reducido en los RTP se puede explicar suponiendo la formación de estos orto-silicatos de Co, Ni o Cu sobre la superficie de la SiO₂.

III.3.4.- Espectroscopia XPS.

Se obtuvieron los espectros XPS de las muestras de Cu/SiO₂ y Ni/SiO₂ reducidas, siguiendo la operatoria descrita en la página 74 del Capítulo II. En la zona de baja energía todos los espectros presentaron líneas de emisión fotoelectrónica para valores de energía de enlace de 154 eV y 102 eV. De acuerdo a las tablas consultadas [13], que establecen para la SiO₂ dos bandas de emisión a 154,6 y 101,9 eV, ambas líneas corresponden a los niveles 2s y 2p del Si, respectivamente. En la zona media del espectro también se detectó la línea de emisión fotoelectrónica característica del nivel 1s del oxígeno a una energía de enlace de 532,6 eV.

En la Figura III.4 se muestran los espectros obtenidos cuando se realizó un barrido con un paso de 0,1 eV de la zona de energía de enlace correspondiente a la foto

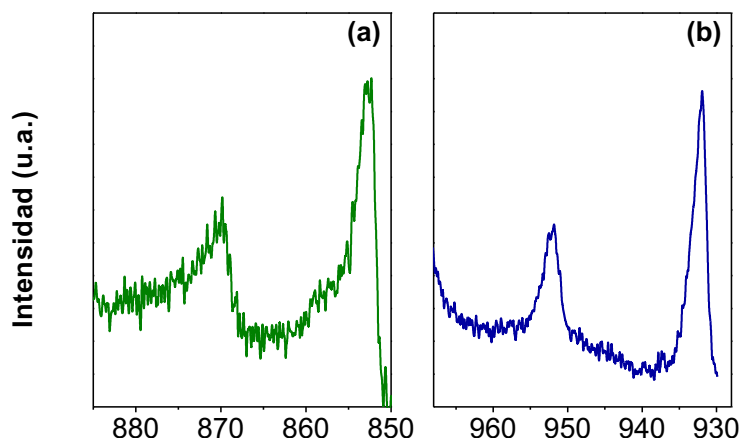


Figura III.4.- Espectros XPS de la zona de Energías de Enlace correspondiente a los niveles 2p para las muestras reducidas de: (a) Ni/SiO₂, (b) Cu/SiO₂

emisión del nivel 2p de cada metal: 925,0-970,0 eV para el Cu y 845,0-885,0 eV para el Ni. La Figura III.4-(a) corresponde al espectro XPS de la muestra Ni/SiO₂ reducida. En el mismo se observaron únicamente dos líneas de fotoemisión: la más intensa a 852,8 eV y otra a 870,0 eV, esto es una separación de 17,2 eV. Según la bibliografía consultada, al nivel 2p_{3/2} del Ni⁰ le corresponde una señal a 852,7 eV y la separación entre los niveles 2p_{3/2} y 2p_{1/2} (DS-2p) es de 17,1 eV [13]. Cuando el Ni presenta un estado de oxidación 2+, como en el NiO, la línea principal se observa normalmente a 855,0 eV y el DS-2p es de 17,8-18,4 eV. Además, los picos satélites característicos del Ni²⁺, que deberían observarse en torno a los 862 eV y 880 eV, están ausentes en el espectro (a) de la Figura III.4, o sea las líneas detectadas son asignables a Ni⁰. Sin embargo, los resultados obtenidos por RTP indican que aproximadamente un 8% del Ni total depositado sobre la SiO₂ no se redujo (Tabla III.7). Esto equivale aproximadamente a un 0,7%p/p de Ni²⁺ sobre la superficie del soporte, probablemente formando silicatos u orto-silicatos de Ni. La baja concentración superficial de estas especies oxidadas explicaría sobradamente que no hayan sido detectadas por XPS.

En el caso de la muestra Cu/SiO₂, Figura III.4-(b), se detectaron solamente dos líneas de fotoemisión a 932,2 eV y 952,1 eV, separación DS-2p = 19,9 eV. Según la bibliografía consultada, la línea 2p_{3/2} para el Cu⁰ se observa a una energía de enlace de 932,5 eV y la separación DS-2p es de 19,8 eV [13]. Como en el caso del Ni/SiO₂, no se detectaron los picos satélites característicos del Cu²⁺ a 942 eV y 962 eV. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por RTP y el límite de detección de XPS, se puede inferir que las posibles especies de Cu²⁺ presentes no se detectaron por las mismas razones planteadas para Ni/SiO₂: la concentración superficial es muy baja.

En síntesis, para ambas muestras, Cu/SiO₂ y Ni/SiO₂, se verificó que las únicas fases detectadas por XPS corresponden a Cu⁰ y Ni⁰, respectivamente. Por otra parte, no se observaron corrimientos importantes de las energías de enlace respecto de las citadas en bibliografía para Cu⁰ y Ni⁰. Estos resultados indican que en estas muestras se tienen fases metálicas con muy baja interacción con el soporte, en acuerdo con la presencia sobre la SiO₂ de partículas metálicas grandes. Aunque no se realizó el XPS de la muestra Co/SiO₂, considerando que el Co/SiO₂ presenta propiedades fisicoquímicas similares a las de Ni/SiO₂ (Figuras III.1 y III.2, Tablas III.6 y III.7), se pueden inferir conclusiones similares a las obtenidas para las muestras Ni/SiO₂ y Cu/SiO₂.

III.4.- Actividad catalítica.

En esta sección se presentan los resultados de actividad catalítica obtenidos en la hidrogenación de AM en fase gas para los cinco catalizadores preparados. El esquema general de reacción considerado se presenta en la Figura III.5. Las condiciones operativas del reactor, y por lo tanto de la reacción, fueron las descritas en la Tabla II.9 (página 83). Se realizaron experiencias de reacción a dos temperaturas: 170 °C y 220 °C.

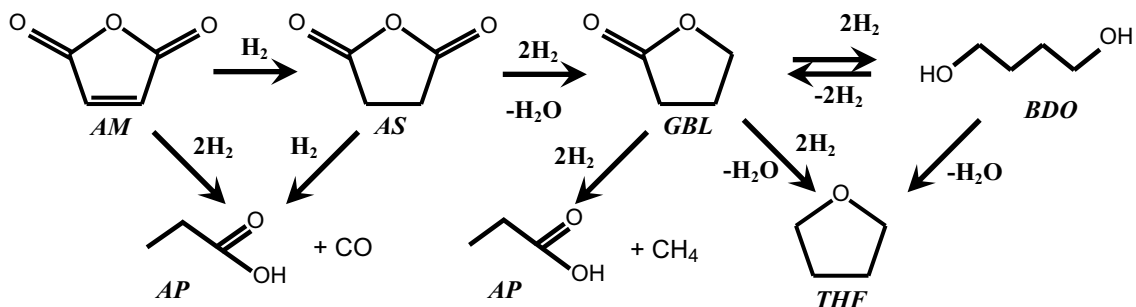


Figura III. 5.- Esquema general de reacción para la hidrogenación de anhídrido maleico (AM). Donde: (AS) Anhídrido Succínico, (GBL) γ-butirolactona, (THF) tetrahidrofurano, (BDO) 1,4-butanodiol, (AP) Acido propiónico.

III.4.1.- Conversión de AM.

En la Figura III.6 se presentan las evoluciones de la conversión de AM en función del tiempo de reacción a las dos temperaturas mencionadas. Se observa que todos los catalizadores resultaron activos en la reacción de hidrogenación de AM, siendo Cu/SiO₂ y Co/SiO₂ los menos activos y estables de la serie.

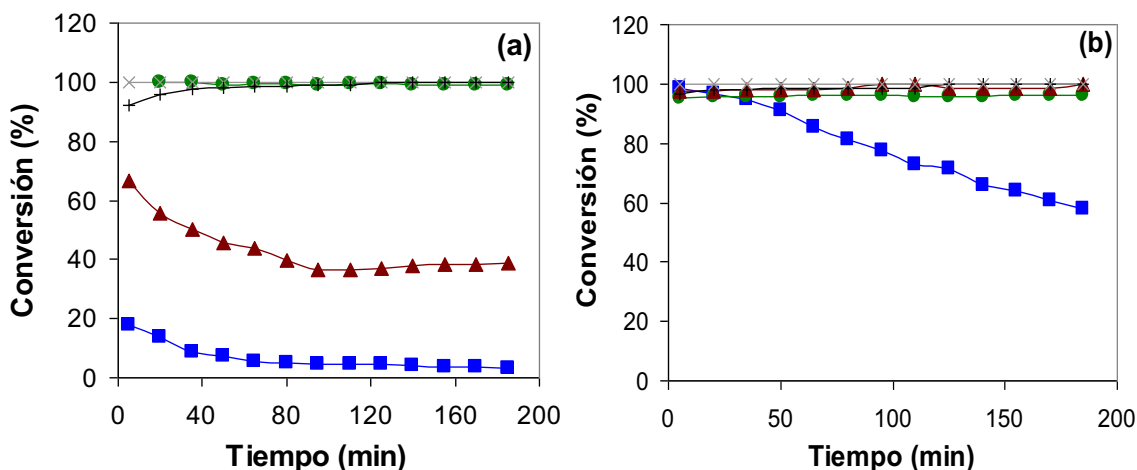


Figura III.6.- Conversión de AM en función del tiempo. $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$, $H_2/AM = 130$, (a) $T_R = 170 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $T_R = 220 \text{ }^\circ\text{C}$. ■ Cu/SiO₂, ● Ni/SiO₂, ▲ Co/SiO₂, × Pd/SiO₂.

A 170 °C (Figura III.6-a) la conversión inicial de AM del catalizador de Cu fue de un 20% y fue disminuyendo para estabilizarse en 3% luego de tres horas de reacción. El catalizador de Co mostró una tendencia similar pero la conversión inicial fue ahora

del 65%, estabilizándose en 38%. En cambio, con los catalizadores Ni/SiO₂, Pt/SiO₂ y Pd/SiO₂ la conversión se mantuvo constante y prácticamente en 100% durante las tres horas de reacción.

Cuando la temperatura de reacción fue 220 °C (Figura III.6-b) la conversión inicial fue superior al 95% para los cinco catalizadores. El aumento en 50 °C de la temperatura de reacción incrementó en 5 veces la conversión inicial del catalizador de Cu y 1,6 veces la conversión inicial del Co, indicando que la temperatura tiene un efecto importante sobre la actividad de los catalizadores. Sin embargo, el catalizador Cu/SiO₂ mostró una evolución similar a la observada a 170 °C: la conversión inicial, casi del 100%, disminuyó hasta 60% luego de las 3 horas de reacción. Para los otros tres catalizadores (Ni, Pt y Pd) se alcanzó nuevamente una conversión de AM constante e igual al 100%.

En lo que respecta a la conversión de reactivo observada se puede afirmar que, para ambas temperaturas, todos los catalizadores resultaron activos en la hidrogenación de AM y el patrón de actividad fue: Pt/SiO₂ \cong Pd/SiO₂ \cong Ni/SiO₂ \gg Co/SiO₂ $>$ Cu/SiO₂. En el caso de este último catalizador se observó una desactivación importante a ambas temperaturas.

Al alcanzar conversiones de reactivo del 100% para extraer conclusiones que permitan diferenciar el comportamiento de estos catalizadores en la reacción, es conveniente analizar la distribución y evolución de los productos de reacción.

III.4.2.- Evolución de los rendimientos molares.

III.4.2.1.- Reacción a 170 °C.

La Figura III.7-(a) corresponde a las evoluciones del rendimiento en AS en función del tiempo de reacción para los cinco catalizadores. Las Figuras III.7-(b) y III.7-(c) corresponden, a su vez, a las evoluciones del rendimiento en GBL y en AP respectivamente.

Con el catalizador Cu/SiO₂ no se observó formación de GBL ni AP y el rendimiento en AS mostró la misma evolución en función del tiempo que la conversión

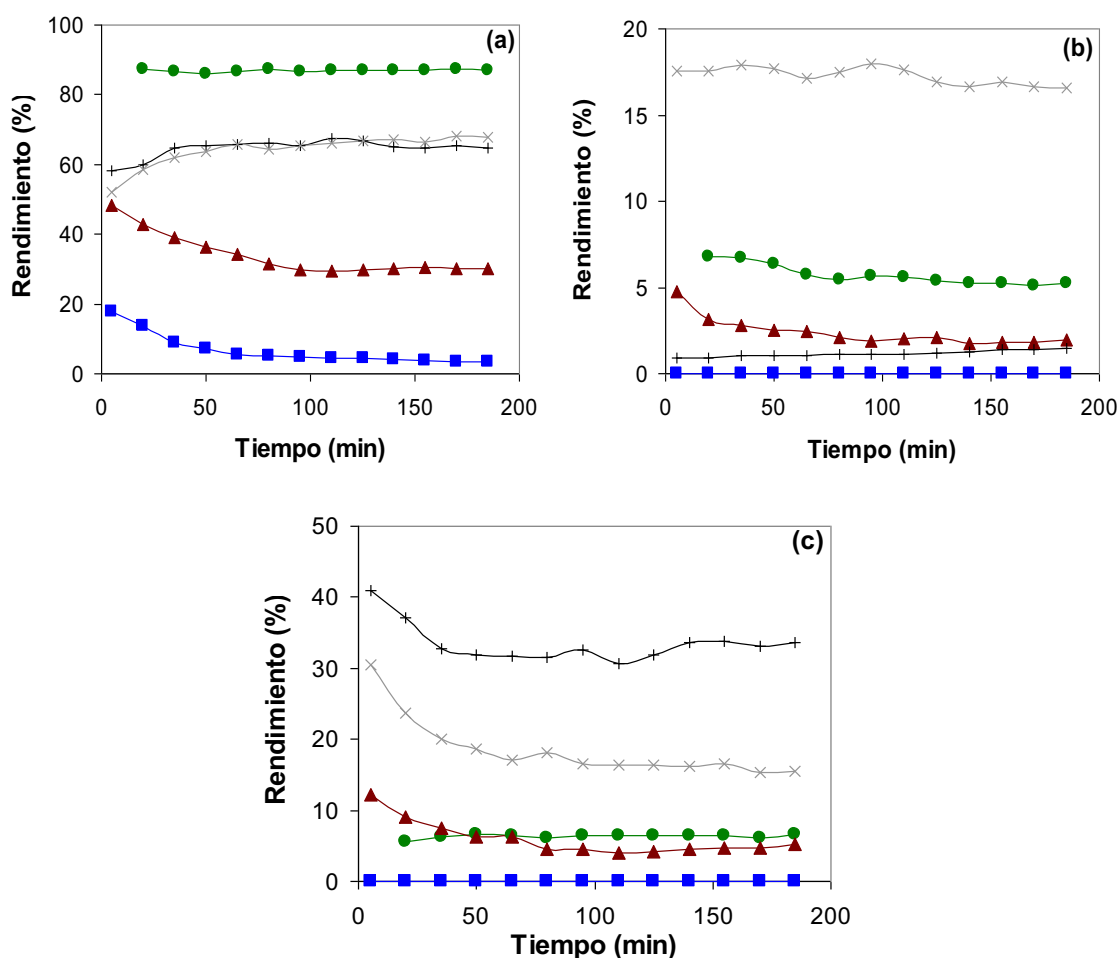


Figura III.7.- Rendimientos en función del tiempo: (a) AS; (b) GBL; (c) AP. $W/F_{AM}^0 = 11,9$ g·h·mol⁻¹, $H_2/AM = 130$, $T_R = 170$ °C. ■ Cu/SiO₂, ● Ni/SiO₂, ▲ Co/SiO₂, + Pt/SiO₂, × Pd/SiO₂.

de AM. En el caso del catalizador Co/SiO₂, el rendimiento inicial fue 50% en AS y 5% en GBL, luego fueron disminuyendo rápidamente para estabilizarse en 30% y 2%, respectivamente. El rendimiento inicial en AP con este catalizador fue de más del 10% cayendo luego a valores en torno al 5%. Entonces, para los catalizadores Cu/SiO₂ y Co/SiO₂ los rendimientos en AS, GBL y AP disminuyeron rápidamente con el tiempo. Esto es consistente con el hecho de que a esta temperatura de reacción, con ambos catalizadores también se observó, con el tiempo de reacción, una caída importante de la conversión de AM.

El rendimiento en AS del catalizador Ni/SiO₂ fue 90% (Figura III.7-a) que se mantuvo constante, confirmando el carácter altamente hidrogenante del Ni. A su vez, el rendimiento en GBL fue levemente superior al 5%, mientras que el 5% restante correspondió a la formación de AP. Este último resultó similar al rendimiento final observado con Co/SiO₂, en cambio, el rendimiento en GBL alcanzado con Ni/SiO₂ fue siempre superior al obtenido con Co/SiO₂. Como puede verse en las gráficas de la Figura III.7, los tres rendimientos obtenidos con Ni se mantuvieron aproximadamente constantes durante las tres horas de reacción, verificándose así el comportamiento estable del mismo en la hidrogenación/hidrogenólisis de AM. Aunque el Co/SiO₂ resultó ser inicialmente más hidrogenolítico que Ni/SiO₂, el rendimiento total en AP y GBL fue más alto, el rendimiento en GBL con este último catalizador fue algo mayor. Además, el Ni/SiO₂ mostró un comportamiento más estable que los catalizadores Cu/SiO₂ y Co/SiO₂, que fueron perdiendo su actividad hidrogenante e hidrogenolítica durante la reacción.

En base a los resultados obtenidos hasta aquí para la hidrogenación/hidrogenólisis de AM en fase gas a 170 °C, se puede decir que el patrón

de rendimiento en GBL sigue el orden: $\text{Ni/SiO}_2 > \text{Co/SiO}_2 \gg \text{Cu/SiO}_2$, mientras que el patrón de desactivación sigue el orden inverso. En otras palabras, la fase metálica superficial más estable se obtuvo con Ni/SiO_2 y la menos estable resultó ser la formada en el Cu/SiO_2 .

Los catalizadores a base de metales nobles (Pt y Pd) presentaron un comportamiento diferente al de los catalizadores de metales no nobles. En la Figura III.7-(a) se ve que, inicialmente, el rendimiento en AS fue del orden del 50% tanto para Pt/SiO_2 como Pd/SiO_2 y aumentó hasta estabilizarse en 65% luego de los primeros 45 minutos. En el mismo período de tiempo el rendimiento inicial en AP cayó de 40% a 33% para el Pt/SiO_2 y de 33% a 16% para el Pd/SiO_2 (Figura III.7-c). En cambio, el rendimiento en GBL se mantuvo aproximadamente constante en 2% para Pt/SiO_2 y en 18% para Pd/SiO_2 (Figura III.7-b). Es decir, el aumento del rendimiento en AS se verificó por la disminución de la formación de compuestos más livianos (AP) provenientes de la hidrogenólisis del AS, y no por la formación de GBL. Teniendo en cuenta el esquema de reacción de la Figura III.5, y que para ninguno de estos dos catalizadores se detectó la formación de CH_4 , se puede afirmar que tanto la GBL como el AP son productos de la hidrogenólisis de AS. En consecuencia, el comportamiento observado en la evolución de los rendimientos sería indicativo de la desactivación selectiva de los sitios hidrogenolíticos, sobre los que el AS se convierte en AP. Esta desactivación podría ser por formación de precursores carbonosos y/o adsorción fuerte de AS y/o AP sobre dichos sitios.

Como se mencionó anteriormente, para Pd/SiO_2 el rendimiento en GBL fue de aproximadamente 18% y para Pt/SiO_2 fue de apenas un 2%. Estos rendimientos fueron constantes durante las tres horas de reacción para ambos catalizadores. Esto coincide o

está en acuerdo con la desactivación de los centros hidrogenolíticos del AS a AP y no de los sitios activos que hidrogenolizan AS a GBL. Aún con la disminución de la actividad hidrogenolítica observada inicialmente, a 170 °C tanto el Pt/SiO₂ como Pd/SiO₂ dieron los rendimientos más altos en AP y el Pd/SiO₂ el mayor rendimiento en GBL de toda la serie de catalizadores.

En resumen, la evolución de los rendimientos nos permite establecer que a 170 °C el patrón de actividad hidrogenolítica es el siguiente: Pt > Pd > Ni \cong Co >> Cu, mientras que si analizamos el rendimiento en GBL el patrón es: Pd > Ni > Co > Pt > Cu. Estos resultados estarían indicando que para obtener GBL selectivamente es necesario tener una actividad hidrogenolítica intermedia como la del Pd o Ni. Sin embargo, a 170 °C el Pd y Pt resultaron altamente activos para la hidrogenólisis de AS a AP, mientras que el Ni resultó más selectivo hacia GBL (aunque con una actividad menor).

III.4.2.2.- Reacción a 220 °C.

En la Figura III.8 se presentan las evoluciones de los rendimientos en AS, GBL, AP y CH₄ cuando la temperatura de reacción fue de 220 °C. Se aprecia que el catalizador Cu/SiO₂ presentó un rendimiento inicial en AS del 90% (Figura III.8-a) que luego de 3 horas de reacción disminuyó hasta 50%. Esta tendencia resultó similar a la observada para la conversión de AM (Figura III.6-b). Para el catalizador Co/SiO₂ el rendimiento en AS disminuyó desde un 47% inicial a 36%, mientras que para el catalizador Ni/SiO₂ fue desde 35% inicial a 28%, ambas en los primeros 30 minutos de reacción. O sea, el rendimiento inicial en AS con los catalizadores de metales no nobles siguió el siguiente patrón: Cu >> Co > Ni.

La Figura III.8-(b) corresponde al rendimiento en GBL y se observa que para el

catalizador de Cu, a esta temperatura, se mantuvo aproximadamente constante en 3% y el rendimiento en AP resultó menor al 2%, confirmando nuevamente el bajo carácter hidrogenolítico del Cu en esta reacción. Además, se observó que mientras la hidrogenación de AM hacia AS disminuyó, el rendimiento en GBL se mantuvo aproximadamente constante. Esto permite suponer que los sitios hidrogenolíticos de Cu se encuentran saturados por AS adsorbido, mientras que, la desactivación principal parece producirse sobre los sitios de Cu hidrogenantes y no en los sitios hidrogenolíticos (que de por sí presentan baja actividad). El catalizador Co/SiO₂ dio un rendimiento inicial en GBL de 35% que disminuyó a 28% luego de 3 horas de reacción.

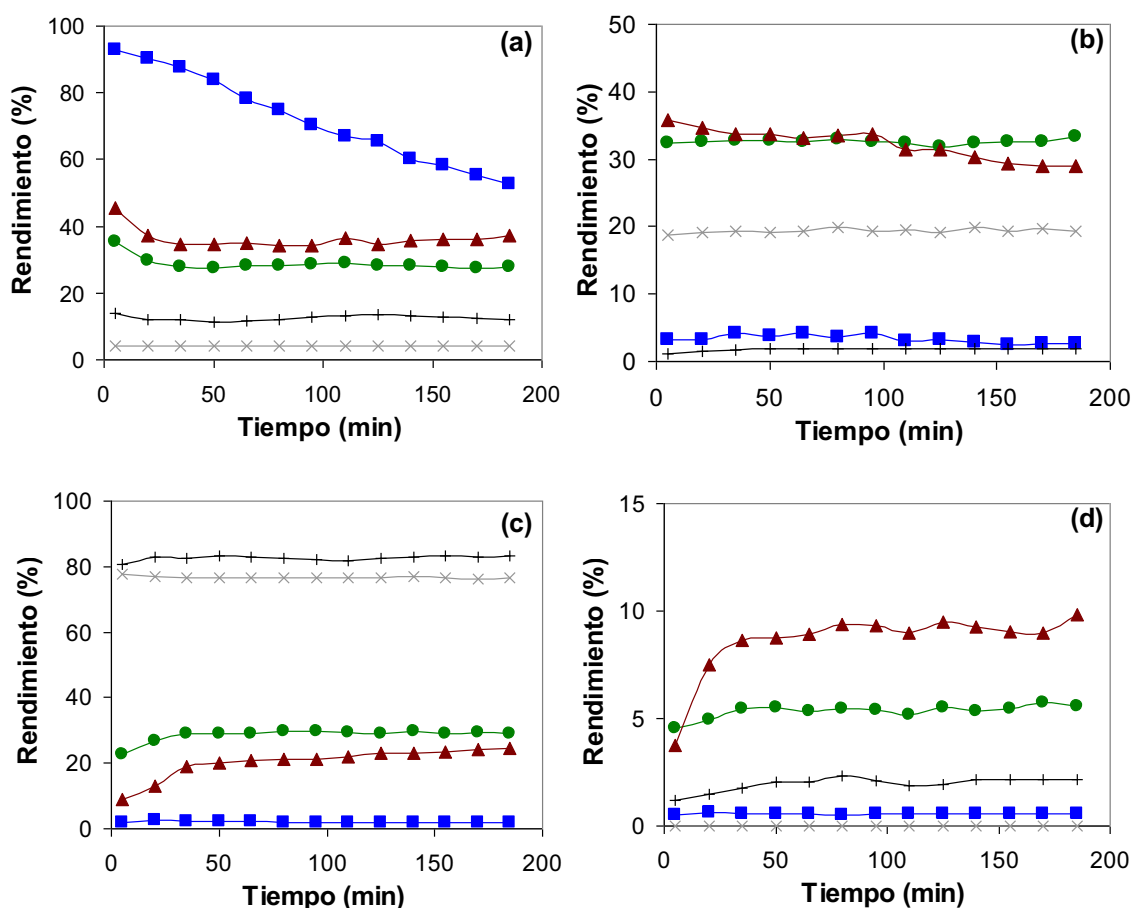


Figura III.8.- Rendimientos en función del tiempo. (a) AS; (b) GBL; (c) AP; (d) CH₄. $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$, $H_2/AM = 130$, $T_R = 220 \text{ }^\circ\text{C}$. ■ Cu/SiO₂, ● Ni/SiO₂, ▲ Co/SiO₂, + Pt/SiO₂, × Pd/SiO₂.

En cambio el catalizador de Ni dio un rendimiento inicial del 32% que se mantuvo constante a lo largo del experimento de actividad catalítica. La evolución del rendimiento en AP (Figura III.8-c) para estos dos catalizadores presentó un leve aumento inicial coincidente con la disminución del rendimiento en AS. Sin embargo el Ni/SiO₂ se estabilizó alrededor del 30% mientras que el Co/SiO₂ continuó aumentando lentamente.

Por último la Figura III.8-d muestra la evolución del rendimiento a CH₄ y se ve que la formación del mismo estuvo en niveles detectables sólo para el caso de Ni/SiO₂ y Co/SiO₂. Cuando la temperatura de reacción fue de 220 °C el mayor rendimiento en CH₄, aproximadamente un 10%, se obtuvo con el catalizador Co/SiO₂ mientras que con Ni/SiO₂ se obtuvo solo un 4%. Es decir, sólo cuando el rendimiento en GBL fue importante se observó la formación de CH₄. Esto está de acuerdo con lo planteado en el esquema de reacción (Figura III.5) donde el CH₄ proviene de la hidrogenólisis de GBL y no de AM o AS.

Los catalizadores de metales nobles presentaron un rendimiento en AS de apenas 5% para el Pd/SiO₂ y 10% para el Pt/SiO₂, valores que se mantuvieron constantes. A su vez, el catalizador Pt/SiO₂ dio un rendimiento en GBL menor al 2% y el Pd/SiO₂ alrededor de 20% durante las tres horas de reacción. Estos rendimientos resultaron similares a los que se obtuvieron a 170 °C. En la Figura III.8-(c) se ve claramente que para los catalizadores de Pt y Pd el producto mayoritario fue el AP, obteniéndose alrededor de un 80% con cada uno. Los rendimientos en CH₄ de ambos catalizadores son muy bajos, 2% para el Pt/SiO₂ y 0% para el Pd/SiO₂. Considerando el esquema de reacción ya planteado (Figura III.5), el AP formado con estos catalizadores proviene de la hidrogenólisis del AM o del AS y no de la GBL. En otras palabras, Pt y Pd resultaron

muy activos en la hidrogenólisis de AM y/o AS para dar AP y no GBL, que es el producto deseado.

Para los catalizadores Cu/SiO₂, Pt/SiO₂ y Pd/SiO₂ la formación de CH₄ resultó muy baja aunque por diferentes motivos. El Cu tiene una actividad hidrogenolítica muy baja, en cambio con el Pt y el Pd se produce la hidrogenólisis del AM o del AS hacia AP y CO. Vale aclarar que el CO producido no es detectado por el detector del cromatógrafo (FID). La alta concentración de H₂ presente en condiciones de reacción y la capacidad de metanación de estos metales, fundamentalmente del Pt, podría llevar a la metanación del CO, incluso a la hidrogenación del coque depositado sobre el catalizador [14,15,16]. Sin embargo la temperatura a la que se llevaron a cabo los experimentos de actividad catalítica ($T \leq 220$ °C) es muy baja comparada con la que se utiliza habitualmente en las metanaciones de CO o CO₂ (400-500 °C) con catalizadores similares. Por lo tanto, se puede inferir que en estas condiciones no todo el CO formado o el carbón depositado sean transformados en CH₄. Entonces, la formación de CH₄ proviene fundamentalmente de la hidrogenólisis de GBL y no de la metanación del CO o del C depositado.

Resumiendo, al trabajar a 220 °C como temperatura de reacción se aumenta considerablemente la actividad hidrogenolítica de los cinco catalizadores. El rendimiento en GBL mostró el siguiente patrón: Ni \cong Co > Pd > Cu > Pt, mientras que para el rendimiento en AP fue: Pt \cong Pd >> Ni \cong Co >> Cu. El comportamiento de los metales nobles resultó estable aunque más hidrogenolíticos hacia la formación de AP que a GBL (el AM o el AS son hidrogenolizados con apertura del anillo para dar AP). En cambio, Co y Ni dieron mayores rendimientos en GBL y este último mostró un comportamiento más estable que el primero. Para el Cu el producto principal observado

fue el AS y presentó nuevamente una desactivación importante.

III.4.3.- Análisis de las selectividades molares.

En esta sección se analiza la evolución de las selectividades de formación de un producto determinado (i) referido a la formación de AS (S_i). Para ver en detalle la definición de la selectividad utilizada en este trabajo ver anexo A. Se busca profundizar las ideas ya esbozadas en la sección anterior, respecto a cual catalizador resulta más o menos selectivo hacia la formación de un determinado producto, especialmente la GBL.

III.4.3.1.- Reacción a 170 °C.

En la Tabla III.8 se presentan las selectividades inicial (a los 5 min) y final (a los 185 min) hacia GBL, AP y CH₄ de los catalizadores cuando la temperatura de reacción fue 170 °C. Con Cu/SiO₂ a esta temperatura el único producto de reacción fue el AS, por este motivo no aparecen en la tabla las selectividades para este catalizador.

Tabla III. 8.- Selectividades inicial y final hacia los productos de hidrogenólisis: GBL, AP y CH₄ cuando T_R = 170 °C.

Catalizador		S_{GBL}	S_{AP}	S_{CH_4}	$S_{GBL+S_{AP}}$
Ni/SiO ₂	inicial	0,078	0,063	0,0045	0,14
	final	0,06	0,076	0,0053	0,14
Co/SiO ₂	inicial	0,098	0,25	0,025	0,35
	final	0,064	0,14	0,023	0,24
Pt/SiO ₂	inicial	0,016	0,73	0	0,7
	final	0,023	0,52	0	0,54
Pd/SiO ₂	inicial	0,34	0,59	0	0,93
	final	0,23	0,24	0	0,47

Las selectividades hacia GBL para los catalizadores de Ni/SiO₂ y Co/SiO₂ son similares, mientras que la selectividad hacia AP y CH₄ son un orden mayor para el Co. Es decir, a 170 °C el Co es más activo en la hidrogenólisis que el Ni favoreciendo que la GBL se convierta a AP y CH₄. Esto queda más claro aún al observar la última columna en la que se presenta la suma de las selectividades hacia GBL y AP. El Co resultó de 2 a 3 veces más hidrogenolítico que el Ni, siendo además más selectivo hacia AP. En el caso de los catalizadores de metales nobles (Pt/SiO₂ y Pd/SiO₂), la actividad hidrogenolítica es mayor que para los catalizadores de metales no nobles: los valores de $S_{GBL}+S_{AP}$ son hasta 9 veces mayores, como en el caso del Pd respecto al Ni. Sin embargo, las selectividades de Pt/SiO₂ y Pd/SiO₂ son mayores hacia AP que hacia GBL y la selectividad hacia CH₄ es cero. Esto confirma que sobre estos dos metales se favorece la reacción de hidrogenólisis del AM o AS hacia AP antes que hacia GBL.

Vale destacar que, en general se observa una disminución de las selectividades hacia los productos de hidrogenólisis con el tiempo de reacción. Es probable que exista una desactivación más importante de los centros hidrogenolíticos que de los centros hidrogenantes existentes sobre la superficie de Ni, Co, Pt y Pd.

III.4.3.2.- Reacción a 220 °C.

En la Tabla III.9 se presentan las selectividades inicial y final hacia GBL, AP y CH₄ de los catalizadores cuando la temperatura de reacción fue 220 °C. A esta temperatura el catalizador Cu/SiO₂ resultó activo en la formación de GBL y AP pero con bajas selectividades. Ambas fueron aumentando, en acuerdo con que el rendimiento en AS disminuyó (debido a la desactivación de la hidrogenación), y que los rendimientos en GBL y AP se mantuvieron aproximadamente constantes (Figura III.8).

Tabla III. 9.- Selectividades inicial y final hacia los productos de hidrogenólisis: GBL, AP y CH₄ cuando T_R = 220 °C.

Catalizador		S_{GBL}	S_{AP}	S_{CH_4}	$S_{GBL+S_{AP}}$
Cu/SiO ₂	inicial	0,067	0,025	0,0065	0,092
	final	0,10	0,038	0,012	0,14
Ni/SiO ₂	inicial	0,91	0,64	0,13	1,6
	final	1,2	1,05	0,20	2,2
Co/SiO ₂	inicial	0,31	0,20	0,068	0,51
	final	0,78	0,66	0,26	1,4
Pt/SiO ₂	inicial	0,077	5,7	0,088	5,8
	final	0,16	6,9	0,22	7,1
Pd/SiO ₂	inicial	4,5	19	0	23
	final	4,6	18	0	23

Aún considerandola desactivación observada, en las condiciones de reacción el catalizador de Cu/SiO₂ resultó ser altamente selectivo a la formación de AS. El valor de $S_{GBL+S_{AP}}$ (última columna de la Tablla III.9) siempre fue bajo, confirmando nuevamente la baja actividad hidrogenolítica del Cu en esta reacción.

A esta temperatura Ni/SiO₂ dio selectividades iniciales a GBL y AP que aumentaron levemente, la S_{GBL} final fue 1,2 y S_{AP} fue 1,05. Ambas selectividades son mayores a uno indicando que a esta temperatura, las reacciones de hidrogenólisis son más importantes que la de hidrogenación. Esto queda más claro al observar el valor de $S_{GBL+S_{AP}}$ en la última columna de la Tabla III.9. Además, la mayor actividad hidrogenolítica se aprecia también en la mayor formación de CH₄ respecto de 170 °C, alcanzándose una selectividad hacia este producto de 0,2. Las tres selectividades, S_{GBL} , S_{AP} y S_{CH_4} , aumentaron rápidamente hasta el valor final, en menos de una hora, para luego mantenerse constante hasta el final de la experiencia.

El Co/SiO₂ tuvo un comportamiento similar a Ni/SiO₂ ya que la S_{GBL} fue mayor que la S_{AP} . Sin embargo, la selectividad hacia GBL, después de alcanzar un valor máximo de aproximadamente 0,9 disminuyó hasta 0,78. En cambio, la selectividad hacia AP aumentó monótonicamente desde 0,2 hasta 0,65. Finalmente, la S_{CH_4} aumentó desde 0,07 hasta 0,26 en unos 45 minutos, para luego mantenerse constante en este último valor hasta el final del ensayo de actividad catalítica.

La actividad de Ni y Co hacia las reacciones de hidrogenólisis es diferente entre una temperatura y la otra. A 220 °C las selectividades hacia los productos de hidrogenólisis fueron mayores para el catalizador de Ni que el de Co, especialmente la selectividad hacia GBL que es el producto deseado. Además, las selectividades del catalizador de Ni mostraron un comportamiento más estable. Para el Co es importante notar que a 170 °C $S_{AP} > S_{GBL}$ y que a 220 °C se invierta esta relación. Esto indica que en el Co la temperatura tiene más influencia sobre la hidrogenólisis de AS a GBL que sobre la hidrogenólisis de AS y/o GBL a AP. Esto podría explicarse considerando que sobre el Co se produce la hidrogenólisis del AS hacia GBL y en paralelo hacia AP, como en los metales nobles, y que la energía de activación de la primera reacción es mayor que la de la segunda (Figura III.5). En síntesis, los valores y las selectividades obtenidas indican que el Ni es más selectivo y estable que el Co para la producción de GBL.

En la Tabla III.9 se aprecia que los valores de $S_{GBL}+S_{AP}$ para el Pt/SiO₂ y Pd/SiO₂ a 220 °C son considerablemente mayores que a 170 °C, o sea la actividad hidrogenolítica de estos catalizadores se vio fuertemente incrementada con el aumento de temperatura. La S_{AP} final fue 6,9 para Pt y 18 para Pd, es decir, ambos resultaron altamente selectivos hacia AP: sin embargo, el Pd también es selectivo a GBL,

obteniéndose una S_{GBL} de 4,5. Con Pd/SiO₂, tanto S_{GBL} como S_{AP} se mantuvieron constantes a lo largo de las 3 horas del ensayo de actividad catalítica. A esta temperatura se confirmó nuevamente que las selectividades a CH₄ para estos dos metales son muy bajas: 0,2 para Pt y 0 para Pd. Esto corrobora lo observado a 170 °C respecto a que sobre estos metales la formación de AP es por la hidrogenólisis de AM o AS. En este caso el catalizador de Pd/SiO₂ se comporta de manera similar al del Pt/SiO₂ pero la diferencia de actividad hacia la hidrogenólisis del AM entre 170 °C y 220 °C, es más marcada. Fue el catalizador más hidrogenolítico de toda la serie dando la mayor selectividad a AP.

A diferencia de lo observado a 170 °C, se verificó que las selectividades hacia los productos de hidrogenólisis tienden a aumentar con el tiempo de reacción. Esto indica un importante cambio de comportamiento en la forma de desactivación de estos metales con la temperatura de reacción. Con el objetivo de obtener más información al respecto, se llevaron a cabo una serie de mediciones por oxidación a temperatura programada para los catalizadores usados en la hidrogenación de AM en fase gas.

III.4.4.- Oxidación a temperatura programada.

III.4.4.1.- Perfiles de OTP.

Con el objetivo de analizar si la desactivación observada en algunos casos se puede atribuir a la deposición de residuos carbonosos sobre las superficies metálicas, se realizaron experiencias de oxidación a temperatura programada (OTP) sobre los catalizadores evaluados en los ensayos de actividad catalítica. Estas experiencias se realizaron en el equipo y técnica descritos en la página 65 del Capítulo II. De las

mismas se determinó el consumo de O_2 , a partir del cual se pudo calcular un contenido de carbón total depositado sobre el catalizador durante la reacción.

A continuación se presentan en Figura III.9 los perfiles de OTP obtenidos para los catalizadores de metales no nobles (Cu, Ni y Co) y en la Figura III.10 los perfiles para los metales nobles (Pt y Pd). La Figura III.9-(a) corresponde al perfil de OTP del catalizador de Cu. En el mismo se observa que para las muestras evaluadas en reacción a 170 °C y 220 °C, curvas (T1) y (T2) respectivamente, la señal presentó un pico de consumo de O_2 con un máximo a 230 °C. Para la muestra evaluada a 170 °C (T1) se ve claramente que este pico se encuentra solapado con otro pico cuyo máximo está a 275 °C. En el caso del catalizador ensayado a 220 °C (T2) el pico principal presenta un hombro a esta misma temperatura. Además, la señal resultó mucho mas intensa en el caso del catalizador Cu/SiO₂ ensayado a 220 °C que a 170 °C. Por último, se detectaron dos picos de menor intensidad a temperaturas de 360 °C y 450 °C que no se observaron en la muestra usada a 170 °C.

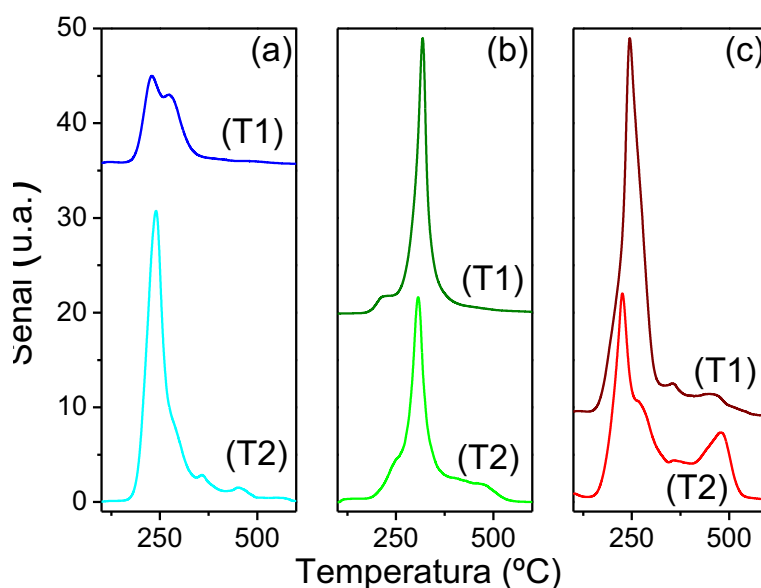


Figura III.9.- Perfiles de OTP de los catalizadores probados en actividad catalítica. (a) Cu/SiO₂; (b) Ni/SiO₂; (c) Co/SiO₂. (T1) Reacción a 170 °C; (T2) Reacción a 220 °C.

En la Figura III.9-(b), correspondiente al catalizador de Ni, se observa que los perfiles de oxidación obtenidos fueron cualitativamente similares. Para el catalizador ensayado a 170 °C (T1) el consumo más importante de O₂ se verificó con un máximo a los 320 °C, mientras que para el evaluado a 220 °C (T2) el máximo se observó a 305 °C. Con la muestra evaluada a 220 °C el perfil obtenido presenta un consumo de O₂ como banda ancha y de baja intensidad entre 400 °C y 500 °C (T2). La intensidad total de los picos resultó similar para ambas muestras, indicando que la cantidad de especies depositadas durante la reacción es similar en ambos casos.

En la Figura III.9-(c) se presentan los perfiles de OTP para las muestras de Co/SiO₂ evaluadas a 170 °C (T1) y a 220 °C (T2). Similar a lo obtenido con el catalizador de Cu, se observa en ambas curvas un pico de consumo de O₂ importante, que tiene un máximo a 245 °C para el catalizador evaluado a 170 °C y a 225 °C para el evaluado a 220 °C. En este último caso se aprecia que el pico de consumo presentó un hombro marcado alrededor de los 250 °C (T2). Además, con el catalizador evaluado a 220 °C se detectó un consumo importante de O₂ por encima de los 400 °C cuyo máximo se observó a 480 °C.

Los perfiles de OTP obtenidos con el catalizador Pt/SiO₂ se presentan en la Figura III.10-(a), donde la curva (T1) corresponde a la muestra evaluada a 170 °C y la (T2) a la de 220 °C. En la primera se observan picos de consumo de O₂ con máximos definidos a 185 °C y 270 °C. A temperaturas mayores el consumo de O₂ se verificó como una banda ancha que finaliza alrededor de 500 °C. Para la muestra evaluada a 220 °C, el máximo del primer pico se observa a 175 °C y luego un hombro alrededor de 230 °C. Los picos observados a mayores temperaturas resultaron menos definidos y de menor intensidad que en la muestra evaluada a 170 °C. El primer pico de consumo, más

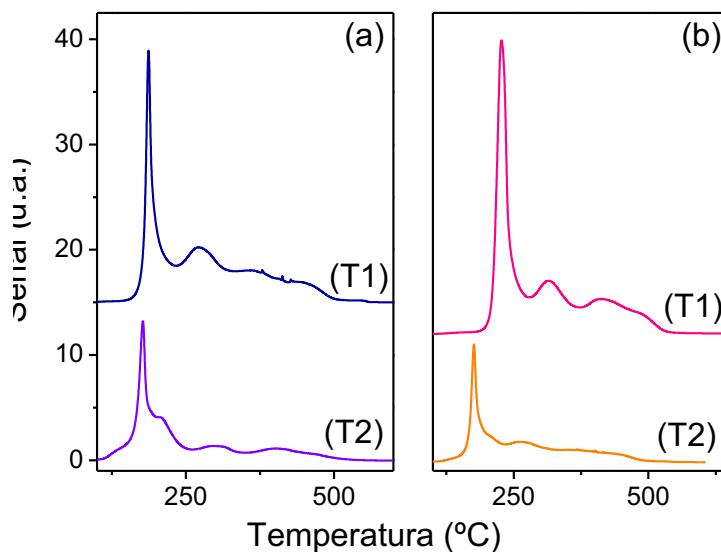


Figura III.10.- Perfiles de OTP de las muestras probadas en actividad catalítica. (a) Pt/SiO₂; (b) Pd/SiO₂. (T1) Reacción a 170 °C; (T2) Reacción a 220 °C

agudo, se debe al quemado de coque sobre el Pt metálico altamente disperso ya que este metal es activo en la oxidación de compuestos carbonados [17,18]. Esta característica del Pt y la elevada dispersión del catalizador explican la baja temperatura a la que se produce el “quemado” de este coque (aproximadamente 180 °C).

La Figura III.10-(b) corresponde a los perfiles de OTP del catalizador de Pd. Para la muestra evaluada a 170 °C (T1) se observaron tres picos: el primero, mas importante, es un pico agudo y con un máximo de consumo a 225 °C, un segundo pico a 315 °C y un tercer pico ancho a 415 °C. Para la muestra evaluada a 220 °C (T2) el primer pico de consumo se dio con un máximo a 175 °C, con una intensidad menor que en el caso anterior. Los picos a temperaturas mayores se observan como una banda ancha de consumo hasta aproximadamente 500 °C, y resultaron más indefinidos que en el caso de la muestra evaluada a 170 °C. En este caso el Pd también se encuentra disperso aunque en menor proporción que el Pt, por lo que es una evidencia más de que las partículas pequeñas favorecen la oxidación de los precursores de coque depositado.

III.4.4.2.- Contenido de carbón.

Un hecho significativo y común a todos los perfiles de OTP, a excepción del correspondiente al catalizador Cu/SiO₂, es que la intensidad del primer pico de consumo, que siempre fue el más importante, de los catalizadores evaluados a 220 °C (T2) es menor que para los evaluados a 170 °C (T1). Esto nos indica que a mayor temperatura de reacción la cantidad de precursores de coque correspondiente a este pico es menor. Una posibilidad es que estas “especies” se encuentren adsorbidas sobre la superficie metálica, y cuando la temperatura de reacción es mayor (220 °C) sean más fácilmente hidrogenadas/hidrogenolizadas que a 170 °C, dando lugar a una regeneración “*in-situ*”.

A continuación, en la Tabla III. 10, se presentan los resultados de la cuantificación realizada a partir de los perfiles de OTP expresado como porcentaje de carbón. En dicha tabla se muestran los porcentajes de carbón o coque considerando el consumo total de O₂ (C_{total}) y el porcentaje correspondiente al consumo de O₂ que se verifica a temperaturas menores de 350 °C ($C_{T<350}$).

Cuando la temperatura de reacción fue de 220 °C, el contenido total de carbón en el catalizador de Cu se duplicó respecto a la muestra evaluada a 170 °C, pasó de 1,0% a 2,3%. Al analizar el valor de $C_{T<350}$ vemos que el mismo aumenta en la misma proporción que C_{total} . Entonces, la principal contribución al aumento de la cantidad de carbón depositado se debe a las especies quemadas en torno a 230 °C. Este incremento del contenido de carbón está asociado al incremento de actividad del catalizador. Al aumentar la temperatura de reacción de 170 °C a 220 °C, la conversión de AM con este catalizador aumentó de 20% a 100%. Es decir, al aumentar la temperatura de reacción se tiene un incremento de la actividad catalítica del Cu, tanto para la hidrogenación de

Tabla III. 10.- Resultados de la cuantificación de carbón (o coque) a partir de los perfiles de OTP.

Catalizador	$T_{RQ}^{(a)}$ (°C)	$C_{total}^{(b)}$ (%)	$C_{T<350}^{(c)}$ (%)
Cu/SiO ₂	170	1,0	0,9
	220	2,3	2,0
Ni/SiO ₂	170	1,6	1,6
	220	1,6	1,2
Co/SiO ₂	170	3,4	2,9
	220	3,0	2,0
Pt/SiO ₂	170	1,5	1,1
	220	0,7	0,6
Pd/SiO ₂	170	2,1	1,4
	220	0,8	0,7

^(a) T_{RQ} : Temperatura de la experiencia de actividad catalítica.

^(b) C_{total} : Contenido de carbón total considerando el consumo total de O₂.

^(c) $C_{T<350}$: Contenido de carbón correspondiente al consumo de O₂ a T < 350 °C.

AM a AS como para la deposición de residuos carbonosos sobre la superficie metálica. Estos residuos carbonosos podrían ser los responsables de la desactivación observada con este catalizador.

Para el catalizador Ni/SiO₂, los contenidos de C_{total} resultaron iguales a ambas temperaturas de reacción, el valor estimado fue de 1,6%. Sin embargo, $C_{T<350}$ fue un 25% menor con la muestra evaluada a 220 °C que a 170 °C. Esta caída en el consumo de O₂ fue compensada por el consumo observado a T > 350 °C. Los resultados obtenidos en este caso parecen indicar que las especies que se queman a T > 350 °C se forman a partir de las que se queman a menos de 350 °C.

El Co/SiO₂ es el catalizador que dio los mayores contenidos de carbón de toda la serie: 3,4% para la muestra evaluada a 170 °C y 3,0% para la evaluada a 220 °C. Los contenidos de carbón total determinados resultaron del mismo orden para ambas

muestras (levemente inferior para la muestra evaluada a 220 °C), mientras que los perfiles resultaron diferentes en cuanto a su forma. El valor de $C_{T<350}$ cayó de 2,9% a 2,0% cuando la temperatura de reacción pasó de 170 °C a 220 °C. De manera similar a lo que ocurre con Ni, pareciera que el aumento de la actividad hidrogenolítica del Co con la temperatura de reacción no influye mayormente en el contenido de C_{total} depositado. Lo que parece modificarse es la naturaleza de los depósitos carbonosos, ya que la disminución de $C_{T<350}$ viene acompañada de un aumento en la cantidad de residuos carbonosos que se queman a $T > 350$ °C. Esto podría explicar las diferencias observadas en las evoluciones obtenidas a 170 °C y 220 °C.

Para Pt el contenido de C_{total} pasó de 1,5% a 0,7% mientras que para el Pd el cambio fue de 2,1% a 0,8% y un cambio similar se observó con el valor de $C_{T<350}$. Los contenidos de C_{total} y $C_{T<350}$ de los catalizadores de metales nobles resultaron notoriamente menores para las muestras evaluadas a 220 °C respecto a las probadas a 170 °C. Es decir, a diferencia de lo que ocurre con los catalizadores a base de metales no nobles, con los metales nobles se observó una disminución importante en la cantidad de depósitos carbonosos al aumentar la temperatura de reacción. Es probable que este comportamiento se encuentre relacionado con la mayor actividad hidrogenolítica de los metales nobles. Una evidencia más de que con el Pt y el Pd el camino de reacción es diferente que con los metales no nobles.

III.4.4.3.- Resumen.

Las experiencias de OTP de los catalizadores evaluados en actividad catalítica dieron información importante sobre el contenido de coque (o precursores de coque). También permitió establecer la posible naturaleza de los residuos carbonosos

depositados sobre los catalizadores durante la hidrogenación/hidrogenólisis del AM. Todos los catalizadores mostraron la evolución de un pico de consumo de O_2 de intensidad importante en el rango de temperaturas de 200 °C a 300 °C. El consumo de O_2 correspondiente a este pico podría deberse a precursores de coque que quedaron adsorbidos en la superficie del catalizador y que son oxidados a temperaturas relativamente bajas. La intensidad de este pico depende de la naturaleza del metal. También se observó una banda de consumo de O_2 por encima de 350 °C y que en algunos casos se verificó hasta 500 °C. Este consumo se debería, más bien, a carbón depositado sobre la superficie catalítica que necesita condiciones más severas para ser eliminado.

Respecto a los catalizadores en particular tenemos que:

A 220 °C el contenido de carbón del catalizador de Cu se duplicó respecto a la experiencia realizada a 170 °C. Este aumento se verificó especialmente debido al pico atribuido a los precursores de coque y cuantificado como $C_{T<350}$. Este catalizador fue altamente selectivo a AS y mostró poseer baja capacidad hidrogenolítica. El catalizador de Ni no mostró diferencias importantes en la cantidad de C_{total} aunque si se verificó una caída del 25% en el valor de $C_{T<350}$. Para el Co se determinó un contenido de C_{total} y $C_{T<350}$ algo menor cuando la temperatura de reacción fue 220 °C que cuando fue 170 °C. Los catalizadores Ni/SiO₂ y Co/SiO₂ mostraron poseer una capacidad hidrogenolítica intermedia, dando AP y GBL en cantidades comparables.

Con los metales nobles, Pt y Pd, el primer pico se verificó a menor temperatura que para los metales no nobles. Luego se observaron 2 o 3 picos más de consumo por encima de 300 °C y una banda de consumo ancha y de baja intensidad que llegó hasta 500 °C. Al aumentar la temperatura de reacción de 170 °C a 220 °C se verificó que el

contenido de carbón disminuyó considerablemente. Los catalizadores Pt/SiO₂ y Pd/SiO₂ mostraron una alta capacidad hidrogenolítica, siendo el AP el principal producto de reacción.

En base a estos resultados, se pueden agrupar estos metales de la siguiente manera:

Grupo I: constituido únicamente por Cu, con bajo carácter hidrogenolítico y mayor contenido de coque al aumentar la temperatura de reacción de 170 °C a 220 °C.

Grupo II: constituido por Ni y Co, con carácter hidrogenolítico medio y contenido total de coque aproximadamente constante al aumentar la temperatura de reacción desde 170 °C a 220 °C. Lo que se observa además, es la disminución de $C_{T<350}$ al aumentar la temperatura de reacción, mientras que aumenta $C_{T>350}$.

Grupo III: constituido por Pt y Pd, con alto carácter hidrogenolítico y disminución en el contenido total de coque al aumentar la temperatura de reacción desde 170 °C a 220 °C.

En definitiva, se sugiere que existe una posible correlación entre la capacidad hidrogenolítica de estos metales y el contenido y tipo de coque formado durante la hidrogenación de AM en fase gas.

III.4.5.- Discusión.

A partir de los resultados obtenidos en las experiencias de actividad catalítica y OTP se planteó una secuencia de reacciones con el objetivo de explicar dichos resultados. El esquema de reacción propuesto se presenta en la Figura III.11, en el mismo se consideró adsorción/desorción y reacción sobre sitios hidrogenantes con bajo carácter hidrogenolítico, etapas (1) y (2), así como adsorción/desorción y reacción sobre

sitios hidrogenolíticos, etapas (1'), (3), (4), (5), (8), (8') y (8''). Se consideró además formación de precursores de coque (PC) y/o coque a partir de reactivo adsorbido sobre sitios hidrogenantes, etapas (6) y (7), y a partir de productos de reacción adsorbidos sobre sitios hidrogenolíticos, etapas (6'), (7'), (10) y (11).

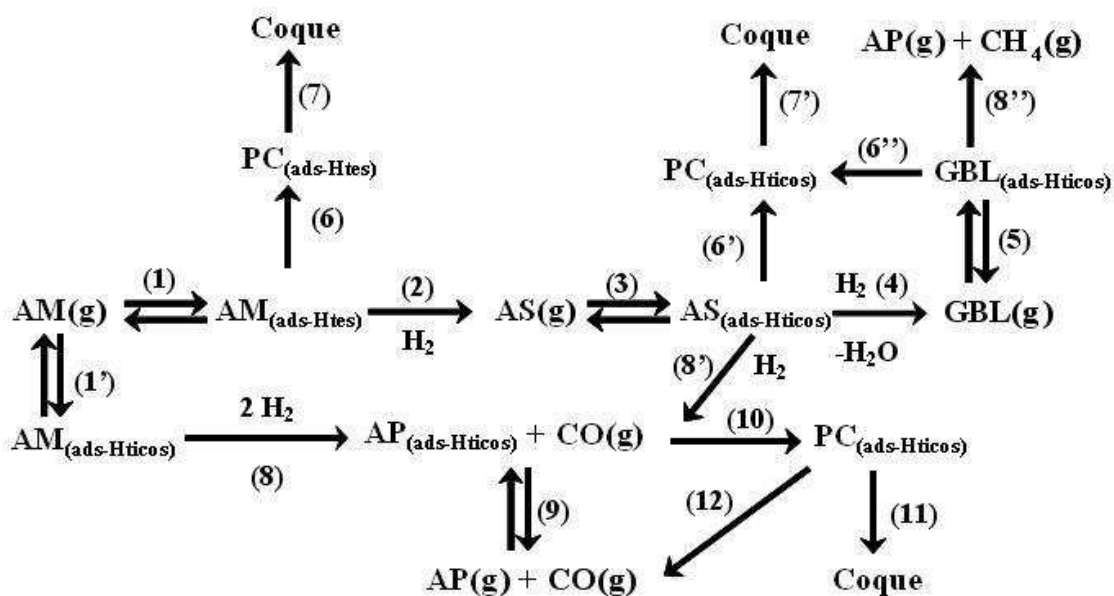


Figura III. 11.- Esquema de reacción propuesto para la hidrogenación/hidrogenólisis de AM en AS, GBL, AP y la deposición de coque considerando dos tipos de sitios: hidrogenantes (ads-Htes) e hidrogenolíticos (ads-Hticos).

El esquema representa los posibles caminos de reacción que pueden ocurrir a partir de la molécula de AM en fase gas para la obtención de GBL. El corazón del mecanismo de reacción propuesto es el AS, proveniente de la hidrogenación del AM, adsorbido sobre un sitio hidrogenolítico ($AS_{(ads-Hticos)}$), a partir del cual se tienen cuatro posibilidades:

- 1) que se desorba pasando a la fase gas, etapa (3)
- 2) que se hidrogenolice para dar $AP_{(ads)}$ y $CO_{(g)}$, etapa (8')
- 3) que de un precursor de coque activado, etapa (6')

4) que se hidrogenolize a GBL, etapa (4)

Cuando se probó el catalizador de Cu a 170 °C se obtuvo baja conversión de AM y bajo contenido de carbón, mientras que a 220 °C se incrementó considerablemente la conversión de AM y el contenido de carbón depositado. Además, en ambos casos el catalizador mostró desactivación, siendo el producto mayoritario el AS y la suma de selectividades $S_{GBL}+S_{AP}$ resultó muy baja, o sea, fue el metal menos hidrogenolítico de toda la serie. Una posible explicación, considerando el esquema dado en Figura III.11, es que la etapa limitante sea la adsorción de $AS_{(g)}$, etapa (3), sobre sitios hidrogenolíticos. Si la etapa (3) es muy lenta, y además la concentración superficial de sitios hidrogenolíticos en Cu/SiO₂ es muy baja, entonces es muy poco probable que ocurran las etapas (4), (6') y (8'). En otras palabras, una vez que $AM_{(ads)}$ se hidrogena para dar AS, este se desorbe y pasa a la fase gas. Al no haber suficiente concentración de sitios hidrogenolíticos disponibles y al ser la etapa (3) lenta, el producto principal de reacción es entonces $AS_{(g)}$. Es decir, con Cu/SiO₂, no se alcanza el estado activado necesario para que ocurran las etapas de hidrogenólisis (4), (6') y (8'). La baja disponibilidad de centros hidrogenolíticos también impediría que ocurran de manera importante las etapas (1') y (8). Así mismo, la formación del $PC_{(ads)}$ a partir del $AM_{(ads)}$, etapa (6), sería entonces la etapa predominante para la formación de coque sobre Cu/SiO₂. Al aumentar la temperatura de reacción de 170 °C a 220 °C, la velocidad de la etapa 6 aumenta, por lo tanto aumenta la formación de $PC_{(ads)}$ y con ello la cantidad de C_{total} y $C_{T<350}$ observada por OTP. Este $PC_{(ads)}$ quedaría entonces bloqueando los sitios hidrogenantes, desactivando así el catalizador.

Con los catalizadores de Ni y Co el producto principal a 170 °C fue el AS y a 220 °C aumentó considerablemente el rendimiento en productos de hidrogenólisis, GBL

y AP, la $S_{GBL}+S_{AP}$ resultó mayor que uno. El Ni presentó el mismo contenido de carbón a las dos temperaturas y en ningún caso se observó una desactivación importante. Para Co el aumento de temperatura resultó en un incremento de la actividad hidrogenolítica, aumentando la relación $S_{GBL}+S_{AP}$ de 0,24 a 1,5, mientras que el contenido de C_{total} disminuyó ligeramente. Con ambos metales se observó una disminución del $C_{T<350}$ con la temperatura de reacción, al mismo tiempo que aumentó el $C_{T>350}$. Considerando el esquema de Figura III.11, se puede inferir que: 1) la concentración de sitios hidrogenolíticos superficiales en Ni y Co es más importante que en Cu; 2) el aumento de temperatura incrementaría de manera importante las velocidades de las etapas (4) y (8') y/o de la etapa (8), aumentando así la actividad de los sitios hidrogenolíticos y la cantidad de GBL y AP formados. Las velocidades globales de formación de $PC_{(ads)}$, etapas (6), (6') y (10), no se verían mayormente afectadas, mientras que la velocidad de las etapas de formación de coque a partir de $PC_{(ads)}$, etapas (7), (7') y (11), aumentaría de manera importante con la temperatura. De esta manera, el contenido de C_{total} se mantiene aproximadamente constante, mientras que el $C_{T>350}$ aumenta a expensas de $C_{T<350}$. Es decir, el aumento de temperatura condujo a un incremento de la velocidad de las etapas (7), (7') y/o (11), que son las etapas de formación de coque más pesado, que es lo que se observó por OTP (Figura III.9 y Tabla III.10). Este efecto es más notable en el caso del Co. En otras palabras, el aumento de temperatura no influyó sobre la velocidad de formación de los $PC_{(ads)}$ sino que estos reaccionaron más rápidamente para pasar a una forma más estable de coque.

Por otra parte, si la etapa (3) es la etapa limitante en la hidrogenólisis de AS a GBL y AP, esto explicaría el transiente observado para la evolución del rendimiento en GBL y AP con los catalizadores de Ni/SiO₂ y Co/SiO₂ a 220 °C (Figura III.8): el AS_(g)

se adsorbería lentamente sobre los sitios hidrogenolíticos y, de esta manera, la velocidad de hidrogenólisis de AS, para dar GBL o AP, aumenta con el tiempo de reacción hasta que se alcanza el estado estacionario en la concentración de $AS_{(ads)}$. De la misma manera, la GBL producida por hidrogenólisis de $AS_{(ads)}$, etapa (4), se quimisorbe lentamente sobre los sitios hidrogenolíticos, etapa (5), lo cual explicaría la evolución observada para el CH_4 . En cambio, a 170 °C, es más importante el efecto de la desactivación por formación de precursores de coque, etapa (6), lo que desactivaría los sitios hidrogenantes provocando la caída del rendimiento en AS, GBL y AP con el tiempo de reacción (Figura III.7), especialmente en el caso de Co/SiO₂.

Con los catalizadores de Pt y Pd, cuando los experimentos se llevaron a cabo a 170 °C, los productos principales fueron AS y AP, sin producción de CH_4 . En el caso de Pd/SiO₂, se obtuvo además un rendimiento en GBL de aproximadamente entre 15-20%. Estos resultados sugieren que con Pd/SiO₂ y Pt/SiO₂, y de acuerdo con el esquema de Figura III.11, los caminos de reacción principales son (1)-(2)-(3)-(4) y (1')-(8)-(9), respectivamente. Eventualmente, la secuencia (3)-(8')-(9) para la producción de AP también sería posible. En el caso de Pt/SiO₂, la secuencia (3)-(4) parece estar inhibida. Esto último estaría validando la hipótesis de que los sitios hidrogenolíticos que producen GBL y AP son de distinta naturaleza. La formación de $PC_{(ads)}$ a partir de $AS_{(ads)}$ o $AP_{(ads)}$ sobre sitios hidrogenolíticos, etapas (6') y (10), podría estar explicando la caída del rendimiento en AP con el tiempo. Por otra parte, a diferencia de lo que ocurre con los catalizadores de metales no nobles, se observa una importante formación de coque que quema por encima de 350 °C ($C_{T>350}$) aun a baja temperatura de reacción, lo cual estaría indicando que las etapas (7), (7') y (11) ocurren más rápidamente con estos catalizadores de metales nobles.

El incremento de la temperatura de reacción aumentó el rendimiento en AP y provocó una disminución tanto del $C_{T<350}$ como del C_{total} . El rendimiento en AP superó el 80%, mientras que el rendimiento en CH_4 fue siempre inferior al 3%. Además, al aumentar la temperatura de reacción de 170 °C a 220 °C el Pt pasó de una relación $S_{GBL}+S_{AP}$ de 0,54 a 7,1 y el Pd de 0,47 a 22,9. Tampoco se observó desactivación ni transiente para las evoluciones de AP y AS, como en el caso de Ni/SiO₂ y Co/SiO₂. En síntesis, este aumento de la actividad hidrogenolítica se dio simultáneamente con la disminución del contenido total de carbón. Estos resultados indican que en estos catalizadores basados en metales nobles, la concentración de sitios hidrogenolíticos superficiales es mucho más importante que la de sitios hidrogenantes. Además, estos sitios hidrogenolíticos son más activos que los que se tienen en los catalizadores de metales no nobles, predominando los que favorecen la hidrogenólisis de AS y/o AM hacia AP. La concentración y fuerza de estos últimos parece más importante en el catalizador Pt/SiO₂ que en Pd/SiO₂. De esta manera, a 220 °C, con Pt/SiO₂ se tiene que el producto principal es AP, con baja producción de CH_4 , alcanzándose rendimientos en AS y GBL muy bajos. En cambio, con Pd/SiO₂, a la misma temperatura, si bien el producto principal también es AP, en este caso no se detectó la formación de CH_4 , mientras que el rendimiento en GBL alcanzó casi un 20%.

En síntesis, se puede decir que el carácter hidrogenolítico de estos cinco metales sigue la secuencia: Pt > Pd > Co \cong Ni >> Cu. Un carácter hidrogenolítico intermedio, como el de Ni y Co, favorecería la formación selectiva de GBL frente a la de AP. Un bajo carácter hidrogenolítico, como el del Cu, permitiría obtener una alta selectividad hacia AS.

III.5.- Resumen y selección del metal.

De la serie de catalizadores probados en la hidrogenación de AM a presión atmosférica y en el rango de temperaturas de 170-220 °C se puede concluir lo siguiente:

1. Los catalizadores de metales nobles, Pt y Pd, están constituidos por partículas metálicas pequeñas, menores a los 5 nm, es decir la fase metálica se encuentra altamente dispersa en la superficie de la sílice usada como soporte. Estos catalizadores resultaron demasiado hidrogenolíticos para la producción selectiva de GBL. En el rango de temperaturas probadas presentaron mayores rendimientos y selectividades hacia AP. El número y naturaleza de los sitios hidrogenolíticos que se tienen en la superficie de las partículas pequeñas de estos metales nobles provoca que el AM y el AS adsorbidos sobre este tipo de sitios metálicos sean rápidamente hidrogenolizados a AP y CO (camino (1')-(8)-(9) y (3)-(8')-(9) de la Figura III.11).

2. Los catalizadores de metales no-nobles, Cu, Ni y Co, estarían constituidos por partículas metálicas de gran tamaño, en el orden de los 40-50 nm. En este caso se tiene una fase metálica pobremente dispersa sobre la superficie de la SiO₂. En estos catalizadores el número y/o la actividad de los sitios hidrogenolíticos resultó menor que en el caso de los catalizadores basados en Pt y Pd. Como consecuencia, el rendimiento en AP fue mucho menor con los metales no nobles que con los metales nobles.

3. El catalizador Cu/SiO₂ presentó altos rendimientos en AS mientras que el rendimiento en GBL fue muy bajo y la formación de AP y CH₄, producto de la hidrogenólisis del AM, fue prácticamente despreciable. Este catalizador resultó por lo tanto altamente selectivo hacia AS. Es decir, ahora el camino de reacción principal en el esquema (Figura III.11) sería el (1)-(2). Al mismo tiempo, se observó una desactivación

importante de los centros hidrogenantes. Una posible explicación es que la desactivación observada se deba a la adsorción fuerte/irreversible de especies presentes en el medio de reacción, por ejemplo AM y/o AS, para dar precursores de coque (camino (1)-(6)-(7)). En la sección siguiente se analiza con mayor profundidad este aspecto del catalizador Cu/SiO₂, incluso se llega a postular un posible mecanismo de reacción.

4. A 170 °C la conversión de AM del catalizador Co/SiO₂ no fue completa y el catalizador se desactivó de manera similar al Cu/SiO₂. En cambio, a 220 °C la conversión total de AM se mantuvo constante en el 100% a lo largo del experimento de actividad catalítica. Este catalizador fue más hidrogenolítico que el Cu; a 220 °C dio una S_{GBL} inicial igual a la unidad que fue disminuyendo mientras la S_{AP} fue aumentando. Además, se observó una producción importante de CH₄, aunque algo menor que la de AP. En base a estos resultados, se postula que los caminos principales de reacción serían (1)-(2)-(3)-(4) y (3)-(8')-(9), no descartándose la contribución del camino (1')-(8)-(9). El CH₄, a su vez, se produciría a través del camino (5)-(8''). Aún lográndose importantes rendimientos en GBL, el comportamiento de este catalizador en condiciones de reacción no resultó estable. Además es el catalizador que presentó la mayor cantidad de formación de CH₄, precursores de coque y coque.

5. El catalizador de Ni/SiO₂ presentó rendimientos y selectividades a GBL y AP similares al catalizador de Co pero su comportamiento fue más estable. A 220 °C el rendimiento a GBL fue del 30% manteniéndose estable en este valor a lo largo de todo el experimento de actividad catalítica. La selectividad también fue estable y de los tres metales no-nobles fue el que dio la mayor selectividad, especialmente a 220 °C cuando la S_{GBL} fue igual a 1,2. Para este catalizador, el incremento de temperatura de reacción

implicó un mayor rendimiento y selectividad hacia la formación de GBL, con una menor producción de CH_4 que en el caso de Co/SiO_2 . Esto no modificó el comportamiento estable observado en actividad catalítica, ni aumentó ni modificó el contenido total de carbón (C_{Total}) observado por OTP. En síntesis, se tiene que el camino principal de reacción es similar al sugerido para Co/SiO_2 , pero ahora con preponderancia del camino (1)-(2)-(3)-(4) frente a los otros dos caminos posibles. En consecuencia, es este catalizador, constituido por partículas grandes de Ni metálico pobremente dispersas sobre la superficie del soporte, el que posee el tipo de sitios hidrogenolíticos que favorecen la formación selectiva de GBL frente a la de AP.

III.6- Análisis de la desactivación del catalizador Cu(10)/SiO_2 .

III.6.1.- Experiencias de actividad catalítica.

En la gran mayoría de los trabajos publicados sobre la hidrogenación de AM los catalizadores empleados son de Cu [19,20,21,22]. En algunos casos se observó desactivación de la fase metálica, sin embargo en ninguno de ellos se realizó un estudio o se buscó una explicación respecto a las causas de la desactivación [23]. Considerando que la desactivación observada con el catalizador de Cu/SiO_2 empleado en este trabajo resultó significativa y sistemática, se realizaron experiencias adicionales con el objeto de investigar las posibles causas de la desactivación. Se completaron los ensayos de actividad catalítica ya realizados con experiencias adicionales, empleando otro tiempo de contacto (el doble del ya usado) y a las siguientes temperaturas: 170 °C, 180 °C, 195 °C, 210 °C y 220 °C.

En la Figura III.12-(a) se presentan las evoluciones de la conversión de AM en función del tiempo de reacción para las experiencias realizadas a 170 °C (T1) y 220 °C

(T2) y $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$. La Figura III.12-(b) corresponde a $W/F_{AM}^0 = 23,8 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ (T1) y $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (T2).

Cuando el W/F_{AM}^0 fue de $11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$, la conversión inicial de AM aumentó aproximadamente 5 veces al incrementar la temperatura desde $170 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $220 \text{ }^\circ\text{C}$, alcanzándose una conversión inicial cercana al 100% (T2). En los dos casos la conversión disminuyó considerablemente con el tiempo de reacción, manteniendo una conversión residual aun luego de tres horas de reacción. En la Figura III. 12-(b), correspondiente a $W/F_{AM}^0 = 23,8 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$, se aprecia nuevamente que el efecto de la temperatura sobre la actividad del catalizador fue muy importante. El incremento de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ en la temperatura de reacción llevó la conversión inicial desde 40% (T1) hasta prácticamente el 100% (T2). Sin embargo, a ambas temperaturas se vuelve a observar una fuerte disminución de la conversión durante las tres horas de reacción. Para todas estas experiencias el principal producto de la hidrogenación del AM siempre fue el AS. El rendimiento a GBL nunca fue superior al 3% y el rendimiento en AS mostró la misma evolución que la conversión de reactivo.

Las experiencias a $W/F_{AM}^0 = 23,8 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ confirmaron el fenómeno de desactivación ya observado con este catalizador. Para este nuevo tiempo de contacto, tanto a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ como a $220 \text{ }^\circ\text{C}$, el catalizador presentó nuevamente una caída importante de la conversión, similar a la observada en las experiencias llevadas a cabo con $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En las condiciones de reacción utilizadas, el catalizador se encuentra en contacto con una atmósfera de alta concentración de H_2 (relación $\text{H}_2/\text{AM} = 130$). En estas condiciones existe una alta probabilidad de que ocurra una regeneración parcial “*in-situ*”, por reacción de los precursores de coque o de especies adsorbidas (AM y/o AS)

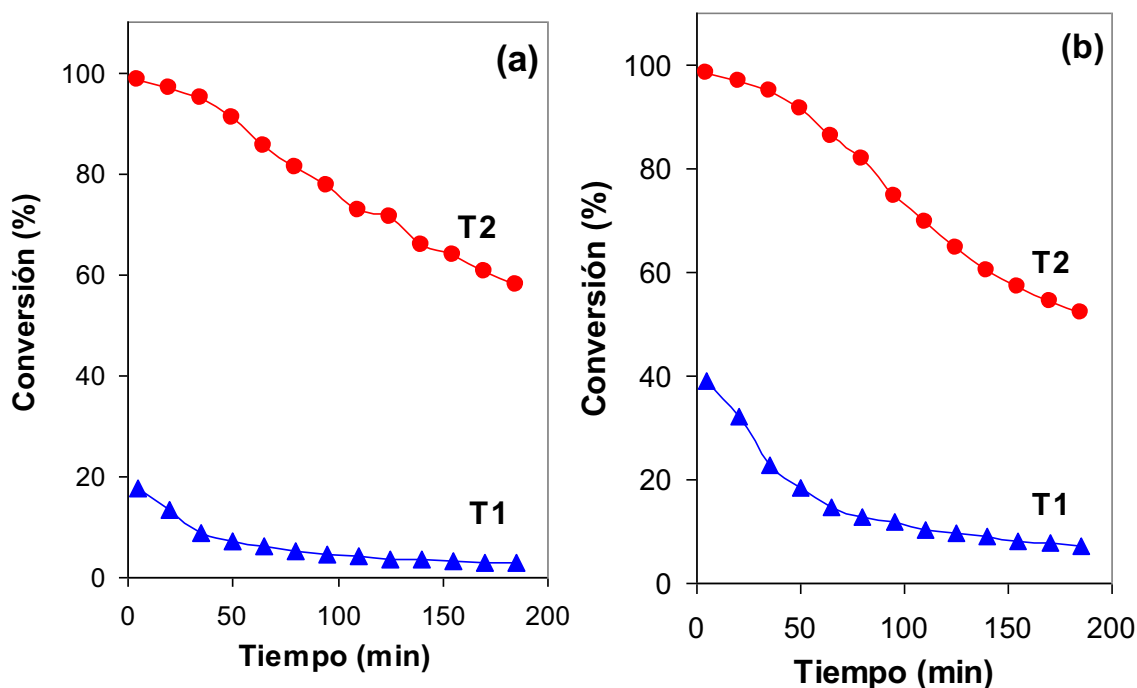


Figura III. 12.- Conversión de AM en función del tiempo para el catalizador Cu/SiO₂. (a) $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$; (b) $W/F_{AM}^0 = 23,8 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$. (T1) $T_R = 170 \text{ }^\circ\text{C}$; (T2) $T_R = 220 \text{ }^\circ\text{C}$.

con H₂. Esto explicaría la actividad residual observada en todos los casos y como la misma depende de las condiciones de reacción (temperatura y W/F_{AM}^0). Además, las experiencias de OTP realizadas mostraron que se tienen especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador que son removibles por tratamiento térmico en atmósfera oxidante (O₂(2%)/N₂). Para determinar si la desactivación observada en este catalizador es reversible o irreversible en atmósfera reductora, se realizaron dos tipos de tratamientos térmicos al catalizador luego de haber sido evaluado en actividad catalítica durante tres horas:

Tratamiento 1) En H₂ durante 2 horas a 300 °C.

Tratamiento 2) En O₂(2%)/N₂ durante 1 hora a 300 °C. A continuación, el catalizador se redujo en flujo de H₂ a 300 °C durante 1 hora.

Después de cada uno de estos tratamientos, se realizó una nueva experiencia a

170 °C y $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ durante 3 horas. En la Figura III. 13 se presenta la conversión de AM lograda con el catalizador fresco (sin ningún tratamiento más que la activación previa en H_2), y con el catalizador luego de haber sido ensayado en actividad y tratado mediante uno de los dos métodos propuestos. Se observa en dicha figura, que tanto para el tratamiento llevado a cabo en O_2 como en H_2 se logró recuperar considerablemente el nivel de actividad del catalizador. Cuando la regeneración se llevó a cabo en $\text{O}_2(2\%)/\text{N}_2$, la conversión inicial de reactivo resultó levemente mayor que para el catalizador fresco, y esta última, a su vez, mayor que cuando el tratamiento fue en H_2 . Es de notar, no obstante, que la conversión residual alcanzada luego de tres horas de reacción fue prácticamente la misma, tanto para el catalizador fresco como para el catalizador regenerado en cualquiera de las dos atmósferas. Esto indica que el proceso de desactivación observado sobre el catalizador fresco se repitió en el catalizador regenerado. A su vez, estas experiencias permitieron suponer la existencia de dos tipos de precursores de coque: 1) aquellos que se remueven solo por tratamiento en atmósfera oxidante y 2) precursores insaturados adsorbidos fuertemente que se remueven por tratamiento con H_2 a temperaturas superiores a 300 °C.

Para obtener más información respecto al proceso de desactivación-regeneración se realizaron experiencias de OTP a los catalizadores regenerados por alguno de los dos tratamientos descritos anteriormente. En la Figura III.14 se presentan los perfiles obtenidos para el catalizador usado y para los regenerados.

El OTP del catalizador usado fue presentado anteriormente y en el mismo se observaron dos picos de consumo de O_2 que representaron un contenido de carbón total (C_{Total}) del 1,1%. Luego de la regeneración en H_2 , el perfil de OTP (H) presentó estos dos mismos picos de consumo de O_2 pero mucho menos intensos que los observados

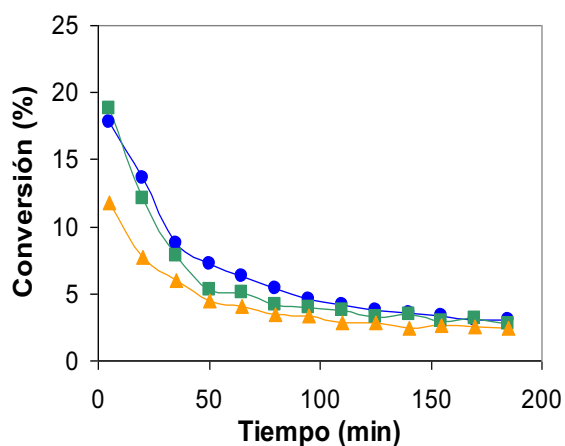


Figura III. 13.- Conversión de AM en función del tiempo. ● Cat. Fresco, ■ Cat. Reg. en O₂(2%)/N₂, ▲ Cat. Reg. en H₂. $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$; $T_R = 170^\circ\text{C}$.

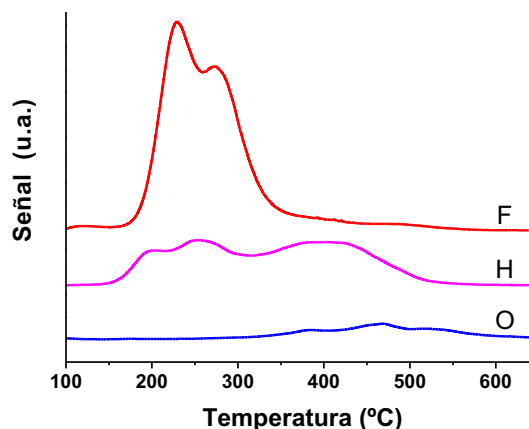


Figura III.14.- Perfiles de OTP de los catalizadores usados: (F) fresco; (H) regenerado en H₂; (O) regenerado en O₂(2%)/N₂.

para el catalizador usado. Los máximos de consumo de estos picos se dieron a 200 °C y 260 °C, temperaturas algo menores que las determinadas para los picos de consumo de O₂ con el catalizador usado (230 °C y 275 °C). Además, se observó un tercer pico de consumo de O₂, con un máximo a 410 °C, que podría corresponder a coque formado a partir de los precursores que se queman a menos de 300 °C, durante el tratamiento en H₂ a 300 °C. Esto indica que la regeneración en H₂ modifica la naturaleza del carbón o especies precursoras depositadas sobre el catalizador durante la regeneración. La cuantificación de este carbón remanente luego de la regeneración resultó ser de 0,6%, y sería la causa de que no se recupere la actividad inicial del catalizador fresco. En cambio, con el catalizador regenerado en O₂(2%)/N₂, la cuantificación del carbón a partir del consumo de O₂ dio 0,1%.

Estos resultados son consistentes con los resultados de actividad observados con el catalizador regenerado en H₂ y en O₂ respectivamente. Además, es claro que luego del tratamiento en H₂ no se remueven completamente los precursores de carbón depositados durante la etapa de reacción. Incluso pareciera que el tratamiento convierte

parte de estos precursores especies más estables, ya que luego del pretratamiento son necesarias mayores temperaturas para oxidarlos. Con el tratamiento en O_2 se logra eliminar prácticamente todos los precursores de coque depositados, con el resultado de que la actividad inicial es levemente superior a la del catalizador fresco. Es posible que en esta atmósfera oxidante se logre cierta reconstrucción de la superficie metálica de Cu^0 , contribuyendo así a aumentar ligeramente la actividad inicial del catalizador Cu/SiO_2 [12].

Por último, se asume que durante la reacción se depositan sobre la superficie del catalizador al menos dos tipos de precursores de coque: uno removible por tratamiento en H_2 a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y otro que solo puede ser eliminado en atmósfera de O_2 a 300°C . Es altamente probable entonces que especies insaturadas adsorbidas con diferente fuerza sobre la superficie catalítica sean las responsables de la desactivación.

III.6.2.- Modelo cinético de desactivación.

En los procesos de desactivación, el catalizador se puede desactivar completamente o mantener cierto nivel de actividad residual. Cuando ocurre esto último, la actividad residual puede deberse a diversas causas entre las que se pueden mencionar: (1) naturaleza de los sitios activos, (2) composición de la mezcla reaccionante, (3) mecanismo de desactivación, (4) formación reversible de coque o precursores de coque. Diversos autores han desarrollado modelos cinéticos que tienen en cuenta estos aspectos [24,25,26,27,28,29,30]. Estos modelos tienen la particularidad de que se basan en mecanismos que predicen teóricamente cuando el catalizador presenta actividad residual. En su desarrollo matemático aparecen funciones que dependen de las condiciones de reacción y que contienen los parámetros de

desactivación o regeneración. En el caso presente, entre otros factores, se debe tener en cuenta la alta concentración de H_2 presente en el medio de reacción, es decir se debe considerar la composición de la mezcla reaccionante. Esto permite asumir que, durante la reacción, el H_2 puede interactuar con los precursores adsorbidos sobre la superficie del catalizador regenerando los sitios activos, al menos parcialmente. De esta manera se explicaría la actividad residual del catalizador y que la misma depende de las condiciones de reacción. Incluso, sería de esperar que cuanto mayor sea la relación de actividad hidrogenolítica a actividad hidrogenante para una dada superficie metálica, menor debería ser la cantidad de coque depositado, sobre todo a mayor temperatura de reacción. Esto último es lo que se observó con los catalizadores Pt/SiO₂ y Pd/SiO₂ (Tabla III.10).

El reactor y las condiciones operativas utilizadas corresponden a las características de un reactor integral (se alcanzaron conversiones iniciales de reactivo cercanas al 100%). Para modelar este reactor se supuso que no existió dispersión axial ni radial de los componentes de la mezcla y que no hubo limitaciones a la difusión de materia, tanto a nivel de extrapartícula como intrapartícula. La primera condición es una hipótesis de trabajo válida, ya que se operó con elevadas velocidades de la fase gas disminuyendo considerablemente la posibilidad de tener dispersión axial de los componentes. La segunda condición fue confirmada mediante las experiencias correspondientes (ver Anexo B). En el Anexo C se presenta el desarrollo completo del modelado del reactor catalítico, el modelo de desactivación y las hipótesis del mismo, así como el conjunto de ecuaciones utilizado. A continuación se presentan resumidas las ecuaciones más importantes del modelo.

Bajo las condiciones utilizadas el balance de materia del reactivo queda

representado por la Ecuación III.4.

$$\frac{\partial X_{AM}}{\partial (W/F_{AM}^0)} = (-r_{AM})_t \quad \text{Ecuación III.4}$$

donde:

X_{AM} : conversión de AM (reactivo).

W : masa de catalizador.

F_{AM}^0 : Caudal molar de alimentación de reactivo (AM).

$(-r_{AM})_t$: velocidad de reacción catalítica al tiempo t .

La conversión alcanzada y la velocidad de reacción dependen, no solo de las condiciones de operación en el reactor (temperatura, presión, concentraciones de reactivos y productos), sino que también varían con el tiempo debido al fenómeno de desactivación. Cuando ocurre esto, lo habitual es separar la cinética intrínseca de la reacción de la cinética de desactivación. Se define así la actividad del catalizador (a) como un cociente entre la velocidad de reacción catalítica al tiempo t $(-r_{AM})_t$ (cuando hay desactivación) y la velocidad de reacción catalítica a tiempo cero $(-r_{AM})_0$ (cuando no hay desactivación).

$$a \equiv \frac{(-r_{AM})_t}{(-r_{AM})_0} \quad \Rightarrow \quad (-r_{AM})_t = (-r_{AM})_0 \cdot a \quad \text{Ecuación III.5}$$

donde:

a : actividad del catalizador.

$(-r_{AM})_0$: velocidad de reacción catalítica a tiempo cero.

$(-r_{AM})_t$: velocidad de reacción catalítica al tiempo t .

Esta definición de la actividad permite reescribir el balance de materia para el reactivo quedando ahora expresado mediante la Ecuación III.6.

$$\frac{\partial X_{AM}}{\partial(W/F_{AM}^0)} = (-r_{AM})_0 \cdot a \quad \text{Ecuación III.6}$$

De esta manera, la cinética intrínseca de la reacción, es decir la expresión algebraica para $(-r_{AM})_0$, se puede plantear una expresión del tipo ley de potencia o mediante un mecanismo de Hougen y Watson sin considerar la desactivación. En este trabajo se adoptó una cinética de reacción tipo ley de potencia. Mientras que la variación de la actividad se modeló por separado con expresiones empíricas o deducidas en base a un mecanismo de desactivación apropiado. De los diferentes modelos de desactivación consultados en la bibliografía [26-31], los más adecuados, sean empíricos o mecanísticos, son aquellos en los que los parámetros utilizados dependen de las condiciones de reacción. En uno de los trabajos consultados [26], los autores dedujeron expresiones cinéticas para modelos con actividad residual, proponiendo un mecanismo de desaparición de sitios activos junto con un correcto balance de sitios. De esta manera, la actividad del catalizador disminuye por desaparición de sitios activos y al mismo tiempo, parte de estos sitios desactivados son regenerados. Así se alcanza un estado de pseudo-equilibrio entre los sitios que se desactivan y los que se regeneran manteniendo el catalizador un cierto nivel de actividad residual. El desarrollo llevó a los autores a obtener expresiones cinéticas de desactivación cuya forma general es del tipo de la que se muestra en la Ecuación III.7.

$$-\frac{da}{dt} = \psi_G \cdot a^{(m-1)/m} \cdot \left(a^{1/m} - a_S^{1/m} \right)^h \quad \text{Ecuación III. 7}$$

donde:

ψ_G : función global de desactivación.

a_s : actividad residual del catalizador.

m : número de centros activos involucrados en la etapa limitante de la reacción principal.

h : número de centros activos involucrados en la etapa limitante de la reacción de desactivación.

Se mostró anteriormente que el catalizador de Cu/SiO₂ presentó una fuerte desactivación en las diferentes condiciones de reacción probadas. Se estableció además, que durante el transcurso de la reacción se depositan sobre el catalizador precursores de coque que son, a priori, los responsables de la pérdida de actividad. La desactivación observada resultó ser reversible, en el sentido de que luego de un tratamiento de regeneración se logró recuperar el nivel de conversión del catalizador fresco. Por último, luego de 3 horas de reacción el catalizador conservó un nivel de actividad residual que resultó independiente del tratamiento de reactivación realizado. En acuerdo con esta evidencia y con la bibliografía consultada, el modelo que mejor se ajustó al caso presente corresponde a un modelo cinético de desactivación con actividad residual DMRA (“*Deactivation Model with Residual Activity*”) [28-32]. En particular, una forma de expresar la Ecuación III.7 para un caso como el que se plantea aquí, llevó a obtener la expresión para la cinética de desactivación planteada en la Ecuación III.8.

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \psi_r \cdot a - \psi_r \cdot a^{d_m} - \psi_d \cdot a^d \quad \text{Ecuación III.8}$$

donde:

ψ_r : función de regeneración.

ψ_d : función de desactivación.

d : orden cinético de desactivación.

d_m : orden cinético de regeneración.

En este modelo, los parámetros ψ_d y ψ_r dependen de las condiciones de operación en el reactor (temperatura, presión parcial de reactivos y productos). Los términos d y d_m vienen determinados por el número de centros activos involucrados en la etapa limitante de la reacción de desactivación, h , y de la reacción principal, m . Las correlaciones entre estos órdenes de desactivación y el número de centros activos son expresiones sencillas que se presentan en las Ecuaciones III.9 y III.10.

$$d = \frac{m + h - 1}{m} \quad \text{Ecuación III.9}$$

$$d_m = \frac{m - 1}{m} \quad \text{Ecuación III.10}$$

Estos órdenes cinéticos de desactivación aparecen al desarrollar las ecuaciones cinéticas de formación reversible de coque y expresarlas en términos de la actividad del catalizador. Lo interesante de estos modelos basados en mecanismos, y del utilizado aquí en particular, es que predicen la aparición de estos órdenes cinéticos. No son simples parámetros empíricos de ajuste de datos sino que pasan a tener un significado físico concreto [26-28].

En definitiva, para ajustar los parámetros del modelo a los datos experimentales se debe resolver el sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales formado por las Ecuaciones III.6 y III.8. Este se resuelve junto con las condiciones de contorno adecuadas y las expresiones algebraicas para $(-r_{AM})_0$, ψ_d y ψ_r (Ecuaciones C.7, C.11 y C.12 del Anexo C). La solución de este sistema proporcionó valores predichos de X_{AM} y W/F_{AM}^0 que se compararon con los valores experimentales. De esta manera y utilizando

un algoritmo de minimización de la suma de residuos cuadrados (Ecuación C.17 del Anexo C) se pueden estimar los parámetros cinéticos que mejor ajustan el modelo a los datos experimentales.

III.6.3.- Aplicación del Modelo.

Cuando el reactor opera en condiciones diferenciales, los únicos parámetros que pueden ser estimados a partir de los datos experimentales de X_{AM} en función del tiempo son ψ_d , ψ_r y X_{AM}^0 . En nuestro caso particular las condiciones de reactor diferencial se cumplen solamente a 170 °C y $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$. En estas condiciones el ajuste de los datos utilizando las expresiones deducidas depende de los valores que tomen m y h , que deben ser prefijados anteriormente. Se consideraron solamente los casos en que $h = 1$ ó 2 y $m = 1$ ó 2 , es decir la posibilidad que el número de centros activos involucrados sea 1 o 2 ya que solo estos casos tienen significado físico. Casos que involucren tres o más centros activos resultan altamente improbables [33]. En consecuencia, de acuerdo a los diferentes pares de valores de h y m que se adopten, se pueden plantear cuatro situaciones diferentes, tal como puede verse en la primera columna de la Tabla III.11.

También se ajustaron los datos de X_{AM} obtenidos de las experiencias de actividad catalítica con los catalizadores luego de haber sido tratados en H_2 u O_2 , correspondientes también al reactor operando en condiciones diferenciales. Cuando el pretratamiento fue en H_2 a 300 °C, el mejor ajuste se obtuvo con $m = h = 2$ (Tabla III.11) y cuando el pretratamiento fue en O_2 a 300 °C el mejor ajuste fue con $m = 2$ y $h = 1$, como en el caso del catalizador fresco.

Tabla III.11.- Parámetros y estadísticos estimados para los cuatro casos planteados cuando el reactor se comporta en forma diferencial: $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $T_R = 170 \text{ }^\circ\text{C}$.

Caso	Parámetros			Estadístico
	$\psi_d \pm i.c.$ (h^{-1})	$\psi_r \pm i.c.$ (h^{-1})	$X_{AM}^0 \pm i.c.$	SRC
Catalizador fresco				
$h = 1 \quad m = 1$	$1,38 \pm 0,061$	$0,258 \pm 0,025$	$20,0 \pm 0,3$	1,603
$h = 1 \quad m = 2$	$1,47 \pm 0,068$	$0,894 \pm 0,0822$	$20,1 \pm 0,3$	1,487
$h = 2 \quad m = 1$	$2,03 \pm 0,102$	0	$20,5 \pm 0,4$	2,882
$h = 2 \quad m = 2$	$1,66 \pm 0,090$	$0,288 \pm 0,0618$	$20,3 \pm 0,3$	1,769
Catalizador regenerado en H_2 .				
$h = 1 \quad m = 1$	$1,64 \pm 0,067$	$0,39 \pm 0,026$	$13,5 \pm 0,2$	0,607
$h = 1 \quad m = 2$	$1,79 \pm 0,063$	$1,33 \pm 0,069$	$13,6 \pm 0,2$	0,399
$h = 2 \quad m = 1$	$2,42 \pm 0,101$	$0,066 \pm 0,011$	$13,8 \pm 0,2$	0,440
$h = 2 \quad m = 2$	$2,04 \pm 0,066$	$0,60 \pm 0,039$	$13,7 \pm 0,1$	0,300
Catalizador regenerado en O_2 .				
$h = 1 \quad m = 1$	$2,00 \pm 0,072$	$0,34 \pm 0,024$	$22,2 \pm 0,3$	1,180
$h = 1 \quad m = 2$	$2,17 \pm 0,078$	$1,25 \pm 0,126$	$22,3 \pm 0,3$	1,119
$h = 2 \quad m = 1$	$3,11 \pm 0,234$	$0,024 \pm 0,018$	$22,7 \pm 0,5$	3,557
$h = 2 \quad m = 2$	$2,52 \pm 0,078$	$0,46 \pm 0,060$	$22,5 \pm 0,3$	1,708

X_{AM}^0 : Conversión inicial (tiempo cero) del modelo

SRC: suma de los cuadrados de los residuos.

i.c.: intervalo para un nivel de confianza del 95%.

En la Figura III.15 se presentan los valores experimentales de las experiencias de actividad/regeneración y del ajuste realizado con el modelo DMRA en condiciones diferenciales. El modelo predice que la actividad inicial (X_{AM}^0) del catalizador regenerado en H_2 es menor que la del catalizador fresco, e incluso que la actividad inicial del catalizador regenerado en O_2 es ligeramente mayor. Estos resultados obtenidos con el modelo DMRA indican que luego del pretratamiento en H_2 no se logra recuperar la actividad original del catalizador. En cambio, el pretratamiento en O_2

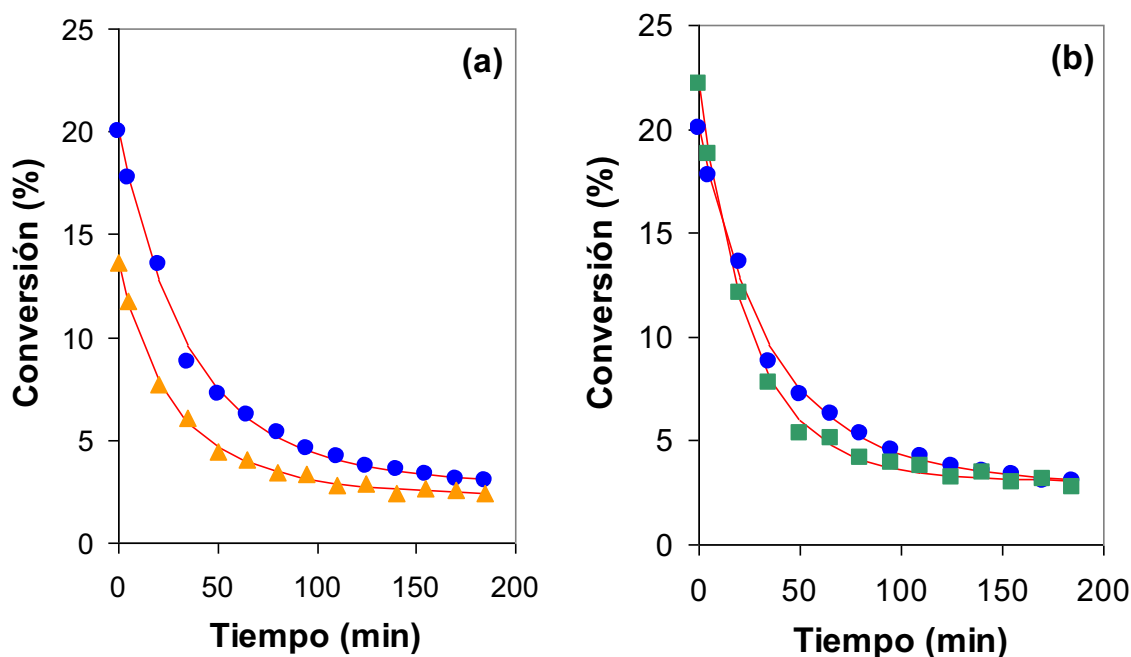


Figura III.15.- Ajuste de los datos experimentales de las experiencias de (a) Regeneración en H₂; (b) Regeneración en O₂. ● Cat. Fresco, ■ Cat. Reg. en aire, ▲ Cat. Reg. en H₂, — Ajuste del modelo. $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$; $T_R = 170^\circ\text{C}$.

pareciera lograr una superficie catalítica limpia, similar o mejor a la del catalizador fresco, tal vez por una re-configuración estructural de la misma por efecto del O₂ [12].

Una vez determinados los valores de h y m que mejor ajustaron los datos de X_{AM} del catalizador fresco (considerando reactor diferencial: 170°C y $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$), se realizó el ajuste de las experiencias de actividad considerando ahora reactor integral. Se realizó un ajuste monovariante para cada una de las temperaturas de reacción utilizadas. En la Tabla III.12 se presentan los estimadores obtenidos para las constantes cinéticas de reacción k_{A0} y de desactivación y regeneración, k_d y k_r respectivamente, al realizar el ajuste correspondiente al modelo adoptado: $h = 1$ y $m = 2$. Se ve que todos los estimadores de las constantes resultaron significativamente distintos de cero para un intervalo de confianza del 95%.

Tabla III.12.- Estimadores de las constantes cinéticas de la reacción principal (k_{A0}), de la reacción de desactivación (k_d) y de la regeneración (k_r), obtenidas para el caso $h = 1$ y $m = 2$ realizando un ajuste monovariante para cada temperatura.

T_R (°C)	Parámetros cinéticos		
	$k_{A0} \pm i.c.$ ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$)	$k_d \pm i.c.$ ($\text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)	$k_r \pm i.c.$ (h^{-1})
170	$2,466 \pm 0,036$	$226,3 \pm 10,40$	$1,008 \pm 0,084$
180	$6,198 \pm 0,096$	$270,0 \pm 10,85$	$1,092 \pm 0,072$
195	$13,83 \pm 0,192$	$341,7 \pm 21,85$	$1,242 \pm 0,042$
210	$30,39 \pm 0,414$	$433,4 \pm 9,702$	$1,470 \pm 0,042$
220	$45,76 \pm 0,804$	$456,3 \pm 14,98$	$1,698 \pm 0,042$

T_R : temperatura de reacción.

$i.c.$: intervalo considerando un 95% de confianza.

En general, se observó que al incrementar la temperatura de reacción las constantes cinéticas aumentaron su valor. Esto indica que las constantes siguen la Ley de Arrhenius, lo cual se verificó al graficar el $\ln(k)$ en función de la inversa de la temperatura absoluta obteniéndose una correlación lineal (Figura III.16). Los estimadores para la constante cinética de la reacción principal (k_{A0}) mostraron una fuerte dependencia de la temperatura. Cuando se aumentó la temperatura de reacción de 170 °C a 220 °C el estimador de k_{A0} se incrementó en un orden de magnitud. En cambio, los estimadores de la constante de desactivación (k_d) y de la constante de regeneración (k_r) solo aumentaron dos veces su valor (Figura III.16 y Tabla III.12). Sin embargo, los estimadores para k_d son aproximadamente dos órdenes de magnitud mayores que los de k_r . Esto indica que, en condiciones de reacción, el proceso de desactivación está cinéticamente más favorecido que el de regeneración, en acuerdo con la importante disminución de la X_{AM} observada durante las tres horas de reacción.

Por último se realizó un ajuste multivariable, es decir, se ajustaron simultáneamente todos los datos obtenidos en los experimentos realizados considerando

reactor integral y en el rango de temperaturas completo 170-220 °C. En la Figura III. 17 se muestra la evolución de la conversión de AM con el tiempo para los valores experimentales y los valores obtenidos del ajuste. Se aprecia que el modelo ajustó satisfactoriamente todos los datos experimentales y predice la evolución temporal de la conversión de AM desde el valor inicial hasta el valor de conversión residual.

Cuando se realizó el ajuste multivariable se pudieron estimar valores de las energías de activación aparentes de cada etapa: reacción principal E_a , desactivación E_d y regeneración E_r . Los valores obtenidos para estos parámetros son: $33,5 \pm 1,6$ Kcal·mol⁻¹ para la reacción principal, $12,1 \pm 0,9$ Kcal·mol⁻¹ para la reacción de desactivación y $6,1 \pm 1,1$ Kcal·mol⁻¹ para la reacción de regeneración. Los bajos valores estimados para E_d y E_r indican que la temperatura tiene poca influencia sobre la cinética de las etapas respectivas, en acuerdo con las variaciones observadas para k_d y k_r con la temperatura (Figura III.16 y Tabla III.12). Una posible explicación es que los procesos de desactivación y regeneración son fuertemente dependientes de las etapas de adsorción de las especies adsorbidas.

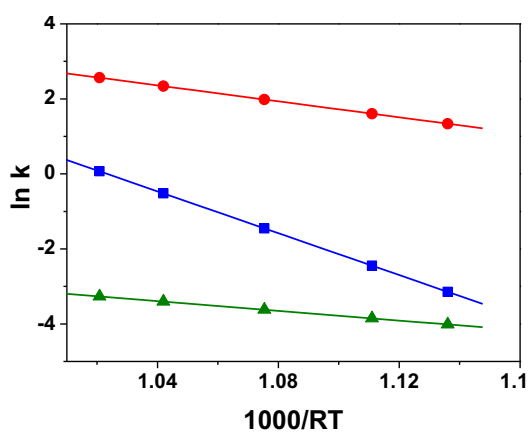


Figura III. 16.- Gráfico de Arrhenius para las constantes cinéticas obtenidas del ajuste monovariable. ■ k_{A0} ; ● k_d ; ▲ k_r

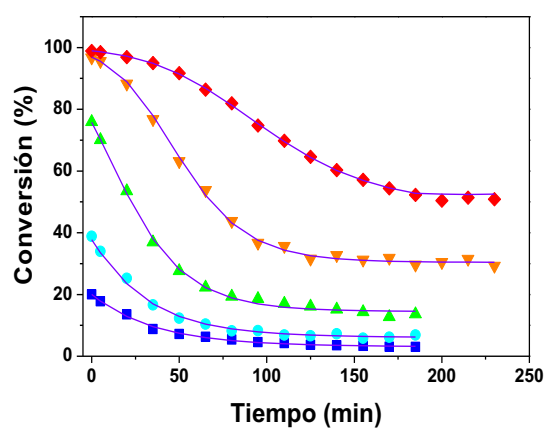


Figura III. 17.- Conversión de AM en función del tiempo para Cu/SiO₂. Datos experimentales (símbolos), ajuste (línea llena). $T_R =$ ■ 170°C; ● 180°C; ▲ 195°C; ▼ 210°C; ◆ 220°C, $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$

Con el ajuste multivariable también se obtuvieron valores estimados del orden de reacción respecto al AM en la reacción principal: $n_l = 1,7$ y del orden respecto al AM en la reacción de desactivación: $n_d = 0,86$. Considerando que el parámetro $m = 2$ representa el número de sitios activos involucrados en la etapa limitante de la hidrogenación de AM y que el AS fue el producto principal de esta reacción, la etapa limitante de la reacción principal es la hidrogenación de AM a AS. Se puede explicar entonces que n_l (1,7) resulte aproximadamente igual a m (2). Es decir, podemos suponer que la etapa limitante de la reacción principal sería la hidrogenación del AM adsorbido sobre dos sitios de Cu metálico. De manera similar, h es el número de sitios activos involucrados en la etapa limitante de la reacción de desactivación, y sería de esperar que la similitud entre $h = 1$ y $n_d = 0,86$ nos permita suponer que la desactivación se produciría por la adsorción fuerte de AM o AS sobre un sitio de Cu metálico [34].

III.6.4.- Interpretación mecánica del modelo.

En las diferentes experiencias de actividad catalítica en que fue probado, el catalizador Cu/SiO₂ mostró una fuerte disminución de la conversión de AM. Esta desactivación podría deberse a varias causas: 1) desactivación por formación y deposición de carbón, o coque, sobre los sitios activos durante la reacción. 2) desactivación por adsorción fuerte (irreversible en condiciones de reacción) del reactivo (AM) o del producto de hidrogenación (AS). 3) desactivación por sinterización de la fracción metálica expuesta. Esta última puede ser descartada como causa de la desactivación, porque el catalizador presentó inicialmente una baja dispersión metálica (2,1%) y la temperatura de reacción (170-220 °C) no es lo suficientemente alta para favorecer la sinterización. Los tratamientos térmicos realizados al catalizador desactivado no fueron a temperaturas muy altas (300 °C), por lo que se podría asegurar

que no se modificó de manera notoria la dispersión de la fase metálica. Es de esperar entonces, que la dispersión metálica de los catalizadores regenerados se mantenga en valores próximos a los del catalizador fresco.

Los resultados de las experiencias de OTP y de los tratamientos de regeneración indican que la adsorción reversible de especies carbonosas la principal causa de la desactivación. El modelo DMRA predice que la actividad inicial del catalizador regenerado en atmósfera oxidante es levemente mayor que la del catalizador fresco. Además los órdenes cinéticos respecto al AM en la reacción y en la desactivación para el catalizador fresco y el regenerado en O₂ fueron 2 y 1 respectivamente. Esto es interpretado como que en la hidrogenación están involucrados dos sitios de Cu metálico mientras que en la desactivación un solo sitio. En cambio, la regeneración en H₂ no resulta un proceso efectivo para regenerar el catalizador ya que solo se recupera parcialmente la actividad inicial. En este caso el mejor ajuste resultó en un orden de desactivación respecto al AM de 2. Es decir, ahora la desactivación, al igual que la reacción principal, involucraría dos sitios de Cu metálico.

Algunos de los posibles modos de adsorción de la molécula de AM son los que se muestran en la Figura III. 18 [35,37]. Una de las posibilidades, en la que el enlace C=C interactúa con dos sitios de Cu⁰ a través de un enlace di- σ_{CC} se muestra en la Figura III.18-(c). Otra alternativa que también involucra dos sitios metálicos de cobre es la adsorción simultánea del enlace C=C y del grupo C=O mediante una interacción π_{CC} - π_{CO} . En ambos casos el enlace C=C se encuentra activado y podría hidrogenarse para dar AS.

En base a la adsorción del AM mediante una interacción di- σ_{CC} (o π_{CC} - π_{CO}) y

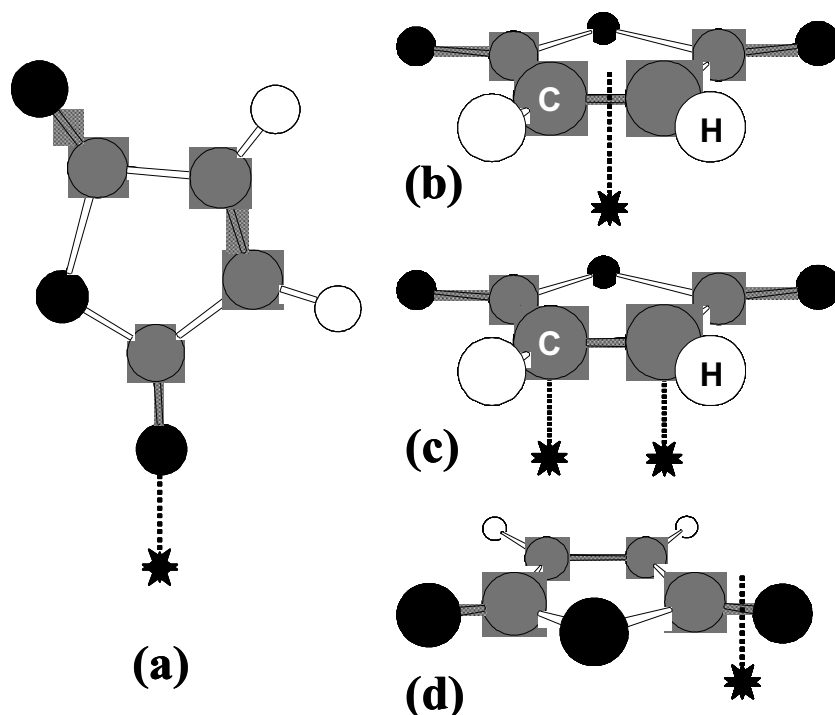


Figura III. 18.- Algunos de los modos más probables de adsorción de la molécula de AM sobre los átomos metálicos de Cu superficiales considerando uno y dos sitios. (a) on-top_{C=O} (b) $\pi_{C=C}$ (c) di- $\sigma_{C=C}$ (d) $\pi_{C=O}$.

teniendo en cuenta que se determinó que el orden m es 2, se puede argumentar que la etapa limitante de la reacción corresponde a la hidrogenación de AM adsorbido sobre dos sitios de Cu^0 . Así mismo, la desactivación resultó de orden uno, por lo que ahora el número de sitios involucrados es uno. Esto se produciría por adsorción fuerte de AM o de un intermediario de reacción, por ejemplo AS, sobre un único sitio de Cu^0 . Algunas posibles formas de adsorción de este tipo se muestran en la Figura III.18-(a), (b) y (d). La adsorción on-top de AM sobre Cu^0 (Figura III.18-a) se descarta en base a que los orbitales d del cobre metálico se encuentran completos y por lo tanto el enlace a través del par de electrones del átomo de O no sería lo suficientemente efectivo como para mantener a la molécula de AM fuertemente adsorbida. De esta manera, solamente se consideran como posibles modos de adsorción el π_{CC} (Figura III.18-b) y el π_{CO} (Figura III.18-d). El AM adsorbido en algunos de estos modos, se activaría para formar los

precursores de coque detectados por OTP y que se queman a $T < 350$ °C, de acuerdo con el camino (1)-(6) sugerido en Figura III.11.

Teniendo en cuenta la discusión precedente se puede proponer que una posibilidad para la hidrogenación de AM sobre el catalizador Cu/SiO₂ seguiría el mecanismo de reacción representado esquemáticamente en la Figura III.19 y que consta de los siguientes pasos:

- 1) La molécula de AM interacciona simultáneamente con dos sitios de Cu metálico, probablemente mediante la adsorción en modo di- $\sigma_{C=C}$ [36,37]
- 2) El H₂ quimisorbido y activado sobre Cu metálico reacciona con el AM adsorbido y activado anteriormente
- 3) El enlace C=C activado por la adsorción es hidrogenado para dar AS
- 4) El AS formado se desorbe inmediatamente para dar AS_(g).

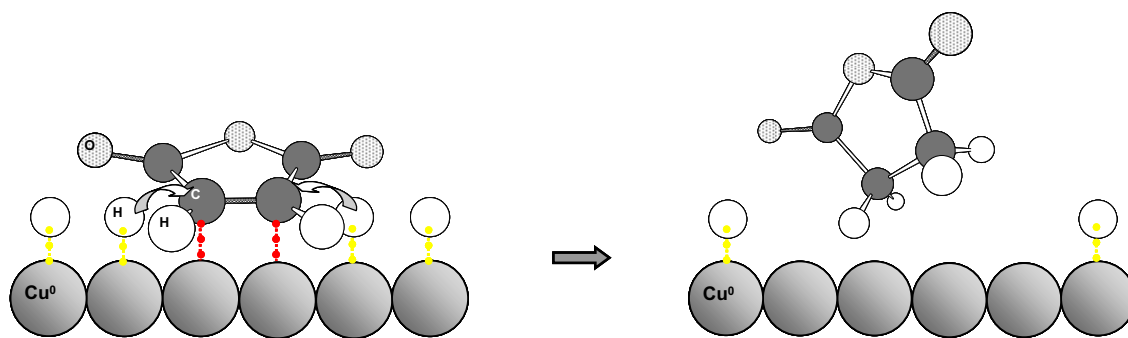


Figura III.19.- Mecanismo propuesto para la hidrogenación de AM a AS sobre el catalizador Cu/SiO₂ mediante dos sitios metálicos y suponiendo adsorción di- $\sigma_{C=C}$ para el AM

Otra posibilidad se muestra en Figura III.20. En la misma se propone que ahora la molécula de AM se adsorbe interaccionando con dos sitios metálicos de Cu⁰ a través del modo $\pi_{CC}-\pi_{CO}$. Si bien ambos enlaces estarían activados, se debe tener en cuenta que, tanto desde el punto de vista cinético como termodinámico, el enlace C=C es más

factible de hidrogenar que el enlace C=O. Es decir, la interacción de los sitios metálicos de cobre con el enlace C=C es más importante que con el grupo C=O de la molécula de AM. Por lo tanto, la molécula de AM adsorbida y activada, interaccionaría con el hidrógeno quimisorbido para dar AS, el cual luego se desorbe para dar AS_(g).

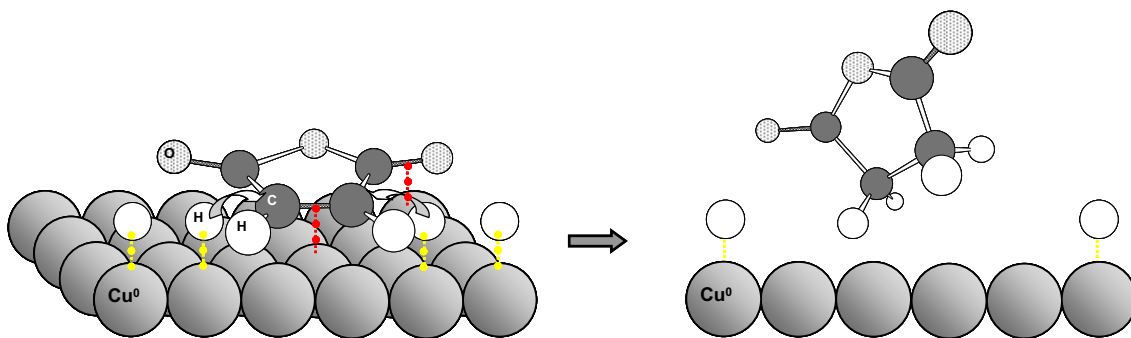


Figura III.20.- Mecanismo propuesto para la hidrogenación de AM a AS sobre el catalizador de Cu/SiO₂ mediante dos sitios metálicos y suponiendo adsorción $\pi_{C=C}-\pi_{C=O}$ para el AM.

III.6.5.- Resumen y Conclusiones.

El catalizador Cu/SiO₂ mostró una rápida desactivación en la hidrogenación del AM en todas las condiciones probadas. Esta desactivación se atribuyó inicialmente a especies carbonosas depositadas sobre la superficie metálica del catalizador durante la reacción. El tratamiento en atmósfera oxidante permitió recuperar la actividad original del catalizador. En realidad, se observó que la actividad inicial del catalizador luego del proceso de regeneración resultó algo mayor que la del catalizador fresco. Esto puede ser atribuido a una reconstrucción superficial de los cristalitas de Cu. En cambio, un tratamiento similar pero en atmósfera de H₂ permitió recuperar sólo parcialmente la actividad inicial. Esto permitió inferir que la desactivación sufrida por el catalizador Cu/SiO₂ durante la hidrogenación de AM en fase gas es reversible. En todos los casos el catalizador mostró una actividad residual que depende de las condiciones de operación.

Al asumir que la desactivación en condiciones de reacción es reversible, la evolución de la conversión de AM fue satisfactoriamente modelada mediante un modelo cinético de desactivación con actividad residual (DMRA). Los resultados obtenidos a partir del modelado cinético, para el catalizador fresco y el regenerado en atmósfera de O_2 , sugieren que la reacción principal (hidrogenación de AM) y el proceso de desactivación involucran un número diferente de sitios activos. Es decir, que ambos procesos ocurren por mecanismos o caminos diferentes. El modelo propuesto para explicar estos resultados propone que el AM se adsorbe sobre dos sitios de Cu metálico (presumiblemente mediante una interacción $\sigma_{C=C}$ o $\pi_{CC}-\pi_{CO}$) y a continuación es hidrogenado a AS. Mientras que la desactivación proviene de la adsorción fuerte sobre un sitio de Cu metálico (presumiblemente mediante una interacción $\pi_{C=C}$ o $\pi_{C=O}$) del AM o del AS para luego dar precursores de coque.

Referencias del Capítulo III.

-
- [1] JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania 1991, Diffraction Data File No. 22-1189.
- [2] Tesis Doctoral Edson Leme Rodrigues, Sao Carlos (1999) Brasil.
- [3] JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania 1991, Diffraction Data File No. 9-418.
- [4] JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania 1991, Diffraction Data File No. 5-661.
- [5] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures, 2^{da}Ed. John Wiley (1974).
- [6] B.E. Warren, X-ray Diffraction, Addison Wesley (1969).
- [7] R. Fréty, L. Tournayan, M. Primet, G. Bergeret, M. Guenin, J.B. Baumgartner, A. Borona, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89(17) (1993) 3313-3318.
- [8] Z.X. Cheng, C. Louis, M. Che, Z. Phys. D 20 (1991) 445.
- [9] R. Brown, M. Cooper, D. Whan, Appl. Catal. 3 (1982) 177.
- [10] H. van't Blik, R. Prins, J. Catal 97 (1986) 188.
- [11] S. D. Robertson, B. D. McNicol, J. H. De Bass, S. C. Kloet, J. W. Jenkins, J Catal. 37 (1975) 424.
- [12] A.J. Marchi, J.L.G. Fierro, J Santamaría, A. Monzon, Appl. Catal. 142 (1996) 375.
- [13] Página web del NIST - <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [14] E.G.M. Kuijpers, A.J.H.M. Kock, M.W.C.M.A. Nieuwesteeg, J.W. Geus, J. Catal. 95 (1985) 13-20.
- [15] J.A. Rabo, A.P. Risch, M.L. Poutsma, J. Catal. 53 (1978) 295.
- [16] J.G. McCarty, H. Wise, J. Catal. 57 (1979) 406.
- [17] T.F. Garetto, C.R. Apesteguia, Catal. Today 62(2-3) (2000) 191.
- [18] T.F. Garetto, C.R. Apesteguia, Appl. Catal. B: Environmentl 32 (2001) 83-94.
- [19] G. L. Castiglioni, C. Fumagalli, R. Lancia, M. Messori, A. Vaccari, Chem. and Ind. 15 (1993) 510.
- [20] M. Messori, A. Vaccari, J. Catal. 150 (1994) 177.
- [21] G. L. Castiglioni, M. Ferrari, A. Guercio, A. Vaccari, R. Lancia, C. Fumagalli, Catal. Today 27 (1996) 181.
- [22] S. P. Muller, M. Kucher, C. Ohlinger, B. Kraushaar-Czarnetzki, J. Catal. 218 (2003) 419.

- [23] M.V. Twigg, M.S. Spencer, *Appl. Catal A: General* 212 (2001) 161-174.
- [24] G. A. Fuentes, *Appl. Catal.* 15 (1985) 33. [18] R. Christoph and M. Baerns; *Chem. Ing. Tech.* 57 (1985) 775.
- [25] L.R. Radovic and M.A. Vannice, *Appl. Catal.* 29 (1987) 1.
- [26] J. Corella, J. Adanez and A. Monzón, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) 375.
- [27] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal.* 107 (1993) 1.
- [28] A. Borgna, E. Romeo and A. Monzón, *Chem. Eng. J.*, 94 (2003) 19.
- [29] A. Borgna, J. Sepúlveda, S.I. Magni and C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A: General* 276 (2004) 207.
- [30] N.M. Ostrovskii, *Chem. Eng. J.* 120 (2006) 73.
- [31] J. Corella, J.M. Asúa, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21 (1982) 55-61.
- [32] A. Borgna, T.F. Garetto, A. Monzón, C. Apesteguía, *J. Catal.* 146 (1994) 69.
- [33] M.A. Vannice, “Kinetics of Catalytic Reactions” Springer Media Inc. (2005) 191-192 New York.
- [34] M. Boudart, M.G. Djega-Mariadassou, “Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions”, Princeton Univ. (1984) New Jersey.
- [35] C.M. Meyer, A.J. Marchi, A. Monzon, T.F. Garetto, *Appl. Catal.* 367 (2009) 122-129.
- [36] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal* 152 (1995) 217.
- [37] V. Pallassana, M. Neurock, G. Coulston, *Catal. Today* 50 (1999) 589-601.

CAPITULO IV

Selección del soporte.

IV.1.- Introducción.

En este capítulo se describen los resultados obtenidos con los catalizadores de Ni preparados sobre diferentes soportes: Sílice (SiO_2), γ -Alúmina (Al_2O_3), Sílice-Alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) y Zeolita H-Beta (H- β). Estos soportes tienen características texturales marcadamente diferentes, por ejemplo la superficie específica y la estructura porosa (diámetro medio de poro y volumen de poro), la sílice-alumina tiene una superficie específica similar a la de la zeolita H- β y un tamaño de poro promedio 10 veces mayor.

En el Capítulo III se analizó y discutió el comportamiento de varios metales en la hidrogenación/hidrogenólisis de AM, empleando la SiO_2 como soporte, con la cual la interacción metal-soporte es débil. De acuerdo a lo establecido en ese capítulo, el Ni resultó el metal más adecuado para la hidrogenación/hidrogenólisis de AM hacia GBL. El objetivo de este capítulo es determinar cuál es la influencia del soporte sobre el comportamiento catalítico del Ni en la hidrogenación de AM. Una vez seleccionado el soporte, se analizó la influencia de la carga metálica sobre el comportamiento hidrogenolítico del Ni soportado.

IV.2.- Soportes utilizados y preparación de catalizadores.

IV.2.1.- Descripción de los soportes.

A continuación se describen las principales características fisicoquímicas de los soportes utilizados. Previo a la caracterización y preparación de los precursores, a los soportes se les realizó un tratamiento térmico de acuerdo a lo descrito en la página 33 del Capítulo I. En la Tabla IV.1 se presentan las propiedades texturales más importantes de los soportes utilizados en la preparación de los catalizadores de Ni.

Tabla IV.1.- Caracterización de los soportes utilizados en la preparación luego de la calcinación en aire a 500 °C.

Suporte	Relación Si/Al	$S_g^{(a)}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_p^{(a)}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$D_p^{(a)}$ (nm)	$V_m^{(b)}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
SiO ₂	∞	254	0,880	13,9	2,40
γ-Al ₂ O ₃	0	190	0,474	9,96	1,30
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	6,62	467	0,676	5,54	1,60
H-β	12,5	560	0,240 ^(c)	0,67 ^(d)	2,80

^(a) S_g : superficie específica, V_p : volumen de poro, D_p : diámetro medio de poro, determinados experimentalmente por fisisorción de N₂ a -196 °C aplicando el método BET y el modelo BJH.

^(b) V_m : volumen de mojado determinado experimentalmente para cada soporte.

^(c) Corresponde al volumen de microporos determinado por BET mediante el método t-plot.

^(d) Valor informado en bibliografía [1].

Vemos que la SiO₂ tiene un valor de superficie específica (S_g) que está entre los más bajos de la serie de soportes utilizados, mientras que el volumen de poro (V_p) y diámetro medio de poro (D_p) son los más altos. La Al₂O₃ tiene una S_g y un D_p del orden de la SiO₂, mientras que el volumen de poro es el menor de toda la serie de soportes no microporosos.

La SiO₂-Al₂O₃ tiene una superficie específica del orden de la zeolita H-β pero con un diámetro medio de poro 10 veces mayor, y el volumen de poro resulta intermedio entre la SiO₂ y la Al₂O₃. La SiO₂-Al₂O₃ es un óxido mixto con una relación Si/Al aproximadamente igual a 6,6 mientras que la zeolita H-β es un silico-aluminato de relación Si/Al = 12,5. Este último soporte es el de mayor superficie específica de toda la serie, y se determinó por el método t-plot y de Dubinin-Radushkevitch [1,2,3] que la S_g está compuesta por: 304 $m^2 \cdot g^{-1}$ de superficie externa y 256 $m^2 \cdot g^{-1}$ de superficie de microporos a la que le corresponde un volumen de 0,240 $cm^3 \cdot g^{-1}$. La estructura de microporos de esta zeolita es tridimensional y está formada por anillos de 12 átomos conformando dos tipos de canales: uno de 0,66x0,67 nm y otro de 0,56x0,56 nm [4,5,6].

Por último, también se informan en la Tabla IV.1 los valores del volumen de mojado (V_m) determinados experimentalmente y que se utilizaron para calcular el volumen de solución necesario para realizar la impregnación a humedad incipiente. Este valor es importante para lograr, mediante la preparación, una carga metálica de Ni similar sobre cada soporte.

Resumiendo, se utilizaron soportes con diferentes características fisico-químicas. Se emplearon óxidos con diferente tamaño y estructura de poros, desde la SiO_2 de poros grandes a la zeolita H- β de estructura microporosa, pasando por la Al_2O_3 y la SiO_2 - Al_2O_3 de diámetros de poro intermedios. También se tienen soportes con distinta relación Si/Al y diferente estructura que, se reflejará en diferentes ambientes químicos en los que se va a encontrar el Ni. El objetivo es determinar el comportamiento catalítico de las partículas metálicas de Ni en la hidrogenación de AM en fase gas cuando están depositadas sobre soportes de características diferentes.

IV.2.2.– Preparación de precursores óxidos de Ni.

Todos los precursores fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente utilizando las cantidades de soporte y volúmenes de solución que a continuación se detallan.

IV.2.2.1.- Ni(10)/ SiO_2 .

Se agregó gota a gota 12 cm^3 de solución acuosa 0,71 M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ a 5 g de SiO_2 hasta obtener una pasta, la cual se dejó en reposo durante 2 horas y luego se secó en estufa a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas. El precursor hidratado obtenido se descompuso en una corriente de $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de aire a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. La temperatura final de calcinación se alcanzó con una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

IV.2.2.2- Ni(10)/Al₂O₃.

Se agregó gota a gota 6,5 cm³ de solución acuosa 1,31 M de Ni(NO₃)₂ a 5 g de Al₂O₃ hasta obtener una pasta, la cual se dejó en reposo durante 2 horas y luego se secó en estufa a 90 °C durante 12 horas. El precursor hidratado obtenido se descompuso en una corriente de 60 cm³·min⁻¹ de aire a 500 °C durante 2 horas. La temperatura final de calcinación se alcanzó con una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹.

IV.2.2.3- Ni(10)/SiO₂-Al₂O₃

Se agregó gota a gota 8 cm³ de solución acuosa 1,06 M de Ni(NO₃)₂ a 5 g de SiO₂-Al₂O₃ hasta obtener una pasta, la cual se dejó en reposo durante 2 horas y luego se secó en estufa a 90 °C durante 12 horas. El precursor se descompuso en una corriente de 60 cm³·min⁻¹ de aire a 500 °C durante 2 horas. La temperatura final de calcinación se alcanzó con una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹.

IV.2.2.4- Ni(10)/H-β.

Se agregó gota a gota 14 cm³ de solución acuosa 0,61 M de Ni(NO₃)₂ a 5 g de zeolita H-β hasta obtener una pasta, la cual se dejó en reposo durante 2 horas y luego se secó en estufa a 90 °C durante 12 horas. El precursor hidratado obtenido se descompuso en una corriente de 60 cm³·min⁻¹ de aire a 500 °C durante 2 horas. La temperatura final de calcinación se alcanzó con una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹.

IV.2.2.5- Ni/SiO₂-Al₂O₃ con diferente carga metálica.

Se prepararon catalizadores de Ni/SiO₂-Al₂O₃ con diferente carga metálica por el método de impregnación a humedad incipiente. Las cantidades de SiO₂-Al₂O₃ impregnadas, el volumen de solución utilizado así como la concentración de Ni para

Tabla IV. 2.- Volúmenes y concentraciones utilizados para preparar los catalizadores de Ni/SiO₂-Al₂O₃ con diferente contenido de metal.

Catalizador	$M_{SA}^{(a)}$ (g)	$V_S^{(a)}$ (cm ³)	$C_S^{(a)}$ (mmol·cm ⁻³)	$C_M^{(a)}$ (%p/p)
Ni(2)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	5	8	0,21	2
Ni(4)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	5	8	0,43	4
Ni(8)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	5	8	0,85	8
Ni(12)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	5	8	1,28	12

^(a) M_{SA} : masa de SiO₂-Al₂O₃ impregnada; V_S : volumen de solución de impregnación; C_S : concentración de la solución de impregnación; C_M : Carga metálica teórica.

lograr las cargas metálicas deseadas se presentan en la Tabla IV.2. En cada caso se agregó gota a gota el volumen de solución acuosa de Ni(NO₃)₂ respectivo sobre la SiO₂-Al₂O₃ hasta obtener una pasta, la cual se dejó en reposo durante 2 horas y se secó en estufa a 90 °C durante 12 horas. El precursor hidratado obtenido se descompuso en una corriente de 60 cm³·min⁻¹ de aire a 500 °C durante 2 horas. La temperatura final de calcinación se alcanzó con una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹.

IV.3.- Caracterización de los precursores.

IV.3.1.- Propiedades texturales y capacidad de quimisorción de H₂.

A continuación se presentan, en la Tabla IV.3, las características texturales de los precursores óxidos obtenidos luego de la impregnación y calcinación respectiva. También se informa en la tabla la capacidad de quimisorción de H₂ de los precursores luego de la reducción en H₂ a 500 °C.

De la comparación de las Tablas IV.1 y IV.3 se observa que los valores de S_g y V_p determinados para los precursores óxidos soportados son similares a los de los soportes correspondientes antes de la impregnación, especialmente en el caso de los

soportes mesoporosos. La S_g de la zeolita H- β disminuyó un 6,5% respecto al soporte sin impregnar, sin embargo la disminución del volumen de poros fue mayor, aproximadamente un 30%. Es importante notar que este soporte es el que, después de la impregnación y calcinación, mostró la mayor disminución de la S_g y del V_p . Esto es indicativo de que, probablemente, parte del precursor depositado durante la impregnación bloquea una fracción de los microporos.

En todos los casos la carga metálica determinada por AA estuvo entre 9-10% p/p. Esto confirma que en la etapa de impregnación se logró depositar sobre el soporte prácticamente todo el metal presente en la solución. Las diferencias observadas respecto al porcentaje de metal teórico están dentro del error inherente a la técnica de AA y del método de preparación

Como se ve en la última columna de la Tabla IV.3, el precursor Ni/SiO₂ tiene una capacidad de quimisorción de H₂ de 222 $\mu\text{molH}_2\cdot\text{g}^{-1}_{\text{Ni}}$. Esta muestra y la de Ni/H- β , cuya quimisorción fue 204 $\mu\text{molH}_2\cdot\text{g}^{-1}_{\text{Ni}}$, presentaron valores intermedios de quimisorción de H₂ dentro de la serie de precursores. El precursor Ni/Al₂O₃, que tiene los menores valores de S_g y V_p , dio la mayor capacidad de quimisorción de H₂ de toda

Tabla IV.3.- Caracterización de los precursores óxidos soportados y calcinados en aire a 500 °C. Capacidad de quimisorción de H₂ del Ni reducido en H₂ a 500 °C.

Muestra	$S_g^{(a)}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$V_p^{(a)}$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	$Dp^{(a)}$ (nm)	$C_M^{(b)}$ (%p/p)	$\text{HC}_i^{(c)}$ ($\mu\text{mol H}_2\cdot\text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$)
Ni/SiO ₂	250	0,851	14,5	9,65	222
Ni/Al ₂ O ₃	188	0,463	8,51	9,52	634
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	433	0,655	4,09	9,90	52,4
Ni/H- β	524	0,168	---	8,90	204

^(a) S_g : superficie específica, V_p : volumen de poro, Dp : diámetro medio de poro. Determinados por fisiorción de N₂ a -196 °C aplicando el método BET y el modelo BJH.

^(b) C_M : Carga metálica de Ni determinada por A.A.

^(c) HC_i : H₂ quimisorbido irreversiblemente determinado por quimisorción de H₂.

la serie, $634 \mu\text{molH}_2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Ni}}$. En cambio el Ni/SiO₂-Al₂O₃ que tiene una alta Sg: similar a la de la zeolita, resultó la muestra con la menor capacidad de quimisorción de H₂: $52,4 \mu\text{molH}_2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Ni}}$, prácticamente 12 veces menor que Ni/Al₂O₃.

En diversos trabajos [7,8,9,10,11,12] se han informado valores de quimisorción de H₂ de catalizadores de Ni soportado tanto en SiO₂ como en Al₂O₃. En estos, el intervalo de valores de H₂ quimisorbido varía entre 400-2000 $\mu\text{molH}_2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Ni}}$. En general, estos valores resultan mayores que los determinados para las muestras preparadas en este trabajo. Esta diferencia podría ser atribuida a que: 1) se utilizó un método de preparación diferente (en la mayoría de los trabajos no utilizan el método de impregnación), 2) la cantidad de H₂ quimisorbido determinada en este trabajo corresponde a la quimisorción irreversible, mientras que en los trabajos citados corresponde, generalmente, a la cantidad de H₂ total quimisorbido. Además, los métodos de cuantificación empleados en los trabajos consultados no son uniformes, haciendo aún más difícil la comparación de resultados, especialmente para diferenciar la quimisorción irreversible de la reversible.

Resumiendo, el patrón observado para la quimisorción de H₂ de las muestras preparadas es el siguiente: Ni/Al₂O₃ > Ni/SiO₂ \cong Ni/H- β > Ni/SiO₂-Al₂O₃. De todos los catalizadores preparados solo el Ni/Al₂O₃ dio un valor de quimisorción de H₂ en el orden de los habitualmente informados en bibliografía para catalizadores de Ni soportado. Las otras muestras resultaron con una menor capacidad de quimisorción, especialmente el Ni/SiO₂-Al₂O₃ que presentó una quimisorción de H₂ particularmente baja: $52,4 \mu\text{molH}_2/\text{g}_{\text{Ni}}$. No obstante se debe remarcar que todos los catalizadores tienen capacidad de quimisorción de H₂.

IV.3.2.- Difractogramas de rayos X.

IV.3.2.1.- Soportes calcinados.

En la Figura IV.1 se presentan los difractogramas de rayos X de los soportes calcinados. El difractograma (a) corresponde al difractograma de la SiO_2 y el (b) al de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para ambos soportes se observa solamente el halo amorfo característico de la sílice, ubicado en el rango de 2θ entre 15° y 30° , en correspondencia con que estos soportes son óxidos amorfos. En el caso de la Al_2O_3 , difractograma (c), se detectaron picos anchos de baja intensidad a $2\theta = 46,2^\circ$ y $66,9^\circ$ que se corresponden con una fase de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13]. La baja intensidad de estos picos y el ancho medio de los mismos indican que se trata de una fase con bajo grado de cristalinidad formada por cristalitos muy pequeños. Por último, el difractograma (d) se corresponde a la estructura cristalina característica de la zeolita H- β en acuerdo a lo informado en la bibliografía [4].

Cada soporte presentó características de cristalinidad que los diferencian entre sí: tenemos materiales amorfos, como la SiO_2 o $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ poco cristalina y

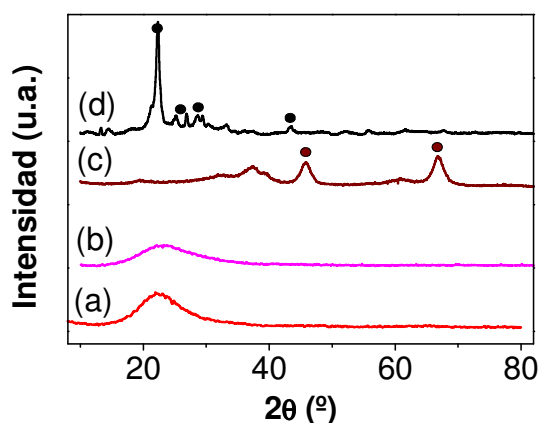


Figura IV.1.- DRX de los soportes calcinados en aire a 500°C . (a) SiO_2 , (b) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (d) H- β . ● Picos de H- β , ● Picos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

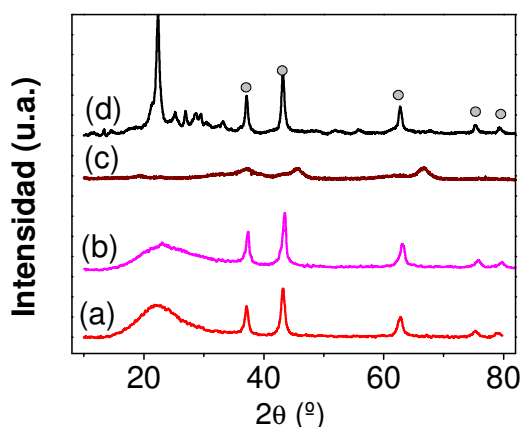


Figura IV.2.- DRX de los precursores calcinados en aire a 500°C . (a) Ni/ SiO_2 , (b) Ni/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) Ni/ Al_2O_3 , (d) Ni/H- β . ● picos del NiO (JCPDS tarjeta n° 22-1189).

finalmente la zeolita H- β con una estructura cristalina bien definida.

IV.3.2.2.- Precursores óxidos con 10% de Ni.

En la Figura IV.2 se presentan los difractogramas de los precursores óxidos luego de la calcinación en aire a 500 °C. Los difractogramas (a), (b) y (d) corresponden a los precursores óxidos soportados sobre SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ y zeolita H- β . En los tres casos se detectaron picos de difracción a los mismos valores de 2θ y que no corresponden al soporte. En la Tabla IV.4 se presentan los valores de los ángulos de difracción de estos picos en el caso de Ni/SiO₂-Al₂O₃ y los valores correspondientes a una fase de NiO según la tarjeta JCPDS 22-1189 [14]. De esta comparación se puede concluir que los picos de difracción detectados corresponden en su totalidad a una fase de NiO policristalino. La intensidad y ancho medio de los picos fueron similares para las tres muestras indicando que el NiO obtenido en los tres casos tiene un tamaño de cristalito (dominio cristalino) similar. Para el Ni/SiO₂ y Ni/H- β los ángulos de las líneas de difracción detectadas resultaron idénticos a los obtenidos para el Ni/SiO₂-Al₂O₃, razón por la cual no se informan.

Tabla IV.4.- Líneas de difracción de rayos X detectadas para el precursor calcinado Ni(10)/SiO₂-Al₂O₃ y para el NiO (JCPDS tarjeta n° 22-1189).

Muestra Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃			NiO (JCPDS 22-1189)	
$2\theta^{(a)}$ (°)	$d_{calc}^{(b)}$ (nm)	$I_{calc}^{(c)}$ (%)	$d_{JCPDS}^{(d)}$ (nm)	$I_{JCPDS}^{(e)}$ (%)
37,32	0,2408	60	0,2412	60
43,38	0,2084	100	0,2088	100
63,14	0,1471	42	0,1477	35
74,08	0,1279	9	0,1259	12
80,02	0,198	11	0,1206	16

^(a) 2θ : ángulo de difracción detectado en el DRX. ^(b) d_{calc} : distancia interplanar calculada.

^(c) I_{calc} : intensidad relativa calculada. ^(d) d_{JCPDS} : distancia interplanar según tarjeta de la JCPDS.

^(e) I_{JCPDS} : intensidad relativa según tarjeta de la JCPDS.

El difractograma (c) de la Figura IV.2 corresponde al precursor óxido soportado sobre Al_2O_3 . En el mismo se ve claramente como disminuyó la intensidad de los picos de difracción de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Además, y más importante aun, no se detectó ningún pico de difracción asignable a una fase de NiO como en los otros soportes. Ni siquiera se observó el pico de difracción a $43,2^\circ$ ($d = 0,2088$ nm) que corresponde a la señal más importante del NiO. Se acepta que el límite de detección de esta técnica se encuentra en 4-5 nm, por lo que se tienen tres posibilidades: 1) los cristalitas de NiO depositados sobre la Al_2O_3 serían menores a este tamaño, 2) el Ni se encuentra formando una fase óxido amorfa, 3) los iones Ni^{2+} se encuentran altamente dispersos en la superficie del soporte. Esta última posibilidad sería consecuencia de una alta interacción de los iones Ni^{2+} con la alúmina formando una fase tipo aluminato de níquel superficial. Se descartó la ausencia de Ni en la muestra ya que la determinación por AA nos indica un contenido de 9,52% y las experiencias de RTP posteriores confirmaron para este precursor la presencia de una fase de Ni reducible.

En resumen, mediante la técnica de DRX se determinó que en los soportes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 y zeolita H- β se formó, luego de la impregnación y calcinación, una única fase cristalina de NiO de características similares. Además estas experiencias constituyeron una segunda evidencia, que se suma a los resultados de la caracterización fisicoquímica, para afirmar que la estructura de los soportes, fundamentalmente de la zeolita, no fue modificada luego de la impregnación y calcinación respectiva. También hay que remarcar que en ningún caso se observó la formación de alguna otra fase cristalina que no sea NiO soportado. En el caso de la Al_2O_3 no se detectó la formación de ninguna fase cristalina, por lo que el Ni depositado estaría formado por partículas muy pequeñas de NiO o formando una fase amorfa de alta interacción con el soporte. La

disminución observada en la intensidad de los picos asignables a la fase alúmina, estaría indicando una caída del grado de cristalinidad del soporte después de la impregnación con la sal de níquel.

IV.3.3.- Reducción a temperatura programada.

IV.3.3.1.- Identificación de las fases de Ni formadas.

En la Figura IV.3 se presentan los perfiles obtenidos al realizar las experiencias de reducción a temperatura programada (RTP) de los precursores óxidos soportados. Primeramente se realizaron los experimentos de reducción a temperatura programada de cada soporte y no se observó consumo de H₂ detectable en ninguno de ellos. De esta manera se descartó la posibilidad de que, en el rango de temperaturas utilizado (25-800 °C), el consumo de H₂ observado durante los RTP provenga de la reducción del soporte.

El perfil (a) de la Figura IV.3 corresponde a Ni/SiO₂ y fue presentado en la página 99 del Capítulo III. En el mismo, se observa un único pico de reducción cuyo

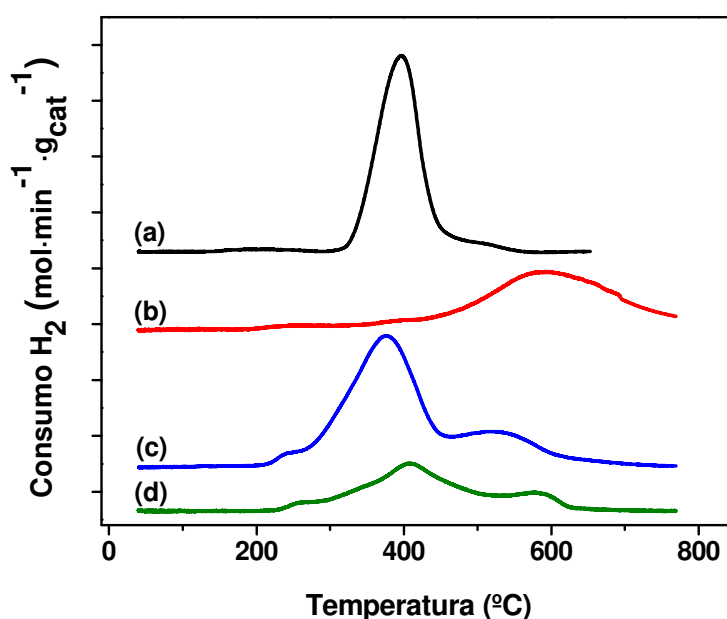


Figura IV.3.- Perfiles de RTP de los precursores óxidos calcinados con 10% de Ni. (a) Ni/SiO₂; (b) Ni/Al₂O₃; (c) Ni/SiO₂-Al₂O₃; (d) Ni/H-β

máximo consumo de H_2 se produjo a 400 °C. Esta temperatura del máximo de reducción está en acuerdo con lo informado en bibliografía para la reducción del NiO soportado sobre SiO_2 [15,16,17]. La forma simétrica y ancha del pico de consumo se corresponde con la reducción de cristales grandes de NiO de tamaño relativamente uniforme.

El perfil (b) corresponde al RTP del precursor de Ni/ Al_2O_3 . En este caso se observó un solo pico de consumo de H_2 que comenzó a los 400 °C, verificándose hasta más allá de los 800 °C, con un máximo de consumo a 590 °C. Este rango de temperaturas tan amplio, evidencia que en esta muestra el Ni se encuentra interaccionando fuertemente y con diferente intensidad con el soporte. El consumo de H_2 que comienza a 400 °C podría deberse a la reducción de partículas pequeñas de NiO, de tamaño menor a 5 nm, que no llegaron a detectarse por DRX. Considerando que el soporte es Al_2O_3 , el consumo a mayor temperatura correspondería a la reducción de especies de Ni^{2+} interaccionando fuertemente con el soporte. Se ha informado la reducción de especies tipo aluminato de Ni superficial por encima de 600 °C [9,11], por lo que es de esperar que esta sea la forma mayoritaria en que se encuentra el Ni^{2+} . Esta evidencia va en el sentido de lo observado por DRX.

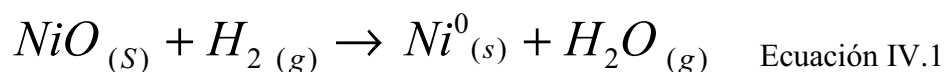
El perfil (c) del precursor óxido de Ni/ $SiO_2-Al_2O_3$ presentó dos picos mayoritarios de consumo de H_2 bien diferenciados. El máximo del primer pico se observó a 380 °C que, por comparación con la muestra Ni/ SiO_2 , se puede asignar a la reducción de NiO soportado. Se observa que el consumo de H_2 comenzó a los 230 °C (90 °C menos que en Ni/ SiO_2) que, sumado a la forma ensanchada del pico, resultan indicativos de la presencia de cristales de NiO de diferentes tamaños. La zona de consumo de H_2 a temperaturas menores a 320 °C se puede asignar a la reducción de

partículas de NiO mas pequeñas aún que las que se tiene en Ni/SiO₂, en el que la reducción comenzó a 320 °C. El máximo del segundo pico de consumo de H₂ se verificó a una temperatura de 520 °C. Este correspondería a la reducción de una especie de Ni⁺² que está interaccionando fuertemente con el soporte [18,19], similar a lo observado en el caso de Ni/Al₂O₃.

Por último, el perfil (d) de la Figura IV.3 corresponde al RTP del precursor de Ni/H-β. Es importante notar que la evolución del consumo de H₂ es similar al de Ni/SiO₂-Al₂O₃. Es decir, se observaron dos picos anchos y mayoritarios pero ahora de menor intensidad. El máximo de consumo del primer pico se verificó a una temperatura de 400 °C y el segundo a 580 °C. En este caso, el primer pico también correspondería al NiO depositado sobre el soporte y la forma del mismo indicaría la reducción de partículas de NiO con una amplia distribución de tamaños, similar a lo observado en Ni/SiO₂-Al₂O₃. El segundo pico de reducción correspondería a especies de Ni interaccionando fuertemente con el soporte. No debe descartarse que parte de este Ni podría provenir de cierto grado de intercambio iónico (producido durante la preparación) con los protones de la zeolita H-β [20,26-28].

IV.3.3.2.- Cuantificación del consumo de H₂.

En base a los consumos de H₂ determinados por RTP y al contenido de metal determinado por A.A. se puede calcular el porcentaje de reducción para una dada muestra de Ni. El cálculo del consumo de H₂ se hizo suponiendo una estequiometría de reducción de 1 mol de H₂ por 1 mol de NiO de acuerdo a la Ecuación IV.1 [21]. De esta manera fue posible calcular una dispersión metálica en base al porcentaje de reducción de Ni y a la capacidad de quimisorción de H₂ ya informada en la Tabla IV.3.



A continuación, en la Tabla IV.5 se presentan: el consumo de H₂ teórico, el consumo determinado experimentalmente a partir de los RTP, el grado de reducción y la dispersión de Ni metálico. El consumo más alto de H₂ fue para Ni/SiO₂ y se determinó que el grado de reducción alcanzado fue del 92% respecto del contenido total de Ni. Aún siendo la muestra que dio el mayor porcentaje de reducción del NiO, la misma no fue completa. Esto ya ha sido observado en diversos trabajos para catalizadores de Ni soportado sobre SiO₂ [22,23,24,25]. Como fue discutido en el Capítulo III (página 98) la diferencia en el porcentaje de reducción podría deberse a que una fracción del metal se encuentra interaccionando fuertemente con la SiO₂. Esta fracción de Ni podría estar en la forma de silicatos u orto-silicatos, que se reducen a temperaturas mayores a las alcanzadas en estas experiencias de RTP (800 °C). La cantidad de silicatos u orto-silicatos formados por interacción entre el metal y la SiO₂, informado en los trabajos mencionados, está en el orden del 1-2 % de la carga total. En este caso, el 8% de metal que quedó sin reducir corresponde a un 0,8% de Ni soportado sobre la sílice, estando en

Tabla IV.5.- Consumo de H₂ en los RTP y grado de reducción respectivo de los precursores óxidos calcinados de carga metálica de 10 %p/p de Ni.

Muestra	$H_2 T^{(a)}$ (mmol·g ⁻¹)	$H_2 RTP^{(b)}$ (mmol·g ⁻¹)	$GR^{(c)}$ (%)	$D^{(d)}$ (%)
Ni/SiO ₂	1,64	1,51	92	3,0
Ni/Al ₂ O ₃	1,62	1,24	76	9,7
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1,69	1,24	74	1,0
Ni/H-β	1,52	0,99	65	3,7

^(a) H₂T: Consumo de H₂ teórico calculado a partir del contenido metálico determinado por AA.

^(b) H₂ RTP: Consumo de H₂ calculado a partir de las experiencias de RTP.

^(c) GR: Grado de reducción expresado como porcentaje, calculado en base a los consumos de H₂.

^(d) D: Dispersión metálica determinada por quimisorción de H₂ en base al Ni reducido.

buen acuerdo con los valores informados por estos autores. Entonces, en la muestra Ni/SiO₂ sería esta cantidad de Ni (0,8%) la que se encuentra interaccionando con el soporte, en la forma de silicatos u ortosilicatos, que no se redujeron durante el RTP y por lo tanto no estarían cuantificados en el cálculo de H₂RTP. La dispersión metálica de este catalizador fue de 3,0 % indicando la formación de una fase de Ni metálico escasamente dispersa, es decir formada por partículas de gran tamaño que provienen de la reducción de partículas grandes de NiO de tamaño más o menos uniforme. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX que muestran la formación de una fase policristalina sobre la sílice constituida por cristalitos grandes de NiO. Es decir, si estos cristalitos detectados por DRX son grandes, la muestra Ni/SiO₂ estaría formada sin duda por partículas grandes de NiO. La reducción de estas partículas grandes de NiO daría lugar a una fase de Ni⁰ formada también por partículas grandes.

En base a los datos de RTP y aplicando la Ecuación IV.1, el grado de reducción (*GR*) calculado para Ni/Al₂O₃ fue del 76%, resultando este valor bastante menor que en el caso de Ni/SiO₂. Puede verse en el perfil (b) de la Figura IV.3 que a 800 °C esta muestra continuó consumiendo H₂, indicando que a esta temperatura todavía existe Ni²⁺ que no fue reducido. Es decir, para lograr la reducción completa del Ni²⁺ se deben alcanzar temperaturas mayores a 800 °C. En la bibliografía consultada [8,9,11] se informa que cuando se realizó la reducción de Ni/Al₂O₃ a 500 °C se lograron porcentajes de reducción del 80%, en buen acuerdo con el valor obtenido en este trabajo. Para esta muestra, se determinó una dispersión metálica de 9,2%, resultando ser la más alta de la serie. Este resultado es consistente con la proposición de que existen sobre este soporte partículas de NiO muy pequeñas y/o iones Ni²⁺ interaccionando fuertemente con la superficie de la Al₂O₃ que al reducirse, forman por sinterización,

partículas de Ni^0 mas grandes pero manteniendo cierto nivel de dispersión, más alta que en el caso de Ni/SiO_2 .

En la muestra de $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se tienen dos especies de Ni^{2+} que se reducen a diferente temperatura. Considerando el perfil de RTP correspondiente y una estequiometría de reducción de 1 mol de H_2 por 1 mol de níquel (Ecuación IV.1), se estimó un grado de reducción del 74%. Sobre este soporte mixto sería de esperar que la baja reducción calculada se deba a una combinación de las dos causas discutidas anteriormente para el Ni/SiO_2 y para $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Es decir, que parte del Ni^{2+} interacciona fuertemente con el soporte, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ formando silicato, (orto)-silicato y aluminato de Ni superficiales que se reducen a temperaturas superiores a los 800 °C [18]. La alta superficie específica de este soporte favorecería esta interacción y, así como en la Al_2O_3 , la formación del aluminato también estaría favorecida. Por esta razón se explicaría el menor porcentaje de reducción de $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ respecto a la muestra Ni/SiO_2 . En la última columna de la Tabla IV.5 se ve que la dispersión metálica calculada para el $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue muy baja: apenas 1%. Resulta claro que la fase de Ni^0 formada sobre este soporte tiene la menor capacidad de quimisorción de H_2 de toda la serie de catalizadores (Tabla IV.3). De acuerdo con los resultados de DRX y RTP obtenidos para $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, el precursor óxido consiste de dos fases: una constituida por cristalitos grandes de NiO con baja interacción con el soporte, similar a Ni/SiO_2 , y otra constituida por Ni^{2+} interaccionando fuertemente con el soporte, similar a $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La primera se encuentra, según lo observado por RTP, en mayor proporción que la segunda. Precisamente, la reducción de esta fase de NiO con baja interacción con el soporte daría lugar a una fase mayoritariamente formada por partículas grandes de níquel metálico. Esto explicaría la baja dispersión determinada para $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La muestra Ni/H- β fue la que dio el menor grado de reducción de Ni respecto al contenido total del mismo, tan solo 65%. En la bibliografía se ha informado que para Ni/H- β se han observado dos picos de consumo de H₂ cuando se realizaron los RTP: uno a 400 °C asignado a la reducción de NiO a Ni⁰, y el segundo pico a 610 °C se debe a la reducción de Ni²⁺ estabilizado en sitios de la zeolita ubicados dentro de los microporos [26,27]. Esto último se explica considerando probable que parte del Ni²⁺ presente en la solución de impregnación haya sido intercambiado con los protones de la zeolita. También es posible que parte de las partículas más pequeñas de NiO formadas durante la calcinación hayan reaccionado con los H⁺ de la zeolita formando Ni(OH)⁺. En definitiva, los iones Ni²⁺ localizados en estas pequeñas cavidades o sitios pueden interactuar fuertemente con la zeolita por lo que son especies mucho más difíciles de reducir (se necesitan temperaturas superiores a 800 °C). Además, existe la posibilidad de que algunas partículas de Ni metálico, formado al comienzo de la reducción del NiO, obstruyan los canales de la zeolita dificultando el acceso de las moléculas de H₂ para interactuar con los iones Ni²⁺ intercambiados y con los cristalitos más pequeños de NiO que se encuentran dentro de los microporos [28]. Probablemente el bajo porcentaje de reducción observado para Ni/H- β se deba a una combinación de estos efectos. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por DRX y RTP, la baja dispersión obtenida para esta muestra luego de la reducción en H₂ se puede explicar de una manera similar al caso de Ni/SiO₂-Al₂O₃.

IV.3.4.- Espectroscopía XPS.

Las muestras de Ni sobre los diferentes soportes, previamente reducidas, se caracterizaron por espectroscopia XPS en las condiciones descritas en la página 74 del Capítulo II. Entre las potencialidades de esta técnica, cuando se utiliza para metales u

óxidos soportados, está la de brindar información respecto a los estados de oxidación del metal superficial, así como de posibles interacciones del mismo con el soporte.

Las energías de enlace utilizadas como referencia fueron obtenidas al consultar diferentes fuentes bibliográficas [18,29,30]. De acuerdo a los distintos estados de oxidación del Ni y los diferentes entornos químicos mas probables en cada caso, se utilizaron las siguientes energías de enlace para realizar las asignaciones: 852,5 eV para el Ni⁰, 855,0 eV para el Ni²⁺ en el NiO, 856,0 eV para el Ni²⁺ en NiAl₂O₄, NiSiO₃ ó en Ni₂O₃ y 862,4 eV para el “*shake-up*” o pico satélite del Ni²⁺. Los espectros obtenidos se ajustaron considerando este conjunto de señales para realizar una discusión más detallada en cuanto a las posibles especies de Ni existentes en la superficie de las muestras analizadas. Estos ajustes se realizaron utilizando una combinación de funciones Lorentzianas y Gaussianas luego de la sustracción de la línea base.

En todos los espectros obtenidos se detectaron picos correspondientes a las señales principales del nivel 2p_{3/2} y 2p_{1/2} del Ni. En la Figura IV. 4 se presentan estos espectros en la zona de energía de enlace (EE) correspondiente al nivel 2p del Ni para las muestras: Ni/SiO₂-Al₂O₃, Ni/H-β y Ni/SiO₂ luego de la reducción en H₂ a 500 °C.

Cuando el soporte fue SiO₂-Al₂O₃, Figura IV.4-(a), el pico principal se detectó a 852,5 eV que corresponde a Ni metálico [31]. El pico resultó asimétrico, presentando un pequeño hombro hacia la zona de mayores energías, 856,8 eV, indicando la presencia de Ni²⁺ superficial. Este correspondería a Ni²⁺ en un entorno de silicatos o aluminatos, aunque al ser de menor intensidad que el de Ni⁰ indica que sobre la SiO₂-Al₂O₃ el Ni superficial se encuentra mayoritariamente reducido. La presencia de Ni²⁺ superficial es consistente con lo observado por RTP, respecto a que una fracción del Ni (2,6%) no se redujo y se encontraría interaccionando con el soporte, formando silicatos o aluminatos.

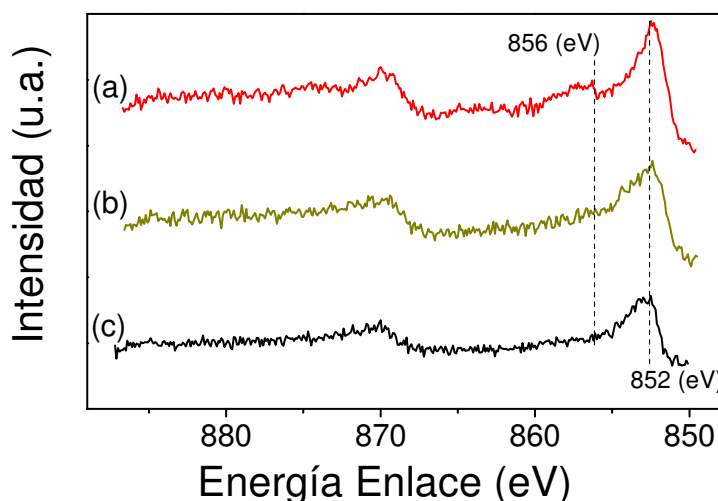


Figura IV. 4.- Espectros XPS de las muestras reducidas en H_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (“*ex-situ*”) y decapadas con cañon de Ar (“*in-situ*”). Zona de EE del Ni-2p. (a) Ni/SiO₂-Al₂O₃; (b) Ni/H-β; (c) Ni/SiO₂

Los espectros (b) y (c) corresponden a Ni/H-β y Ni/SiO₂ respectivamente. En los mismos se observa un único pico a 852,5 eV asignable a Ni⁰. Sin embargo, la forma de los picos resultó asimétrica, presentando una “cola” hacia la zona de mayores energías, como en el caso del Ni/ SiO₂-Al₂O₃, lo cual estaría indicando que una parte de los iones Ni²⁺ permanece sin reducir. Al considerar los grados de reducción determinados para estas dos muestras, 65% para Ni/H-β y 92% para Ni/SiO₂ (Tabla IV.5), se sugiere una diferencia importante. En el caso de la SiO₂, la cantidad de Ni que queda sin reducir (0,8%) podría formar silicatos u orto-silicatos de Ni en muy baja concentración como para ser detectada por XPS. En consecuencia no se puede observar claramente la señal correspondiente al Ni²⁺. En el caso de Ni/H-β el porcentaje de reducción es mucho menor y, por lo tanto, la cantidad de Ni sin reducir es más alta (3,1%), aun así no se observó en el espectro una señal claramente definida para Ni²⁺. La interpretación de estos resultados sería consistente con la explicación de que parte del Ni²⁺ fue intercambiado con los protones, quedando dentro de los canales de la zeolita y por lo tanto no fue detectado por la técnica de XPS [26,27].

A continuación, se presentan en la Figura IV.5 los ajustes realizados considerando el número de picos que dio el mejor ajuste en cada caso y que permita una interpretación adecuada. La Figura IV.5-(a) corresponde a la deconvolución del espectro de Ni/SiO₂-Al₂O₃. Además del pico a 852,5 eV correspondiente a Ni⁰ se determinó que el pico de Ni²⁺ está formado por dos componentes. El primero, a menor energía: 854,6 eV correspondería a Ni²⁺ en un entorno de NiO[19] y el segundo, a 856,8eV correspondería al Ni²⁺ en un entorno de aluminato de Ni o de silicato de Ni [30].

Las deconvoluciones de los espectros de Ni/SiO₂ y Ni/H-β se presentan en las Figuras IV.4-(b) y (c) respectivamente. Como en el caso de Ni/SiO₂-Al₂O₃ la deconvolución de la señal mediante tres componentes fue la que resultó más adecuada. El pico principal, correspondiente a Ni⁰, resultó estar formado por dos componentes de

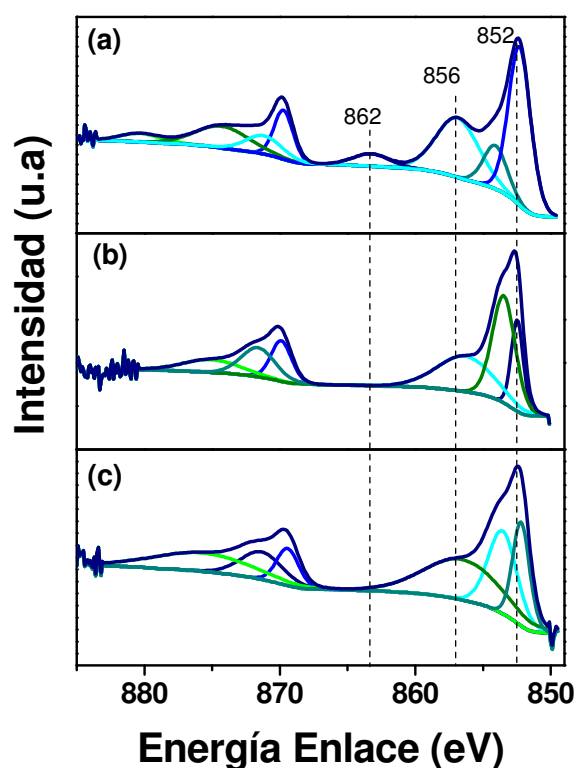


Figura IV.5.- Deconvolución de la señal del Ni-2p mediante combinación de funciones Gaussianas y Lorentzianas. (a) Ni/SiO₂-Al₂O₃; (b) Ni/SiO₂; (c) Ni/H-β.

similar intensidad. El primero de ellos a una energía de 852,0 eV asignable a Ni⁰; el segundo, muy próximo al anterior, se ubica a 853,6 eV, menor que los 855 eV correspondientes a Ni²⁺ en el NiO. Se puede considerar que el desdoblamiento observado para el pico a menor energía corresponde a Ni⁰ en dos entornos químicos diferentes. La asignación de este pico a Ni⁰ se justifica, a diferencia del caso de Ni/SiO₂-Al₂O₃, por la ausencia en los espectros del “*shake-up*” característico del Ni²⁺. El tercer pico a 856,6 eV y de baja intensidad, para ambas muestras, se correspondería a Ni²⁺ en un entorno de silicato cuya energía es de 856,3 eV.

Los resultados de XPS son coincidentes con lo observado por RTP y DRX confirmando en gran medida las hipótesis planteadas para explicar los resultados obtenidos.

IV.4. – Actividad catalítica del Ni sobre diferentes soportes.

IV.4.1.- Conversión de AM.

Se realizaron experiencias de actividad catalítica con los cuatro catalizadores (Ni/SiO₂, Ni/Al₂O₃, Ni/SiO₂-Al₂O₃ y Ni/H-β) a 170 °C y 220 °C, con un $W/F_{AM}^0 = 11,9$ g·h·mol⁻¹ y a presión atmosférica (para mayor detalle de las condiciones de reacción ver página 83 del Capítulo II). Los cuatro catalizadores de Ni resultaron muy activos y estables en la hidrogenación del AM. En estas condiciones, con todos los catalizadores se lograron conversiones de AM del 100% que se mantuvieron constantes durante las tres horas de reacción. En todos los casos, la molécula de AM se adsorbe sobre los sitios de Ni metálico disponibles y reacciona rápidamente con el H₂ quimisorbido en la superficie del metal para dar AS. Esta evidencia confirma y refuerza lo concluido en el Capítulo III respecto a que el Ni, ahora sobre diferentes soportes, es un metal muy

activo en la hidrogenación de AM en AS. Sin embargo, en estas condiciones, la evolución de la conversión de AM no permite realizar distinciones entre el comportamiento de los diferentes catalizadores de Ni. Para analizar con más detalle el comportamiento de esta serie de catalizadores (Ni preparado sobre diferentes soportes), se comparará la distribución de productos de reacción. Primero en términos de los rendimientos molares en productos (Y), y luego en términos de selectividades (S_i).

IV.4.2.- Rendimientos molares de los productos.

IV.4.2.1.- Reacción a 170 °C.

Los gráficos (a) y (b) de la Figura IV.6 presentan los rendimientos en AS y en GBL, respectivamente, para los cuatro catalizadores cuando la temperatura de reacción fue de 170°C. El catalizador de Ni/SiO₂ alcanzó un rendimiento en AS, gráfico (a), del 87% que se mantuvo constante durante todo el tiempo de reacción. En cambio, el rendimiento en AS con Ni/Al₂O₃ aumentó rápidamente desde 73% inicial hasta 90% para luego continuar creciendo, pero más lentamente. Para los catalizadores de Ni/SiO₂-Al₂O₃ y Ni/H-β los valores iniciales de rendimiento en AS fueron 85% para el primero, que se mantuvo constante, y 88% para el segundo. Este último disminuyó rápidamente hasta un valor de 79% luego de 45 minutos de reacción.

En el gráfico (b) se observa que para el catalizador de Ni/SiO₂ el rendimiento en GBL fue de aproximadamente 5% y se mantuvo constante durante las 3 horas de reacción. Para el catalizador de Ni/Al₂O₃ se observó inicialmente un rendimiento en GBL del 20% que disminuyó rápidamente a valores menores al 10%, para luego continuar disminuyendo más lentamente hasta aproximadamente un 4%. El rendimiento en GBL para Ni/SiO₂-Al₂O₃ se mantuvo constante en 11%, mientras que para el Ni/H-β

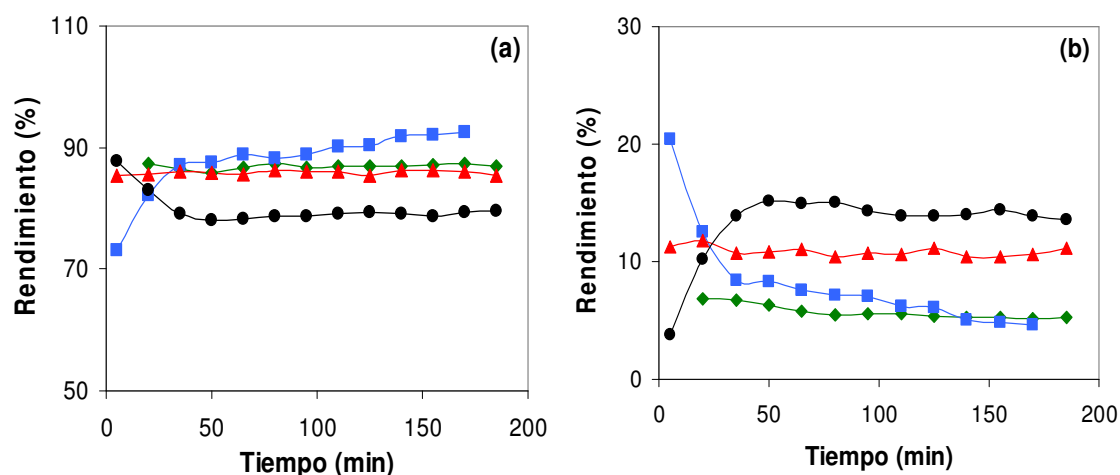


Figura IV.6.- Rendimientos en función del tiempo. (a) AS; (b) GBL. $T_R = 170\text{ }^\circ\text{C}$; $W/F_{AM}^0 = 11,9\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$. \blacklozenge SiO₂, \blacksquare Al₂O₃, \blacktriangle SiO₂-Al₂O₃, \bullet H-β.

el rendimiento inicial fue de 4% y aumentó hasta alcanzar 14%. Los rendimientos en AP fueron: 6% para Ni/SiO₂, 1,5% para Ni/Al₂O₃, 2% para Ni/SiO₂-Al₂O₃ y de 5% para Ni/H-β. No se detectó formación de CH₄ en niveles apreciables en ninguno de los casos.

En la Tabla IV.6 se presenta un resumen de los valores de los rendimientos en GBL y AP al comienzo y al final de la reacción, y en la última columna los valores del cociente ($Y_{GBL}/Y_{(GBL+AP)}$) como una medida de la producción de GBL respecto al total de productos de hidrogenólisis (GBL+AP). Se observa como Ni/SiO₂ y Ni/SiO₂-Al₂O₃ fueron los catalizadores que presentaron un comportamiento más estable, ya que los rendimientos inicial y final fueron prácticamente los mismos. En cambio, el Ni/Al₂O₃ y Ni/H-β modificaron su comportamiento hidrogenolítico durante los primeros 60 minutos. El primero disminuyó su capacidad hidrogenolítica tanto hacia GBL como hacia AP, mientras que el Ni/H-β aumentó la formación de GBL y disminuyó la de AP. Este último catalizador es el que dio más productos de hidrogenólisis, tanto de GBL como de AP. Sin embargo la relación $Y_{GBL}/Y_{(GBL+AP)}$ fue algo menor que para Ni/SiO₂-Al₂O₃, es decir, resultó menos selectivo hacia la formación de GBL.

Tabla IV.6.- Rendimientos en GBL, AP y relación de rendimientos GBL/(GBL+AP) para los cuatro catalizadores de Ni. $T_R = 170\text{ °C}$, $W/F_{AM}^0 = 11,9\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Catalizador	$Y_{GBL}^{(a)}$ (%)		$Y_{AP}^{(a)}$ (%)		$Y_{GBL}/Y_{(GBL+AP)}$	
	Inicial ^(b)	Final ^(c)	Inicial ^(b)	Final ^(c)	Inicial ^(b)	Final ^(c)
	Ni/SiO ₂	6,8	5,3	5,5	6,6	0,55
Ni/Al ₂ O ₃	20,5	4,7	4,2	1,3	0,83	0,78
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	11,3	11	1,9	2,1	0,86	0,84
Ni/H-β	3,8	14	6,3	4,7	0,38	0,75

^(a) Rendimiento molar en productos (definidos en Anexo A).

^(b) Valores a los 5 minutos de reacción. ^(c) Valores luego de 3 horas de reacción.

En síntesis, a 170 °C los productos principales de la reacción fueron el AS y, en menor proporción, la GBL. La disminución del rendimiento en GBL fue acompañada por un aumento en el rendimiento en AS, lo cual resulta lógico ya que son reacciones en serie. Luego de 1 hora de reacción, salvo para el catalizador Ni/Al₂O₃, los rendimientos fueron estables y el patrón observado para el rendimiento en GBL resultó: Ni/H-β > Ni/SiO₂-Al₂O₃ > Ni/SiO₂ ≈ Ni/Al₂O₃. Sin embargo, de toda esta serie, el catalizador Ni/SiO₂-Al₂O₃ resultó el más selectivo y estable a esta temperatura.

IV.4.2.2.- Reacción a 220 °C.

A continuación se presentan, en la Figura IV.7, la evolución de los rendimientos en productos para los cuatro catalizadores de níquel cuando la temperatura de reacción fue de 220 °C. A esta temperatura, el catalizador Ni/SiO₂ dio un rendimiento inicial en AS, gráfico (a), del 36% que rápidamente disminuyó para estabilizarse en 28%, mientras que para Ni/SiO₂-Al₂O₃ fue de 46% y disminuyó lentamente para estabilizarse en 37%. Por su parte, con el catalizador Ni/Al₂O₃ el rendimiento inicial en AS fue del 21% y aumentó con el tiempo de reacción hasta alcanzar un 46% al cabo de tres horas

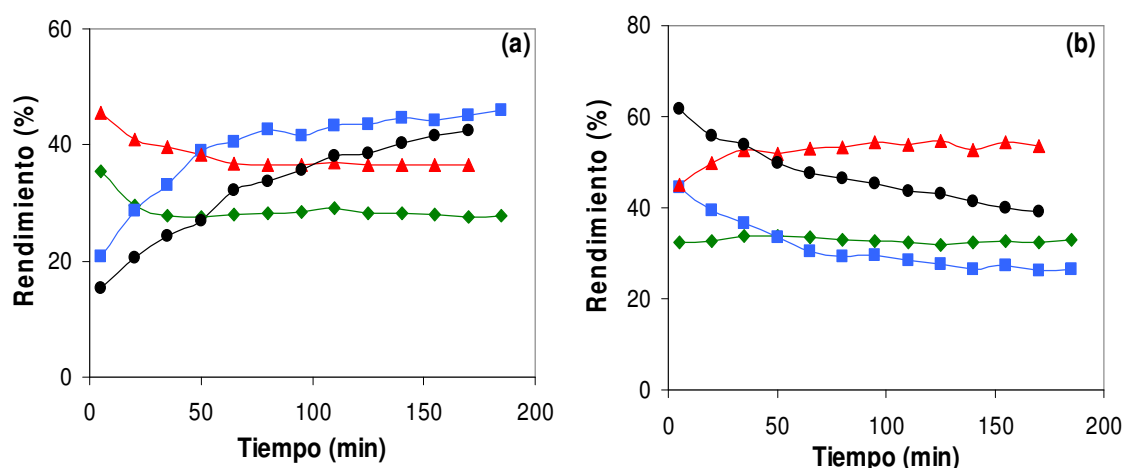


Figura IV.7.- Rendimientos en función del tiempo. (a) AS; (b) GBL. $T_R = 220\text{ }^\circ\text{C}$; $W/F_{AM}^0 = 11,9\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$. \blacklozenge SiO₂, \blacksquare Al₂O₃, \blacktriangle SiO₂-Al₂O₃, \bullet H-β.

de reacción. El catalizador Ni/H-β mostró un comportamiento similar al Ni/Al₂O₃, el rendimiento inicial en AS aumentó de 15% hasta 42%, sin alcanzar el estado estacionario.

En lo que respecta a los rendimientos en GBL, gráfico (b), el Ni/SiO₂ dio un rendimiento de 32% que se mantuvo constante durante las 3 horas de reacción. Para el catalizador Ni/SiO₂-Al₂O₃, aumentó de 45% a 54% luego de una hora de reacción, estabilizándose en este valor. El rendimiento inicial en GBL con Ni/Al₂O₃ fue similar al Ni/SiO₂-Al₂O₃, 45%, pero luego disminuyó hasta 27%. En cambio, el rendimiento en GBL para Ni/H-β comenzó en 69%, el mayor de la serie, para luego ir disminuyendo durante las tres horas de reacción.

A esta temperatura se detectaron cantidades importantes de AP y CH₄ que, de acuerdo al esquema de reacción planteado en la página 105, Figura III.5, provienen de la hidrogenólisis de la GBL. En la Tabla IV.7 se presentan los rendimientos inicial y final a los productos de hidrogenólisis: GBL y AP, y la relación de rendimientos $Y_{GBL}/Y_{(GBL+AP)}$.

Tabla IV.7.- Rendimientos a GBL, AP y relación de rendimientos GBL/(GBL+AP) para los cuatro catalizadores de Ni. $T_R = 220\text{ }^\circ\text{C}$, $W/F_{AM}^0 = 11,9\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Catalizador	$Y_{GBL}^{(a)}$ (%)		$Y_{AP}^{(a)}$ (%)		$Y_{GBL}/Y_{(GBL+AP)}$	
	Inicial ^(b)	Final ^(c)	Inicial ^(b)	Final ^(c)	Inicial ^(b)	Final ^(c)
	Ni/SiO ₂	32	32	23	30	0,58
Ni/Al ₂ O ₃	45	27	35	30	0,56	0,47
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	45	54	6,4	7,4	0,88	0,88
Ni/H- β	62	39	8,6	10	0,88	0,80

^(a) Rendimiento molar en productos (definidos en Anexo A).

^(b) Rendimientos a los 5 minutos de reacción. ^(c) Rendimientos luego de 3 horas de reacción.

Los catalizadores Ni/SiO₂ y Ni/Al₂O₃ dieron rendimientos en GBL y AP similares, por lo que la relación $Y_{GBL}/Y_{(GBL+AP)}$ resultó del orden de 0,5 para ambos. Para Ni/Al₂O₃ ambos rendimientos disminuyeron, aunque el rendimiento en GBL disminuyó en mayor medida que el rendimiento en AP.

El valor en torno a 0,8 de $Y_{GBL}/Y_{(GBL+AP)}$ para Ni/SiO₂-Al₂O₃ y Ni/H- β indica que estos catalizadores resultaron más selectivos hacia GBL (que hacia AP) que Ni/SiO₂ y Ni/Al₂O₃. Sin embargo, con Ni/SiO₂-Al₂O₃, el rendimiento en GBL aumentó levemente hasta alcanzar un valor aproximadamente constante, mientras que para Ni/H- β el Y_{AP} fue constante mientras que el Y_{GBL} disminuyó considerablemente a lo largo de las 3 horas de reacción.

IV.4.3.- Análisis de las selectividades molares.

En la Tabla IV.8 se presentan las selectividades inicial y final hacia GBL, AP y CH₄ de los catalizadores cuando la temperatura de reacción fue 170 °C, y en la Tabla IV.9 las selectividades inicial y final hacia GBL, AP y CH₄ cuando la temperatura de reacción fue 220 °C.

Cuando la temperatura de reacción fue 170 °C, el catalizador Ni/SiO₂ presentó selectividades hacia GBL y AP bajas. Esto confirma el bajo carácter hidrogenolítico de este catalizador a esta temperatura. La $S_{GBL} + S_{AP}$ resultó constante, es decir, la S_{GBL} disminuyó y la S_{AP} aumentó en la misma proporción. Este hecho, sumado a que el rendimiento en AS se mantuvo constante desde el inicio al final, indica que se modificó levemente el comportamiento hidrogenolítico del Ni/SiO₂. Además, mientras que la S_{AP} aumentó y S_{GBL} disminuyó, la selectividad a CH₄ se mantuvo constante. Es decir, la reacción de decarbonilación, o sea, la formación de AP y CO a partir de AM o AS, se fue haciendo más importante, mientras que fue disminuyendo la formación de GBL.

Cuando la temperatura de reacción fue 220 °C las selectividades iniciales de Ni/SiO₂ a GBL y AP aumentaron con el tiempo: S_{GBL} pasó de 0,9 a 1,2 y S_{AP} de 0,6 a 1,1 (Tabla IV.9). Ambas selectividades finales son mayores a uno, indicando que a esta temperatura y a medida que transcurre el tiempo de contacto con la mezcla de reactivos y productos, la formación de los productos de hidrogenólisis resultó favorecida respecto

Tabla IV. 8.- Selectividades inicial y final para los cuatro catalizadores de Ni. T_R = 170 °C, W/F_{AM}⁰ = 11,9 g·h·mol⁻¹.

Catalizador		Selectividades molares ^(a)			
		S_{GBL}	S_{AP}	S_{CH4}	$S_{GBL} + S_{AP}$
Ni/SiO ₂	Inicial	0,08	0,06	0,005	0,14
	Final	0,06	0,08	0,005	0,14
Ni/Al ₂ O ₃	Inicial	0,28	0,06	0	0,34
	Final	0,05	0,01	0	0,06
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Inicial	0,13	0,02	0	0,15
	Final	0,13	0,02	0	0,15
Ni/H-β	Inicial	0,04	0,07	0	0,11
	Final	0,17	0,06	0	0,23

^(a) Selectividades definidas como cociente de rendimientos (ver Anexo B).

al producto de hidrogenación. Esto queda más claro al observar el incremento del valor de $S_{GBL} + S_{AP}$ en la última columna de la Tabla IV.9. Además, la mayor actividad hidrogenolítica a 220 °C, respecto a 170 °C, se confirma por la mayor formación de CH₄, proveniente de la hidrogenólisis de GBL, alcanzándose una selectividad de 0,2.

A 170 °C el catalizador Ni/Al₂O₃ presentó la mayor selectividad inicial hacia GBL ($S_{GBL} = 0,28$) pero luego disminuyó rápidamente. Esta pérdida de selectividad hacia los productos de hidrogenólisis también se observa para la S_{AP} pero en menor medida. Esto se corresponde con el aumento del rendimiento en AS y la caída de los rendimientos en GBL y AP, observados para este catalizador. Claramente se desactivan en mayor medida los sitios hidrogenolíticos por sobre los sitios hidrogenantes, mientras la conversión de AM se mantuvo constante al 100%. Cuando la temperatura fue de 220 °C el comportamiento fue cualitativamente similar, aunque a esta temperatura se tuvieron selectividades iniciales a GBL y AP, incluso a metano, mayores que uno. Estas selectividades cayeron a la tercera parte del valor inicial, o menos, luego de tres horas de reacción, mostrando que a esta temperatura también se desactivan los sitios hidrogenolíticos.

Las selectividades con el catalizador Ni/SiO₂-Al₂O₃ a 170 °C se mantuvieron constantes durante las 3 horas de reacción: la S_{GBL} se mantuvo en 0,13 y la S_{AP} en 0,02. Aunque no fueron las mayores selectividades alcanzadas, este catalizador es notoriamente más selectivo hacia GBL que hacia AP. Al aumentar la temperatura de reacción a 220 °C no se modificó cualitativamente el comportamiento hidrogenolítico de este catalizador, es decir, se mantuvo lo observado a 170 °C. Sin embargo, cuantitativamente si se modificó la selectividad hacia GBL que fue de 1,5 y siempre mayor que hacia AP (0,2). A 220 °C se observó un importante aumento de la actividad

Tabla IV. 9.- Selectividades inicial y final de los cuatro catalizadores de Ni. $T_R = 220\text{ }^\circ\text{C}$, $W/F_{AM}^0 = 11,9\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Catalizador		Selectividades molares ^(a)			
		S_{GBL}	S_{AP}	S_{CH_4}	$S_{GBL} + S_{AP}$
Ni/SiO ₂	Inicial	0,9	0,6	0,1	1,5
	Final	1,2	1,1	0,2	2,3
Ni/Al ₂ O ₃	Inicial	2,1	1,7	1,1	3,8
	Final	0,6	0,6	0,3	1,2
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Inicial	1,0	0,1	0,02	1,1
	Final	1,5	0,2	0,07	1,7
Ni/H-β	Inicial	4,0	0,6	0,8	4,6
	Final	0,9	0,2	0,2	1,1

^(a) Selectividades definidas como cociente de rendimientos (ver Anexo B).

hidrogenolítica: el valor de $S_{GBL} + S_{AP}$ aumentó un orden respecto a 170 °C. Por otra parte, S_{GBL} , S_{AP} y S_{CH_4} aumentaron con el tiempo a expensas de la hidrogenólisis de AS.

Las evoluciones de las selectividades con el Ni/H-β muestran un comportamiento diferente con la temperatura de reacción: a 170 °C la S_{GBL} aumentó de 0,04 a 0,17 y la S_{AP} se mantuvo relativamente constante en 0,06, mientras que a 220 °C la selectividad hacia GBL comenzó en 4 para disminuir rápidamente hasta 0,9 y la S_{AP} disminuyó de 0,6 hasta 0,2. Por su parte la S_{CH_4} mostró un comportamiento similar al de AP comenzando en 0,6 y disminuyendo lentamente hasta 0,2.

IV.4.4- Resumen.

Todos los catalizadores evaluados en actividad catalítica resultaron muy activos en la hidrogenación de AM a AS, alcanzándose conversiones del 100% de AM tanto a 170 °C como a 220 °C y durante las tres horas de reacción.

Los catalizadores de Ni/Al₂O₃ y Ni/H-β fueron activos en la hidrogenólisis del

AS hacia GBL y/o AP pero no fueron estables. A 170 °C y 220 °C el Ni/Al₂O₃ presentó una alta selectividad inicial hacia GBL, la que disminuyó rápidamente con el tiempo. El catalizador Ni/H-β mostró un comportamiento similar al de Ni/Al₂O₃ cuando la temperatura fue 220 °C. En ambos casos se propone que un producto de reacción, por ejemplo AS o AP, se quimisorbe fuertemente sobre los sitios hidrogenolíticos desactivándolos.

En el caso de Ni/SiO₂, a 220°C se alcanzó una selectividad final a GBL mayor que 1. Sin embargo, la selectividad hacia AP también fue mayor que 1, es decir, la relación S_{GBL}/S_{AP} con este catalizador resultó cercana a la unidad.

Por último el catalizador de Ni/SiO₂-Al₂O₃ dio los mayores rendimientos en GBL, especialmente cuando la temperatura fue 220 °C. La selectividad final a GBL fue mayor que 1 y además, a diferencia de lo que ocurre con Ni/SiO₂, la relación S_{GBL}/S_{AP} fue mucho mayor que la unidad. A esta temperatura y alcanzado el estado estacionario, luego de dos horas de reacción, el catalizador Ni/SiO₂-Al₂O₃ resultó el de mayor selectividad y rendimiento en GBL.

En la sección siguiente, se estudiará el efecto del contenido metálico de Ni soportado sobre SiO₂-Al₂O₃ y en el capítulo siguiente se analizará que influencia tiene el agregado de un segundo metal sobre el comportamiento del Ni.

IV.5.- Influencia de la carga metálica.

Una vez establecido que la SiO₂-Al₂O₃ resultó el soporte mas adecuado para lograr un catalizador de Ni activo, selectivo y estable en la hidrogenación/hidrogenólisis de AM hacia GBL, se analizó que influencia tiene el contenido metálico del catalizador sobre la actividad, selectividad y estabilidad del mismo.

IV.5.1.- Contenido de Ni y quimisorción de H₂.

Los catalizadores de Ni/SiO₂-Al₂O₃ con diferente contenido de Ni fueron preparados de acuerdo a lo descrito en la página 162 de este capítulo. A continuación, en la Tabla IV.10, se informa la carga metálica teórica y la carga metálica determinada por A.A. de los precursores luego de la calcinación en aire. Se observa que los contenidos de Ni (C_M) determinados por A.A. son similares a los porcentajes de carga metálica teórica, indicando que prácticamente todo el Ni presente en la solución de impregnación quedó depositado sobre el soporte. Es decir, se logró preparar una serie de muestras de Ni/SiO₂-Al₂O₃ con diferente contenido metálico. También se presentan en la Tabla IV.10 la capacidad de quimisorción irreversible de H₂ para esta serie de catalizadores de Ni, expresadas tanto por gramo de catalizador como por gramo de metal. Para la muestra Ni(2)/SiO₂-Al₂O₃ no fue posible detectar quimisorción de H₂.

En general, el H₂ quimisorbido irreversiblemente, expresado por gramo de catalizador (columna 3 de la Tabla IV.10), aumentó al aumentar el contenido de Ni. Es decir, al incrementar la carga de Ni aumentó proporcionalmente la capacidad de quimisorción de H₂ expresada por gramo de catalizador. Sin embargo, si se expresa

Tabla IV.10.- Contenido metálico y capacidad de quimisorción de H₂ de los catalizadores de Ni/SiO₂-Al₂O₃ con diferente carga metálica reducidos en H₂ a 500 °C.

Precursor ^(a)	C_M ^(b) (%)	HC_i ^(c) ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	HC_i ^(c) ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$)
Ni(2)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1,7	n.d.	n.d.
Ni(4)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	4,2	2,24	53,3
Ni(8)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	7,2	4,05	56,3
Ni(10)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	9,9	5,19	52,4
Ni(12)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	12,8	6,48	50,6

^(a) Entre paréntesis se indica la carga de Ni teórica del precursor.

^(b) C_M : Carga metálica de Ni determinada por A.A.

^(c) HC_i : H₂ quimisorbido irreversiblemente determinado por quimisorción de H₂.

la capacidad de quimisorción por gramo de Ni (columna 4 de la Tabla IV.10) observamos que este valor se mantuvo aproximadamente constante para toda la serie. En resumen, cuando la carga de Ni fue muy baja, menor al 2%, no se detectó quimisorción de H₂. El resto de la serie mostró una capacidad de quimisorción de H₂, que al expresarla por gramo de metal se mantuvo constante y aproximadamente igual a 50 $\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$. Esto nos indica que los precursores de Ni/SiO₂-Al₂O₃ tienen una superficie metálica expuesta a la quimisorción de H₂ que no varía con la carga de Ni de las muestras. En otras palabras, se puede inferir que en las muestras Ni/SiO₂-Al₂O₃ la dispersión metálica, o tamaño de partícula metálica promedio, prácticamente no varía en el rango de $C_M = 4\text{-}12\%$ de Ni.

IV.5.2- Difractogramas de rayos X.

En la Figura IV.8 se presentan los difractogramas de rayos X de la serie de precursores con diferente carga de Ni luego de la calcinación. El difractograma (a) corresponde a la SiO₂-Al₂O₃ sin impregnar, en el que únicamente se observa entre los 15° y 30° el halo amorfo característico de la SiO₂. El difractograma (b) corresponde a la muestra con una carga teórica de metal del 2%. En el mismo no se detectó la formación de ninguna fase cristalina. Esta situación se explicaría por la baja carga de Ni de esta muestra y a que no se formaron dominios cristalinos con un tamaño mayor a los 4-5 nm [32,33].

Los difractogramas (c)–(f) corresponden a las muestras con cargas de Ni teórico de 4, 8, 10 y 12% respectivamente. En todos estos difractogramas se observan picos de difracción a valores de 2θ de: 37,32° - 43,38° - 63,14° - 75,71° y 80,02°. De acuerdo a la bibliografía estos picos se pueden asignar en su totalidad a una fase policristalina de

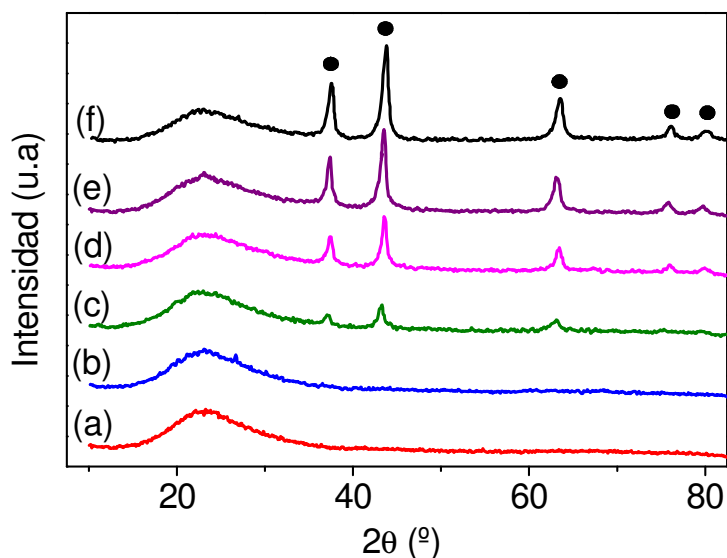


Figura IV.8.- Difractogramas de rayos X de los precursores calcinados en aire a 500 °C. (a) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) $\text{Ni}(2)/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (c) $\text{Ni}(4)/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (d) $\text{Ni}(8)/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (e) $\text{Ni}(10)/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (f) $\text{Ni}(12)/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. • picos del NiO (JCPDS Tarjeta n° 22-1189).

NiO [14]. La asignación se realizó de igual manera a la que se hizo con la muestra $\text{Ni}(10)/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la página 167 de este capítulo (Tabla IV.4). En los difractogramas también se observa como la intensidad de los picos aumentó con el aumento del contenido de Ni. Al calcular el tamaño promedio de los cristalitos de NiO utilizando la fórmula de Debye-Scherrer, se obtuvieron tamaños similares para todas las muestras en las que se detectó la fase de NiO. Los tamaños promedio del dominio cristalino ($\langle l_{\text{NiO}} \rangle$) variaron entre 12,0 nm y 14,8 nm indicando que el agregado de Ni resultó en un aumento de la cantidad de cristalitos de NiO y no tanto en el tamaño de los mismos.

IV.5.3- Reducción a temperatura programada.

En la Figura IV.9 se presentan los perfiles de RTP de las muestras preparadas con diferente contenido de Ni. El perfil (a) corresponde al precursor $\text{Ni}(2)/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se observa un único pico de consumo de H_2 con un máximo a los 550 °C. De acuerdo a

la bibliografía, este consumo correspondería a la reducción de Ni^{2+} interactuando fuertemente con el soporte [18,19]. Esta especie de Ni^{2+} estaría altamente dispersa en la matriz de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. No se observaron picos de consumo de H_2 atribuibles a la reducción de una fase de NiO . Estos resultados son consistentes con el hecho de que por DRX no se haya detectado la presencia de cristalitas de NiO . Este comportamiento resultó similar al observado con el catalizador $\text{Ni}(10)/\text{Al}_2\text{O}_3$, Figura IV.2-(b). Es razonable suponer entonces que la fase de Ni^{2+} presente en $\text{Ni}(2)/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sería similar a la formada en el $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Con los demás precursores de la serie, perfiles (b)-(e) de la Figura IV.9, también se observó este pico de reducción a alta temperatura, cuyo máximo de consumo se observó en todos los casos aproximadamente a 550 °C. Es probable entonces, al igual que para la muestra $\text{Ni}(2)/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, que la especie que se reduce a esta temperatura corresponda a una fase del Ni^{2+} que está interactuando fuertemente con la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

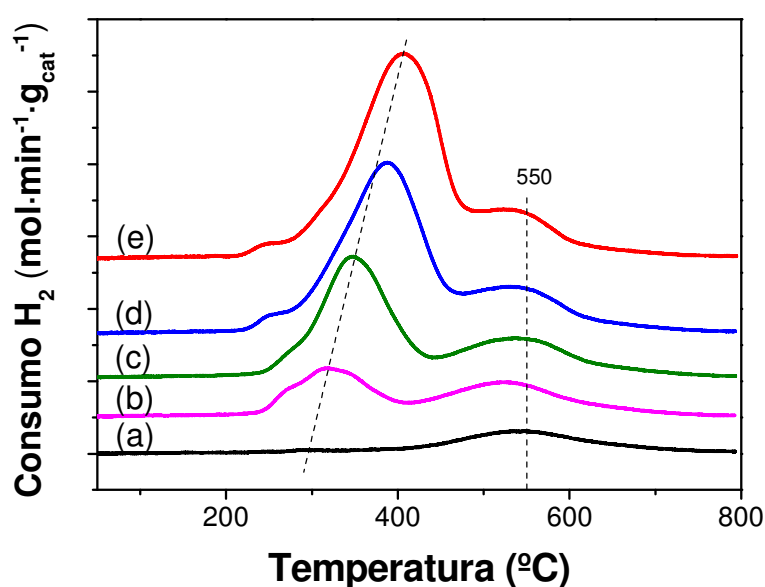


Figura IV.9.- Perfiles de RTP de los precursores óxido calcinados. (a) $\text{Ni}(2)/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) $\text{Ni}(4)/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (c) $\text{Ni}(8)/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, (d) $\text{Ni}(10)/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (e) $\text{Ni}(12)/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

A partir de una carga de Ni del 4% empieza a formarse NiO, detectado por DRX y por la aparición en el perfil de RTP de un pico de consumo de H₂ a temperaturas entre 300 °C y 400 °C. Este consumo de H₂ corresponde a la reducción de NiO soportado [15,16] ya observado para el catalizador Ni/SiO₂ (página 169 de este capítulo, Figura IV.3-a). Se puede observar que la intensidad y la temperatura correspondientes al máximo de consumo de H₂ de este pico dependen del contenido metálico. Existe un corrimiento de este máximo hacia valores mayores de temperatura para cargas metálicas crecientes: 320 °C, 350 °C, 390 °C y 410 °C correspondiente a los porcentajes de Ni: 4%, 8%, 10% y 12% respectivamente. Este aumento se atribuye al mayor contenido de Ni de los precursores óxido y a un mayor tamaño de las partículas de NiO que se están reduciendo. La reducción de esta fase de NiO, constituida por partículas grandes, daría lugar a la formación de una fase metálica de níquel de muy baja dispersión, en acuerdo con los resultados obtenidos por quimisorción.

Se realizó la cuantificación del consumo de H₂ en los RTP y se calcularon los grados de reducción respectivos (de igual manera que en la sección 3.3.2 de este capítulo, página 167). En la Tabla IV.11 se presentan los resultados de estos cálculos.

Tabla IV. 11.- Consumo de H₂ y grado de reducción de las muestras de Ni/SiO₂-Al₂O₃ con diferente contenido de Ni.

Precursor	$H_2 T^{(a)}$ (mmol H ₂ ·g ⁻¹)	$H_2 RTP^{(b)}$ (mmol H ₂ ·g ⁻¹)	$GR^{(c)}$ (%)
Ni(2)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,289	0,231	80
Ni(4)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,716	0,519	73
Ni(8)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1,23	0,886	72
Ni(10)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1,69	1,24	74
Ni(12)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	2,18	1,66	76

^(a) $H_2 T$: Consumo de H₂ teórico calculado a partir del contenido metálico determinado por AA.

^(b) $H_2 RTP$: Consumo de H₂ calculado a partir de las experiencias de RTP.

^(c) GR : Grado de reducción expresado como porcentaje, calculado en base a los consumos de H₂.

Lo primero que se observa en la Tabla IV.11 es que ninguna de las muestras se redujo completamente. Al incrementar el contenido de Ni aumentó el consumo de H_2 pero en ningún caso alcanzó a reducir el contenido metálico total. Salvo en la muestra Ni(2)/SiO₂-Al₂O₃ en la que reducción fue algo mas alta que para las otras (80%), el resto de la serie de precursores presentó prácticamente el mismo grado de reducción: 75%. Esto ya fue observado con el catalizador Ni(10)/SiO₂-Al₂O₃, confirmándose que por debajo de los 800 °C no es posible reducir todo el Ni presente en los precursores de Ni/SiO₂-Al₂O₃. La explicación de esta falta de reducción sería la misma que la dada anteriormente para Ni(10)/SiO₂-Al₂O₃. Parte del Ni impregnado estaría interaccionando muy fuertemente con la SiO₂-Al₂O₃ al punto de formar silicatos, orto-silicatos o aluminatos de Ni que por debajo de 800 °C no llegaron a reducirse.

IV.5.4.- Actividad Catalítica.

A continuación se analiza la influencia del contenido metálico sobre el comportamiento catalítico. La temperatura de reacción de estas experiencias fue 170 °C y el $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$. Las evoluciones de la conversión de AM y el rendimiento a GBL se muestran en la Figura IV.10, gráficos (a) y (b) respectivamente.

La conversión de AM de los catalizadores con carga de Ni de 4% a 12% fue superior al 90% y se mantuvo estable durante las tres horas de reacción. El único catalizador que presentó un comportamiento diferente fue el de menor carga metálica: Ni(2)/SiO₂-Al₂O₃. Este último comenzó dando una conversión inicial del 65% para caer rápidamente, durante la primera hora de reacción, hasta aproximadamente 4%. Además, con este catalizador nunca se llegó a detectar la formación de GBL ni de AP. Entonces, la fase de Ni presente en este catalizador con 2% de Ni, se comporta de forma similar a

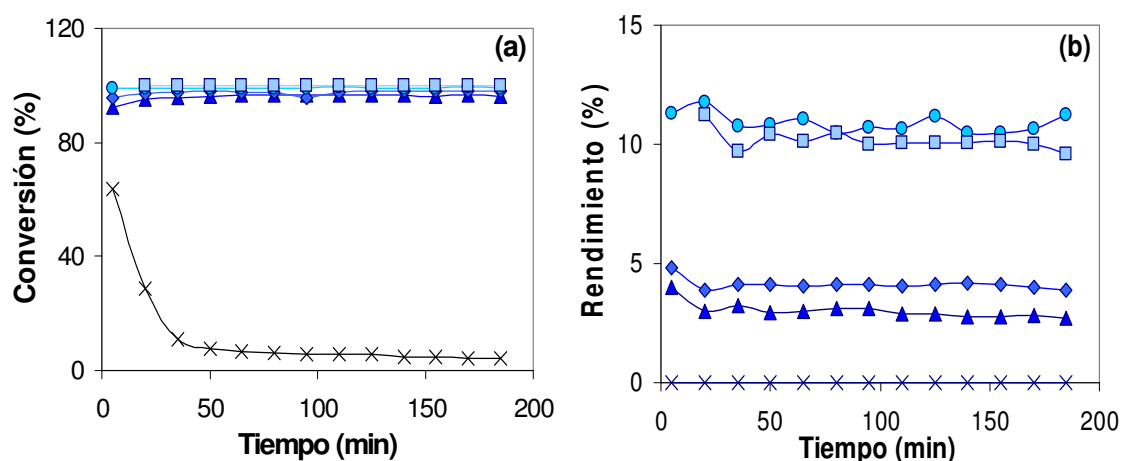


Figura IV.10.- Conversión y rendimiento en función del tiempo de Ni/SiO₂-Al₂O₃ con diferente contenido de Ni. (a) AM, (b) GBL. T_R = 170 °C, W/F_{AM}⁰ = 11,9 g·h·mol⁻¹. Contenido de Ni: × 2%, ▲ 4%, ◆ 8%, ● 10%, ■ 12 %.

la presente en Ni(10)/Al₂O₃. La misma resulta activa para la hidrogenación de AM a AS, pero cuando la carga metálica es baja se desactiva rápidamente.

Como se observa en el gráfico (b), el resto de los catalizadores resultaron activos para la formación de GBL. El rendimiento en GBL se mantuvo relativamente constante durante las 3 horas de reacción y aumentó al incrementarse el contenido de Ni hasta una carga del 10%. Por arriba de este valor no se observó un aumento adicional en el rendimiento en GBL. El rendimiento en AP, no mostrado aquí, resultó similar para los catalizadores Ni(4)/SiO₂-Al₂O₃, Ni(8)/SiO₂-Al₂O₃ y Ni(10)/SiO₂-Al₂O₃ siendo del 2%, y para Ni(12)/SiO₂-Al₂O₃ dio un rendimiento levemente superior al 3%. Estos rendimientos tan bajos se deben a que la temperatura de reacción es baja como para producirse la ruptura del anillo. Además, el rendimiento en AP no se modificó sustancialmente con la variación del contenido de Ni, es decir, el incremento de la cantidad de Ni solo afectó a la formación de GBL y no de AP. Este efecto del contenido de Ni en la formación de GBL queda más claro al graficar las selectividades en función de la carga metálica, como se aprecia en la Figura IV.11.

La selectividad hacia GBL aumentó con el incremento del contenido metálico de Ni, alcanzando un valor de $S_{GBL} = 0,13$ cuando el contenido de Ni fue del 10 %, y de 0,11 para el catalizador con 12 % de Ni. Por su parte la selectividad hacia AP fue incrementándose levemente con el aumento del contenido de 4% a 12%.

En ningún caso se observó la formación de CH_4 , por lo que se puede inferir que en las condiciones utilizadas ninguno de los catalizadores resultó activo en la hidrogenólisis de GBL hacia AP y CH_4 . La formación de AP se debería entonces a la hidrogenólisis de AS o AM.

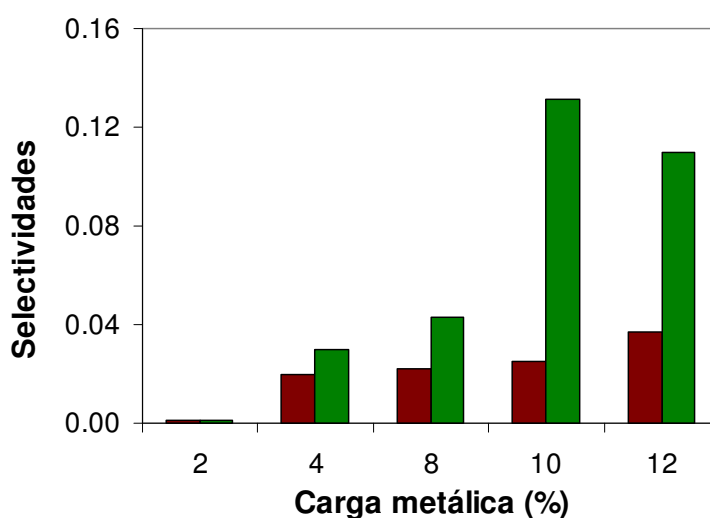


Figura IV.11.- Selectividades a GBL y AP en función del contenido metálico luego de 3 horas de reacción. ■ S_{GBL} ; ■ S_{AP} . $T_R = 170$ °C, $W/F_{AM}^0 = 11,9$ g·h·mol⁻¹.

Resumiendo, al aumentar el contenido de Ni aumentó la capacidad hidrogenolítica del catalizador, ya sea para dar GBL, AP o ambos. Sin embargo, la formación de GBL aumentó con el contenido de metal hasta un 10 % de Ni para luego mantenerse aproximadamente constante. Un incremento adicional en el contenido de Ni pareciera no modificar la formación de GBL.

IV.5.5.- Desorción/Descomposición de NH₃.

IV.5.5.1.- Perfiles de desorción a temperatura programada (DTP).

Con el objetivo de obtener más información acerca de las características fisicoquímicas de las muestras de Ni/SiO₂-Al₂O₃, se realizaron experiencias de desorción a temperatura programada de NH₃ (DTP-NH₃) de acuerdo a las condiciones descritas en la página 71 del Capítulo II. Los perfiles de desorción obtenidos para la SiO₂-Al₂O₃ y los catalizadores con 2%, 4%, 8% y 10% de Ni se presentan en la Figura IV.12. El perfil (a) corresponde al soporte sin impregnar: se observa que la desorción de NH₃ comenzó a 150 °C y continuó hasta 600 °C aproximadamente, con el máximo de desorción a una temperatura de 230 °C. Este rango de temperaturas de desorción tan amplio es indicativo de que en la superficie de la SiO₂-Al₂O₃ se tienen sitios con diferente fuerza ácida.

Al realizar los DTP-NH₃ de los catalizadores, previamente reducidos a 500 °C en H₂ puro, se obtuvieron los perfiles (b)-(d) de la Figura IV.10, correspondientes a 2%, 4%, 8% y 10% de Ni respectivamente. Como primera apreciación, se observa que presentaron un rango de temperaturas de desorción extendido, similar al del soporte, es decir, en el rango 150-600 °C. O sea, los catalizadores mantuvieron la forma general del perfil de desorción del soporte sin impregnar. Sin embargo, a medida que se incrementó la carga de Ni se apreció claramente una disminución en la intensidad de la señal de NH₃. Esto es, disminuyó la cantidad de NH₃ desorbido desde los catalizadores, indicando que la concentración de sitios ácidos disminuyó, posiblemente por bloqueo de los mismos con el Ni depositado durante la impregnación.

Con el objeto de verificar la disminución en la intensidad de los perfiles de

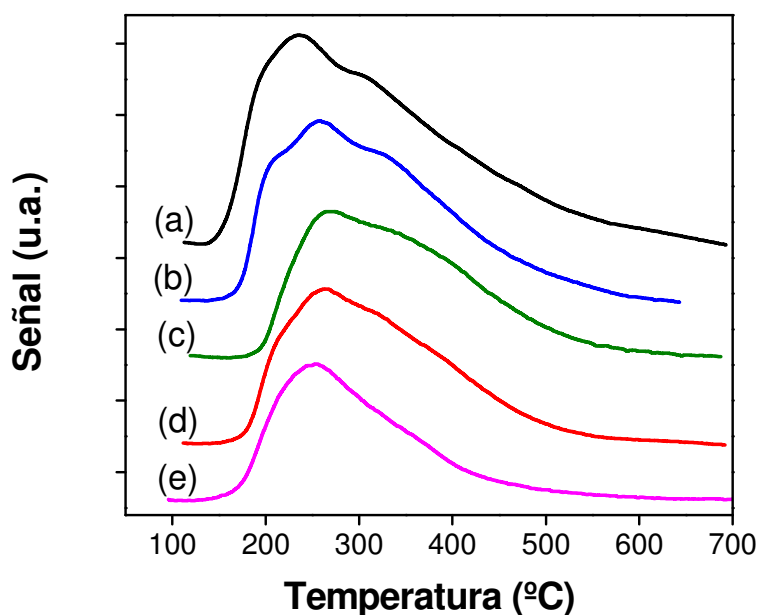


Figura IV.12.- Perfiles de DTP-NH₃ de los catalizadores con diferente contenido de Ni reducidos “*in-situ*” a 500 °C en H₂. (a) SiO₂-Al₂O₃; (b) Ni(2)/SiO₂-Al₂O₃; (c) Ni(4)/SiO₂-Al₂O₃; (d) Ni(8)/SiO₂-Al₂O₃; (e) Ni(10)/SiO₂-Al₂O₃

desorción de NH₃, se realizó una deconvolución de la señal llevando a cabo un análisis simple considerando solamente dos picos de tipo Gaussiano. El objetivo es obtener un valor aproximado del área total para determinar como disminuyó la concentración superficial de sitios ácidos del soporte por el agregado de Ni. A partir de esta deconvolución se definieron los siguientes parámetros: T1: Temperatura del máximo del pico 1, A1: Área del pico 1, T2: Temperatura del máximo del pico 2, A2: Área del pico 2 y AT: Área total. Los resultados de la deconvolución, temperaturas T1 y T2 y las áreas de los picos, A1, A2 y AT, se presentan en la Tabla IV.12.

En general, fue posible ajustar aceptablemente los perfiles de DTP-NH₃ obtenidos experimentalmente considerando una deconvolución gaussiana con dos picos. Se observó que las temperaturas T1 y T2, correspondientes a los máximos de desorción de NH₃ para ambos picos gaussianos, prácticamente no varían con la carga de níquel. Es decir, las fuerzas ácidas relativas de estos sitios parecen no variar con la adición de Ni

Tabla IV. 12.- Resultados de la deconvolución de la señal del NH₃ de los DTP-NH₃ considerando dos picos de tipo Gaussiano.

Catalizador	T1 ^(a) (°C)	T2 ^(a) (°C)	A1 ^(b) (u.a.)	A2 ^(b) (u.a.)	AT ^(c) (u.a.)
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	230	343	4,16	9,13	13,29
Ni(2)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	240	339	3,13	7,20	10,33
Ni(4)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	264	359	2,95	6,34	9,29
Ni(8)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	251	346	2,61	5,93	8,54
Ni(10)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	252	333	2,55	3,78	6,33

^(a) Temperatura de los máximos de desorción de NH₃ de los picos deconvolucionados.

^(b) Area de los picos de desorción de NH₃ deconvolucionados, expresadas por gramo de catalizador.

^(c) Area total (suma de A1 y A2), expresadas por gramo de catalizador.

Sin embargo, el área total (AT) disminuyó a medida que se incrementó la carga de níquel, indicando que probablemente la concentración total de sitios ácidos superficiales disminuye. Es decir, el agregado de níquel por impregnación estaría produciendo un bloqueo gradual de los sitios ácidos superficiales de la SiO₂-Al₂O₃, disminuyendo así su concentración. Las disminuciones de AT más importantes fueron observadas en los siguientes casos: 1) al agregar 2% de Ni se detectó una caída importante, la cual podría ser interpretada como una reducción de la concentración total de sitios ácidos superficiales; 2) para cargas entre 2-8% la disminución del AT fue relativamente menores a la anterior. Además, para el rango de carga de Ni de 0-8% los resultados indican que A1 y A2 disminuyeron de manera similar, es decir, el bloqueo de sitios ácidos no sería selectivo. 3) Llamativamente, entre 8% y 10% de carga de Ni se registró una nueva caída importante de AT, sin embargo, a diferencia de lo observado anteriormente, ahora A2 disminuyó en mayor medida que A1. Esto indica que cuando la carga de Ni es del 10%, podría estar ocurriendo el bloqueo preferencial de los sitios ácidos más fuertes.

En síntesis, la disminución en la cantidad de NH₃ desorbido se podría explicar

por el bloqueo de sitios ácidos del soporte durante la etapa de impregnación, calcinación y reducción. Hasta una carga de aproximadamente 8% de níquel, este bloqueo no sería selectivo, es decir, disminuye la concentración tanto de los sitios ácidos más débiles como los más fuertes. En cambio, por arribar del 8%, se produciría el bloqueo selectivo de los sitios ácidos más fuertes.

Se sabe que el Ni es un metal activo en la descomposición de NH_3 en N_2 e H_2 [34,35]. Por lo tanto, es probable que parte del NH_3 se encuentre adsorbido sobre la superficie metálica de Ni y se desorba descomponiéndose en N_2 y H_2 . Además, la menor cantidad de NH_3 detectado en los catalizadores de Ni/ SiO_2 - Al_2O_3 (Tabla IV.12), podría deberse también a la descomposición del NH_3 desorbido de los sitios ácidos del soporte y que luego interacciona con la superficie de las partículas de Ni^0 para dar N_2 e H_2 .

Con el objetivo de verificar estas hipótesis, se registraron durante las experiencias de desorción a temperatura programada de NH_3 (mediante un espectrómetro de masas) las evoluciones de las señales $m/e = 2$ y $m/e = 28$ asignables a H_2 y N_2 respectivamente. Las evoluciones de estas señales en función de la temperatura son presentadas en las Figura IV.13 para el H_2 y en la Figura IV.14 para el N_2 .

En ambas figuras el perfil (a) corresponde a la SiO_2 - Al_2O_3 sin impregnar y no se observa ningún cambio en las señales de N_2 y/o H_2 en todo el rango de temperaturas del DTP- NH_3 . Esto confirma que la SiO_2 - Al_2O_3 por si sola no es activa en la descomposición de NH_3 adsorbido.

En la Figura IV.13 se observa en la señal correspondiente al H_2 la aparición de un único pico ancho para cada uno de los catalizadores de la serie. A medida que se incrementó el contenido de Ni, la intensidad de este pico aumentó y la temperatura del

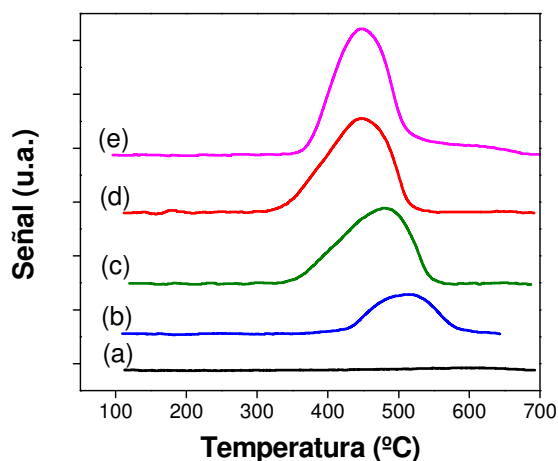


Figura IV. 13.- Evolución de la señal correspondiente al H₂ en función de la temperatura.

(a) SiO₂-Al₂O₃; (b) Ni(2)/SiO₂-Al₂O₃; (c) Ni(4)/SiO₂-Al₂O₃; (d) Ni(8)/SiO₂-Al₂O₃, (e) Ni(10)/SiO₂-Al₂O₃

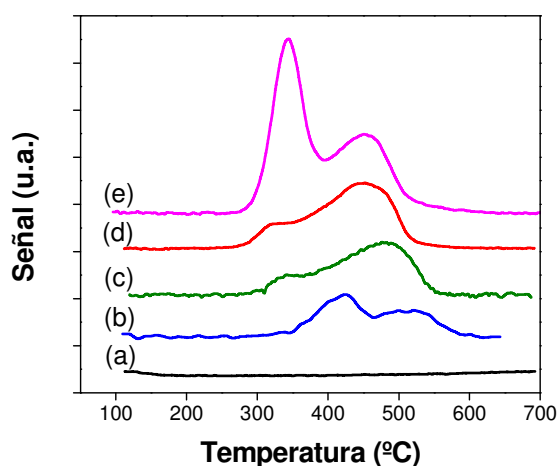


Figura IV.14.- Evolución de la señal correspondiente al N₂ en función de la temperatura.

(a) SiO₂-Al₂O₃; (b) Ni(2)/SiO₂-Al₂O₃; (c) Ni(4)/SiO₂-Al₂O₃; (d) Ni(8)/SiO₂-Al₂O₃, (e) Ni(10)/SiO₂-Al₂O₃

máximo se desplazó hacia menores valores. La temperatura del máximo de cada pico fue: 520 °C para Ni(2)/SiO₂-Al₂O₃, 485°C para Ni(4)/SiO₂-Al₂O₃ y finalmente 450°C para los catalizadores Ni(8)/SiO₂-Al₂O₃ y Ni(10)/SiO₂-Al₂O₃. La alta temperatura a la que se verificó la desorción de H₂ estaría indicando al menos dos posibilidades: a) que el hidrógeno proveniente de la descomposición del NH₃ adsorbido sobre la superficie metálica se desorbe lentamente; b) que este H₂ sea el producto de la descomposición del NH₃ desorbido de los sitios ácidos, que sólo se descompone a alta temperatura cuando interacciona con la superficie de Ni⁰. También se observa en los perfiles que la cantidad de H₂ formado, proporcional a la intensidad de los picos, aumentó al incrementarse el contenido de Ni, indicando una mayor descomposición de NH₃. Además, considerando las dos posibilidades planteadas, el desplazamiento del máximo de desorción hacia menores temperaturas a medida que aumenta la carga de níquel, indica que: a) el H₂ formado por la descomposición del NH₃ adsorbido sobre el Ni⁰ se desorbe más fácilmente; b) el NH₃ que se desorbe de los sitios ácidos de la SiO₂-Al₂O₃ y luego

interacciona con los sitios metálicos se descompone más fácilmente.

La evolución de la señal de N_2 para cada catalizador, Figura IV.14, presentó al menos dos picos anchos en el rango de temperaturas de 300-550 °C. Para el catalizador Ni(2)/SiO₂-Al₂O₃, perfil (b), ambos picos resultaron similares en intensidad y los máximos de señal se dieron a 415 °C y 520 °C respectivamente. Para los catalizadores Ni(4)/SiO₂-Al₂O₃ y Ni(8)/SiO₂-Al₂O₃, perfiles (c) y (d), se observó la aparición de un pico que comenzó alrededor de los 300 °C y un segundo pico ancho en el rango de temperaturas 400-550°C. Ambos perfiles resultaron notablemente similares, aunque el perfil (d) se encuentra levemente desplazado a temperaturas menores respecto del perfil (c). Por último, el catalizador Ni(10)/SiO₂-Al₂O₃, perfil (e), presentó dos picos bien diferenciados: el primero con un máximo de señal a 345 °C y el segundo a 450 °C. En acuerdo con lo observado para la señal de H₂, el máximo del segundo pico se desplazó hacia menores temperaturas a medida que aumentó la carga de níquel. De la misma manera, el área total de los picos de la señal de N₂ se incrementó a medida que aumentó el contenido de Ni. Es importante notar que para el catalizador Ni(10)/SiO₂-Al₂O₃ la intensidad del primer pico resultó marcadamente mayor que la del segundo pico, especialmente al compararlo respecto a los otros catalizadores.

IV.5.5.2.- Discusión.

La bibliografía consultada propone que la descomposición de NH₃ sobre Ni, y otros metales como Ru, Ir, Fe, etc, es sensible a la estructura, en acuerdo con los resultados obtenidos en esta tesis. En general, se acepta que son dos los mecanismos más probables para la descomposición del NH₃, dependiendo de la temperatura y presión parcial de H₂ [22,26,34-36,37,38,39]. Uno de ellos es el mecanismo Temkin-

Pyzhew favorecido por altas presiones de H_2 y bajas temperaturas (menores a $300\text{ }^\circ\text{C}$). Este mecanismo supone un pseudo-equilibrio entre el $NH_3(g)$, el $H_2(g)$ y el $N(ads)$, siendo la recombinación de $2N(ads)$ para dar $N_2(g)$ la etapa limitante. El segundo mecanismo involucra todas las etapas elementales de ruptura de los enlaces N-H del NH_3 para dar $N(ads)$ y $H(ads)$ y las respectivas etapas de desorción. En este último mecanismo la etapa limitante puede ser: 1) la ruptura del primer enlace N-H caracterizada por una baja E_a , o 2) la desorción del $N(ads)$ caracterizada por una alta E_a [35]. Este mecanismo está favorecido por bajas presiones de H_2 y altas temperaturas (desde $300\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $1300\text{ }^\circ\text{C}$ según el metal). Por ejemplo, sobre alambres de Ni la ruptura del primer enlace N-H controla la velocidad de reacción cuando la temperatura es superior a $730\text{ }^\circ\text{C}$ [35]. En cambio, por debajo de esta temperatura controla la desorción del $N(ads)$ caracterizada por la alta E_a .

Las condiciones en que se realizaron los TPD- NH_3 en este trabajo corresponden a baja presión parcial de $H_2(g)$ y un rango de temperaturas de $100\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$. En función de esto y de la información hallada respecto a la descomposición de NH_3 , se propone que al poner en contacto la corriente de $NH_3(1\%)$ /He con las muestras activadas de Ni/SiO₂-Al₂O₃, el $NH_3(g)$ se adsorbe sobre el Ni⁰ y comienza la ruptura de los enlaces N-H. Esta etapa se caracteriza por una baja E_a y se ve favorecida a baja temperatura. Entonces, el proceso está controlado por la desorción de $N(ads)$ cuya concentración superficial aún es baja. Además, es probable que el H formado en la ruptura del enlace N-H este adsorbido sobre los sitios libres de Ni y migre sobre la superficie de las partículas grandes de Ni metálico. En cambio, el $N(ads)$ estaría más fuertemente adsorbido y no tendría capacidad para migrar. Al aumentar la temperatura, aumenta la descomposición de NH_3 y por lo tanto aumenta la concentración superficial de $N(ads)$.

Esto favorece la interacción entre $N_{(ads)}$ vecinos y la posterior desorción de $N_2(g)$. Sólo cuando la temperatura y la concentración de $H_{(ads)}$ alcanzan determinados valores, comienza a favorecerse la interacción entre especies $H_{(ads)}$ y se produce entonces la desorción de $H_2(g)$ desfasada con respecto a la desorción de $N_2(g)$.

IV.5.5.3.- Correlación entre actividad catalítica y DTP de NH_3 .

Los perfiles de DTP- NH_3 muestran que cuando tenemos baja carga de Ni (2% o menos), la descomposición del NH_3 se lleva a cabo a temperaturas mayores a 400 °C y en dos etapas. Las evoluciones obtenidas con este catalizador dieron las señales con la menor intensidad de la serie de catalizadores Ni/SiO₂-Al₂O₃. Estos resultados permiten proponer la presencia de, al menos, dos tipos de sitios que aparentemente son poco activos para esta reacción. En acuerdo con los resultados obtenidos por esta técnica, este catalizador resultó ser el menos activo en la obtención de GBL a partir de AM (Figura IV.10). Es importante notar además que el segundo pico de la evolución de N_2 se produce simultáneamente con el de H_2 , mientras que el primer pico de la evolución del N_2 aparece un poco antes de que se observe un aumento de la señal en la evolución de H_2 . Esto podría estar indicando que la descomposición del NH_3 se produce por dos vías diferentes. De acuerdo con la caracterización por TPR y DRX, la fase de Ni^{2+} presente en la muestra Ni(2)/SiO₂-Al₂O₃ se encuentra interaccionando fuertemente con el soporte. La reducción de este Ni^{2+} da como resultado una fase de níquel metálico poco activa en las reacciones de hidrogenólisis (Figuras IV.10 y IV.11). En acuerdo con esto, las evoluciones de las señales de H_2 y N_2 para esta muestra se detectaron solo a la más altas temperaturas alcanzadas en los experimentos de DTP- NH_3 ($T > 400^\circ C$).

Con los catalizadores de carga intermedia, es decir Ni(4)/SiO₂-Al₂O₃ y

Ni(8)/SiO₂-Al₂O₃, los DTP muestran la aparición de un pico pequeño de N₂ que comienza alrededor de los 300 °C. Este pico estaría asociado a sitios hidrogenolíticos que no estarían presentes en Ni(2)/SiO₂-Al₂O₃. Es decir, al aumentar la carga vemos la aparición de nuevos sitios, evidenciados por la aparición de este nuevo pico en la señal de N₂. Al igual que en el caso anterior, se puede establecer una buena correlación entre el DTP-NH₃ y los resultados obtenidos en los experimentos de hidrogenación de AM y de caracterización por RTP y DRX. Por una parte, con los catalizadores Ni(4)/SiO₂-Al₂O₃ y Ni(8)/SiO₂-Al₂O₃ se obtuvo un rendimiento intermedio en GBL (Figs. IV.10 y IV.11). Por otra parte, por DRX y RTP se verificó la aparición de una fase de NiO, además de la fase de Ni²⁺ interaccionando fuertemente con el soporte. La reducción de este NiO, con baja interacción con el soporte, estaría dando lugar a una fase de níquel metálico con sitios más activos y selectivos para las reacciones de hidrogenólisis estudiadas en este trabajo.

Finalmente, en el perfil de DTP para el catalizador Ni(10)/SiO₂-Al₂O₃, se observó un aumento importante en la intensidad del pico entre 300 y 400°C (Figura IV.14), es decir un aumento importante en la descomposición del NH₃ a baja temperatura. Esto indica a su vez un aumento importante de la concentración de sitios activos para la descomposición del NH₃. A su vez, este catalizador se encuentra entre los que dieron el mayor rendimiento en GBL en los experimentos de actividad catalítica (Figura IV.10). Por último, en acuerdo con lo mencionado anteriormente, por DRX y RTP se verificó que la mayor relación de NiO a Ni²⁺ interaccionando fuertemente con el soporte se obtuvo cuando la carga de Ni fue mayor o igual al 10%.

En la figura IV.15 se representa gráficamente el rendimiento en GBL en función de la relación de áreas (A1/A2) de la señal de N₂ entre el pico de baja temperatura (A1)

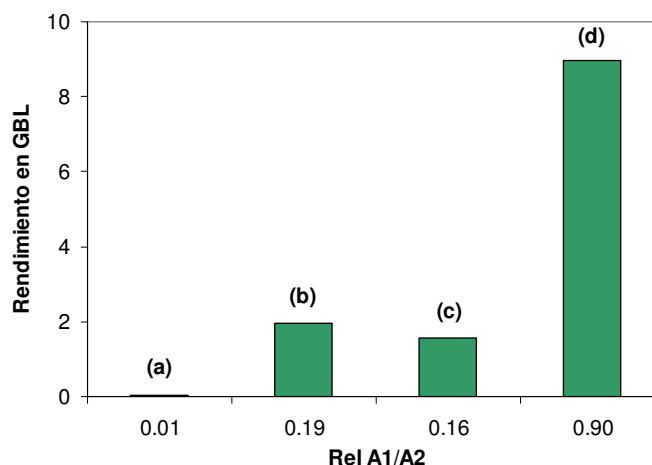


Figura IV. 15.- Relación entre el rendimiento en GBL y la relación de áreas A1/A2 de los picos de la señal del N₂ para los catalizadores: (a) Ni(2)/SiO₂-Al₂O₃, (b) Ni(4)/SiO₂-Al₂O₃, (c) Ni(8)/SiO₂-Al₂O₃, (d) Ni(10)/SiO₂-Al₂O₃

y el de la zona de alta temperatura (A2). Esta representación confirma que existe una buena correlación entre el rendimiento en GBL y la descomposición del NH₃ a baja temperatura medida por la formación de N₂.

En base a esta correlación, se propone que el NH₃ se encuentra adsorbido sobre los sitios metálicos responsables de la hidrogenólisis de AS a GBL. La concentración de dichos sitios en los catalizadores Ni/SiO₂-Al₂O₃ aumenta con la carga metálica. Este aumento de carga metálica de Ni lleva a la segregación de una fase de NiO, con baja interacción o interacción media con el soporte. La reducción en H₂ de este NiO, da como resultado la formación de una fase metálica de Ni⁰ con las propiedades hidrogenolíticas deseadas. Entonces, el DTP-NH₃ podría ser una técnica que permitiría caracterizar e identificar este tipo de sitios.

IV.6.- Resumen y conclusiones.

La impregnación de los distintos soportes y la calcinación posterior dio como resultado un conjunto de precursores óxidos con un contenido de Ni similar y cercano al

10%. Luego de la calcinación, la S_g y el V_p de cada muestra de precursor mantuvo aproximadamente los mismos valores que el soporte sin impregnar, indicando que los mismos conservaron sus propiedades texturales. Los resultados obtenidos por DRX confirmaron la formación de cristalitos de NiO en todos los soportes con excepción de la Al_2O_3 . El tamaño medio de estos cristalitos fue similar en todos los casos: aproximadamente 12 nm. En el caso de Ni/ Al_2O_3 , basándose en el perfil de RTP obtenido, se concluyó que el Ni^{2+} se encuentra formando una fase tipo aluminato de níquel en la superficie del soporte. La reducción del NiO resultó siempre en partículas de Ni metálico pobremente dispersas. Este fenómeno fue mas marcado sobre la $SiO_2-Al_2O_3$ donde, a pesar de que existe Ni^{2+} interaccionando fuertemente con el soporte, las partículas de Ni^0 tuvieron en promedio una dispersión en el orden del 1%. Sin embargo, luego de la reducción todos los catalizadores resultaron con capacidad para quimisorber H_2 . Esta fue máxima para el Ni/ Al_2O_3 ($634 \mu mol_{H_2} \cdot g_{Ni}^{-1}$) y mínima para el Ni/ $SiO_2-Al_2O_3$ ($52,4 \mu mol_{H_2} \cdot g_{Ni}^{-1}$).

Todos los catalizadores fueron probados en actividad catalítica y resultaron activos y estables en la hidrogenación de AM a AS, alcanzándose conversiones del 100% a las dos temperaturas estudiadas: 170 °C y 220 °C. Los catalizadores Ni/ Al_2O_3 y Ni/H- β fueron activos en la hidrogenólisis del AS hacia GBL y/o AP pero no mostraron un comportamiento estable. A 170 °C el Ni/ Al_2O_3 presentó alta selectividad inicial hacia GBL que disminuyó rápidamente, mientras que el Ni/H- β tuvo un comportamiento similar cuando la temperatura fue 220 °C. En ambos casos se propone que la desactivación se debe a que alguno, o varios, de los intermediarios de reacción (AS, AP) se adsorben fuertemente sobre los sitios hidrogenolíticos desactivándolos.

Por último el catalizador de Ni/ $SiO_2-Al_2O_3$ dio los mayores rendimientos y

selectividades hacia GBL, especialmente cuando la temperatura fue 220 °C. A esta temperatura el comportamiento no fue tan estable como Ni/SiO₂ pero una vez alcanzado el estado estacionario resultó el catalizador de mayor selectividad y rendimiento a GBL de toda la serie. Este catalizador está constituido por partículas de Ni metálico pobremente dispersas y por lo tanto de gran tamaño (en el orden de los 100 nm). Pareciera que este tipo de partículas, obtenidas usando SiO₂-Al₂O₃ como soporte, son las que resultan adecuadas para transformar el AS en GBL, a baja temperatura y presión atmosférica, sin producir una hidrogenólisis profunda de los mismos.

Mediante la caracterización de los catalizadores de Ni/SiO₂-Al₂O₃ con diferente contenido de Ni se encontró que cuando la carga de Ni fue mayor al 2%, se comienza a formar sobre la SiO₂-Al₂O₃ una fase de cristalitos de NiO de tamaños similares. Cuando se realizó la reducción de este NiO, a 500 °C en H₂ puro, se obtuvieron catalizadores con similar capacidad de quimisorción de H₂. Por RTP se determinó la presencia de dos fases de Ni de diferente reducibilidad. Al aumentar la carga de Ni disminuyó el grado de reducción del Ni total. De acuerdo a lo obtenido por XPS con el catalizador de Ni(10)/SiO₂-Al₂O₃ el porcentaje que no se reduce se corresponde a la formación de silicatos u orto-silicatos de Ni que se reducen a muy alta temperatura.

Se observó que el aumento del contenido de Ni hasta un 10%, produjo una mejora en el rendimiento y selectividad hacia GBL. Al superar este porcentaje de Ni, aumentó el rendimiento en AP y disminuyó el de GBL, es decir, disminuyó la selectividad a GBL. En otras palabras, estos resultados sugieren que se tiene una fase metálica con una superficie óptima para la hidrogenación de AM a AS y su posterior hidrogenólisis selectiva hacia GBL cuando la carga de níquel metálico es de aproximadamente 10%. Esta hipótesis parece confirmarse con los estudios hechos para

la descomposición de NH_3 sobre estos catalizadores. En base a los resultados obtenidos se pudo establecer una correlación entre la actividad hacia esta reacción y la mayor actividad hidrogenolítica del catalizador con 10% de Ni. Es decir, se logró una confirmación de que este catalizador presentaría una mayor concentración de sitios activos para la hidrogenólisis selectiva a GBL que los catalizadores de menor carga. Un dato interesante es que las características de estos sitios resultaron aparentemente adecuadas, tanto para la formación de GBL como para la descomposición de NH_3 . Esta evidencia indica la presencia, sobre la superficie de las partícula de Ni soportadas, de sitios hidrogenolíticos “preferentes” para la obtención de GBL, sin embargo, esto último debería ser confirmado por otras técnicas.

En base a estos resultados, se eligió la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte para preparar catalizadores bimetálicos de Ni, con una carga metálica total del 10%, con el objetivo de mejorar el rendimiento en GBL y la estabilidad del catalizador. Estos resultados son los que se presentan en el Capítulo V.

Referencias del capítulo IV.

-
- [1] María E. Sad, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral (2007).
- [2] J.H. de Boer, B.G. Linsen, T.J. Osinga, *J. Catal.* 4 (1965) 643.
- [3] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, *Proc. Acad. Sci. USSR* 55 (1947) 331.
- [4] Base de datos del sitio International Zeolite Association (www.iza-structure.org/databases).
- [5] J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier, C.B. de Gruyter, *proc. R. Soc. Lond. A* 420 (1988) 375-405.
- [6] J.B. Higgins, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. Rohrbaugh, *Zeolites* 8 (1988) 446-452.
- [7] M. Cerron-Alarcón, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 258 (2006) 221-230.
- [8] J.T. Richardson, T.S. Cale, *J. Catal.* 102 (1986) 419-432.
- [9] C. Hoang-Van, Y. Kachaya, S.J. Teichner, *Appl. Catal.* 46 (1989) 281-296.
- [10] S. Smeds, T. Salmi, L.P. Lindfors, O. Krause, *Appl. Catal. A: General* 144 (1996) 177-194.
- [11] G. Poncelet, M.A. Centeno, R. Molina, *Appl. Catal. A: General* 288 (2005) 2323-242.
- [12] J. Lif, M. Skoglundh, L. Löwendahl, *Appl. Catal. A: General* 228 (2002) 145-154
- [13] JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania 1991, Diffraction Data File No. 10-0425.
- [14] JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania 1991, Diffraction Data File No. 22-1189.
- [15] S.D. Robertson, B.D. McNicol, J.H. De Bass, S.C. Kloet, J.W. Jenkins, *J. Catal.* 37 (1975) 424.
- [16] R. Fréty, L. Tournayan, M. Primet, G. Bergeret, M. Guenin, J.B. Baumgartner, A. Borgna, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89(17) (1993) 3313-3318.
- [17] Z.X. Cheng, C. Louis, M. Che, *Z. Phys. D* 20 (1991) 445.
- [18] P. Castaño, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, J.M. Arandes, J. Bilbao, *Fuel* 86 (2007) 2262.
- [19] S.R. Kirumakki, B.G. Shpeizer, G.V. Sagar, K.V.R. Chary, A. Clearfield, *J. Catal.* 242 (2006) 319.

-
- [20] N. Kumar, P. Konova, A. Naydenov, T. Salmi, D.Y. Murzin, T. Heikillä, V.P. Lehto, *Catal. Today* 119 (2007) 342.
- [21] E.G.M. Kuijpers, M.W.C.M.A. Nieuwesteeg, G.J. Wermer, J.W. Geus, *J. Catal.* 112 (1988)
- [22] R. Brown, M. Cooper, D. Whan, *Appl. Catal.* 3 (1982) 177.
- [23] H. van't Blik, R. Prins, *J. Catal* 97 (1986) 188.
- [24] E. van Steen, G.S. Sewell, R.A. Makhote, C. Micklethwaite, H. Manstein, M. de Lange, C.T. O'Connor, *J. Catal.* 162 (1996) 220-229.
- [25] B. Sexton, A. Hughes, T. Turney, *J. Catal* 97 (1986) 390.
- [26] A. Fúnez, A. de Lucas, P. Sánchez, M.J. Ramos, J.L. Valverde, *Chem. Eng. J.* 136 (2008) 267–275.
- [27] P. Cañizares, A. de Lucas, F. Dorado, A. Durán, I. Asencio, *Appl. Catal. A: General* 169 (1998) 137-150.
- [28] C.M.N. Yoshioka, T. Garetto, D. Cardoso, *Catal. Today* 107–108 (2005) 693–698
- [29] S. Velu, K. Suzuki, M. Vijayaraj, S. Barman, C.S. Gapimath, *Appl. Catal. B: Environmental* 55 (2005) 287-289.
- [30] A. Franciosi, J.H. Weaver, F.A. Schmidt, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 546.
- [31] Base de datos del NIST en Internet, Libro Web de Química.
- [32] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, 2daEd. John Wiley (1974).
- [33] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison Wesley (1969).
- [34] J. Zhang, H. Xu, W. Li, *Appl. Catal. A: General* 296 (2005) 257.
- [35] A.S. Chellappa, C.M. Fischer, W.J. Thomson, *Appl. Catal A: General* 227 (2002) 231.
- [36] K. Tamaru, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 88.
- [37] D. Chrysostomou, J. Flowers. F. Zaera, *Surf. Sci.* 439 (1999) 34.
- [38] C. Klauber, M.D. Alvey, J.T. Yates Jr., *Surf. Sci.* 154 (1985) 139.
- [39] G. Djéga-Mariadassou, C.H. Shin, G. Bugli, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 141 (1999) 263.

CAPITULO V

Modificaciones del níquel.

V.1.- Introducción.

En los Capítulos III y IV se estableció que metal y que soporte, respectivamente, resultaron los más adecuados para lograr la hidrogenación/hidrogenólisis selectiva del AM hacia GBL. Así fue que, hasta aquí, el catalizador de Ni soportado sobre SiO₂-Al₂O₃ con una carga metálica de 10% fue el que presentó mayor rendimiento, selectividad y estabilidad hacia la formación de GBL.

En este capítulo se presentarán y discutirán los resultados obtenidos con catalizadores de Ni soportado sobre SiO₂-Al₂O₃ y modificados con el agregado de un segundo metal en diferentes proporciones. El níquel puede considerarse como el elemento central de una triada formada por Co-Ni-Cu, ordenados según su capacidad hidrogenolítica decreciente. En función de esta característica, se decidió estudiar cómo influye en el comportamiento catalítico del Ni la presencia de un segundo metal: Co, más hidrogenolítico que Ni, y Cu menos hidrogenolítico. El objetivo es verificar la factibilidad de modificar las propiedades hidrogenolíticas del Ni, mediante la adición de un segundo metal, de manera de obtener un mayor rendimiento y selectividad en GBL.

V.2.- Preparación de precursores bimetálicos sobre SiO₂-Al₂O₃.

Se prepararon catalizadores bimetálicos soportados sobre SiO₂-Al₂O₃ por el método de co-impregnación a humedad incipiente con diferentes relaciones Cu/Ni o Co/Ni, según el caso. Los precursores fueron preparados utilizando las cantidades de soporte y volúmenes de solución adecuados para lograr la relación metálica buscada, pero manteniendo siempre un contenido metálico total del 10% p/p.

La SiO₂-Al₂O₃ utilizada es la misma que la utilizada en el Capítulo IV, cuyas

propiedades más importantes son: $S_g = 467 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $V_p = 0,676 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y $D_p = 5,54 \text{ nm}$. Como el soporte utilizado fue siempre el mismo, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, para simplificar la escritura y lectura del trabajo no se identificará el mismo en los nombres de las muestras. Es decir, la nomenclatura usada en este capítulo hará referencia solamente a cuales metales conforman el precursor o catalizador y en qué relación o proporción se encuentran presentes (en todos los casos están soportados sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). En las Tablas V.1 y V.2 se describe con más detalle la nomenclatura utilizada en este capítulo.

V.2.1.– Preparación de precursores de Cu:Ni.

Las cantidades de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnada, los volúmenes de solución utilizados así como la concentración de Ni y Cu para lograr la relación metálica buscada en cada caso se presentan en la Tabla V.1. En cada caso se agregó gota a gota el volumen de solución acuosa (V_S) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ sobre la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ hasta obtener una pasta, la cual se dejó en reposo durante 2 horas y se secó en estufa a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas.

Tabla V.1.- Volúmenes y concentraciones utilizados en la preparación por co-impregnación a humedad incipiente de los precursores bimetalicos Cu:Ni soportados sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Precursor	$R_M^{(a)}$	$V_S^{(b)}$ (cm^3)	Cobre		Níquel	
			$C_S^{(b)}$ ($\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$C_M^{(c)}$ (%p/p)	$C_S^{(b)}$ ($\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$C_M^{(c)}$ (%p/p)
Cu:Ni-0,05	0,05	8	0,065	0,5	1,02	9,5
Cu:Ni-0,1	0,1	6,4	0,114	1,0	1,26	9,0
Cu:Ni-0,4	0,4	6,4	0,394	4,0	0,639	6,0
Cu:Ni-0,7	0,7	6,4	0,689	7,0	0,319	3,0
Cu:Ni.0,9	0,9	6,4	0,886	9,0	0,106	1,0
Cu-1	1	4,8	0,984	10	0	0

^(a) R_M : Relación metálica Cu/(Cu+Ni) (másica).

^(b) V_S : Volumen de solución de impregnación, C_S : Concentración de la solución de impregnación.

^(c) C_M : Carga metálica final en el precursor expresada en g metal/100 g muestra (%p/p).

El precursor hidratado obtenido se descompuso en una corriente de $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de aire a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. La temperatura final se alcanzó con una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

V.2.2.- Preparación de precursores Co:Ni.

Las cantidades de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnada, los volúmenes de solución utilizados así como la concentración de Ni y Co para lograr la relación metálica buscada en cada caso se presentan en la Tabla V.2. En cada caso se agregó gota a gota el volumen de solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ sobre la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ hasta obtener una pasta, la cual se dejó en reposo durante 2 horas y se secó en estufa a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. El precursor hidratado obtenido se descompuso en una corriente de $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de aire a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. La temperatura final se alcanzó con una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabla V.2.- Volúmenes y concentraciones utilizados en la preparación por co-impregnación a humedad incipiente de los precursores bimetálicos Co:Ni soportados sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Precursor	$R_M^{(a)}$	$V_S^{(b)}$ (cm^3)	Cobalto		Níquel	
			$C_S^{(b)}$ ($\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$C_M^{(c)}$ (%p/p)	$C_S^{(b)}$ ($\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$C_M^{(c)}$ (%p/p)
Co:Ni-0,05	0,05	8	0,05	0,5	1,02	9,5
Co:Ni-0,1	0,1	8	0,101	1,0	0,96	9,0
Co:Ni-0,5	0,5	8	0,573	5,0	0,54	5,0
Co:Ni-0,9	0,9	8	0,945	9,0	0,120	1,0
Co-1	1	8	1,061	10	0	0

^(a) R_M : Relación metálica Co/(Co+Ni) (másica).

^(b) V_S : Volumen de solución de impregnación, C_S : Concentración de la solución de impregnación.

^(c) C_M : Carga metálica final en el precursor, expresada en g metal/100 g muestra (%p/p).

V.3.- Caracterización fisicoquímica de los precursores preparados.

V.3.1.- Propiedades texturales.

En la Tabla V.3 se presentan la superficie específica (S_g), el volumen de poro (V_p) y el diámetro medio de poro (D_p) de algunos de los precursores preparados y calcinados. Como muestras representativas del conjunto se eligieron aquellas que mostraron mayores variaciones en los valores de S_g y V_p . En general se observó una disminución de la S_g y el V_p respecto del soporte, luego de la impregnación y calcinación, más importante en el caso de los precursores bimetalicos que para los monometalicos. Para el D_p se observó una variación porcentual menor.

Una posibilidad para explicar los resultados resumidos en Tabla V.3 es que, durante la etapa de calcinación del precursor impregnado, se formen partículas de los óxidos correspondientes que obstruyen algunos poros, disminuyendo la S_g y V_p . Esta obstrucción parece ser más importante en el caso de los precursores óxidos bimetalicos

Tabla V.3.- Propiedades texturales de los precursores bimetalicos preparados.

Precursor	$R_M^{(a)}$	$S_g^{(b)}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_p^{(b)}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$D_p^{(b)}$ (nm)
Ni-1	0	433	0,655	5,66
Cu-1	1	406	0,581	5,76
Cu:Ni-0,9	0,1	379	0,507	5,90
Cu:Ni-0,7	0,7	377	0,502	5,32
Co-1	1	425	0,634	5,59
Co:Ni-0,4	0,4	393	0,523	5,31
Co:Ni-0,9	0,9	372	0,534	5,74

^(a) R_M : Relación metálica M/(M+Ni), M: Cu o Co (máscica).

^(b) S_g : superficie específica, V_p : volumen de poro, D_p : diámetro medio de poro. Determinados por fisiorción de N_2 a -196 °C mediante el método BET y el método BJH.

que con los monometálicos. Además, de acuerdo con los valores de Dp obtenidos esta obstrucción de poros no sería selectiva. Es decir, las partículas se forman tapando tanto poros grandes como poros chicos de manera no selectiva. Otra posibilidad es que ocurra un colapsamiento de la estructura porosa del soporte, lo que produciría una disminución del Vp y, como consecuencia, una caída de la Sg . Este colapsamiento podría ocurrir como consecuencia del ataque al soporte por parte de las soluciones ácidas, es decir de los nitratos metálicos, utilizadas en la etapa de impregnación.

V.3.2.- Precursores de Cu:Ni/SiO₂-Al₂O₃.

V.3.2.1.- Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas.

En la Figura V.1 se presentan los DRX de los precursores Cu:Ni luego de la calcinación a 500 °C en aire. Los difractogramas (a) y (g) corresponden a los DRX de los precursores monometálicos Cu-1 y Ni-1, respectivamente, y los difractogramas (b)-(f) a los precursores bimetalicos de diferente relación Cu:Ni.

En el caso de la muestra Cu-1, se pueden observar en el difractograma (a) los picos de difracción detectados y en la Tabla V.4 se presentan los ángulos de difracción (2θ) correspondientes. La comparación de estos valores con los informados en las tarjetas de la JCPDS [1] permite afirmar que para la muestra Cu-1 los picos observados corresponden a los de una fase de CuO cristalina con estructura tipo tenorita. Esta fase es de tipo monoclinico y resultó igual a la detectada en el catalizador Cu(10)/SiO₂ presentado en la página 94 del Capítulo III. No se observó en el difractograma la presencia de ninguna otra fase cristalina distinta, como podría ser la formación de aluminato de conre (JCPDS tarjeta n° 2-1414). El difractograma (g) de Figura V.1 corresponde al precursor Ni-1 que fue presentado en la página 165 del Capítulo IV. Los

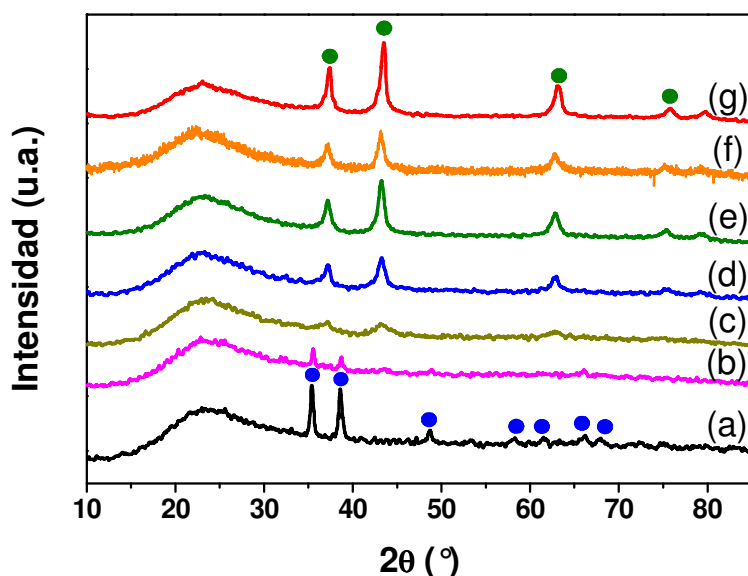


Figura V.1.- Difractogramas de rayos X de los precursores Cu:Ni calcinados en aire a 500 °C. (a) Cu-1; (b) Cu:Ni-0,9; (c) Cu:Ni-0,7; (d) Cu:Ni-0,4; (e) Cu:Ni-0,1; (f) Cu:Ni-0,05; (g) Ni-1. Fases detectadas: ● NiO - ● CuO

picos de difracción correspondieron en su totalidad a la formación de una fase de NiO cristalino [2] y no se detectó la presencia de ninguna especie cristalina diferente. El difractograma (b) de la Figura V.1 corresponde al precursor Cu:Ni-0,9 y sólo se detectaron los dos picos de difracción más importantes de la fase tenorita. Sin embargo, la intensidad de estos picos resultó notoriamente menor que para la muestra Cu-1. Este resultado es muy sorprendente, teniendo en cuenta que no existe una diferencia tan importante en la carga de cobre de ambas muestras. Siguiendo la tendencia anterior, para el precursor Cu:Ni-0,7, difractograma (c), no se observó ningún pico de difracción asignable a CuO y se comenzó a detectar la formación de una nueva fase policristalina, con picos alrededor de 37° y 44°, aunque de intensidad muy baja. Los difractogramas (d)-(f) corresponden a los precursores Cu:Ni-0,4, Cu:Ni-0,1 y Cu:Ni-0,05 respectivamente. Las líneas de difracción detectadas, de intensidad creciente con el contenido de Ni, salvo para la muestra Cu:Ni-0,05, coinciden bien con los de una fase

Tabla V.4.- Líneas de difracción detectadas para el precursor Cu(10)/SiO₂-Al₂O₃ calcinado y para el CuO (JCPDS tarjeta n° 5-0661).

Precursor Cu(10)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃			Fase cristalina CuO (JCPDS 5-0661)		
$2\theta^{(a)}$ (°)	$d_{calc}^{(b)}$ (nm)	$I_{calc}^{(c)}$ (%)	$d_{JCPDS}^{(d)}$ (nm)	$I_{JCPDS}^{(e)}$ (%)	Plano (hkl)
35,50	0,2526	100	0,2523	100	111
38,69	0,2325	90	0,2323	96	111
48,82	0,1864	24	0,1866	25	202
61,51	0,1506	23	0,1505	21	113
65,08	0,1432	21	0,1418	12	022

^(a) 2θ : ángulo de difracción detectado en el DRX; ^(b) d_{calc} : distancia interplanar calculada.

^(c) I_{calc} : intensidad relativa calculada; ^(d) d_{JCPDS} : distancia interplanar según tarjeta de la JCPDS.

^(e) I_{JCPDS} : intensidad relativa según tarjeta de la JCPDS.

cristalina de NiO (JCPDS tarjeta n° 22-1189), similar a lo observado con Ni-1.

Teniendo en cuenta que todas las muestras tienen 10% de metal total y que algunas de las muestras bimetalicas tienen una concentración mayor al 2% de ambos metales, las posibles interpretaciones de los difractogramas obtenidos para dichas muestras podrían ser las siguientes: 1) los cristallitos formados tienen un dominio cristalino no detectable por DRX; 2) formación de una mezcla o solución amorfa de óxidos de níquel y cobre; 3) formación de una fase de un óxido mixto de cobre y níquel. Para analizar con más detalle este aspecto, en la Figura V.2-(a) y (b) se presentan las zonas de ángulos de difracción donde se encuentran los picos más importantes detectados para cada muestra.

La Figura V.2-(a) corresponde a los difractogramas de los precursores Cu-1, Cu:Ni-0,9 y Cu:Ni-0,7. Se puede apreciar claramente como al estar presente el Ni en bajas cantidades los picos de la fase tenorita disminuyen notablemente su intensidad. En el precursor Cu:Ni-0,9, difractograma (a2), esta disminución en la intensidad de los

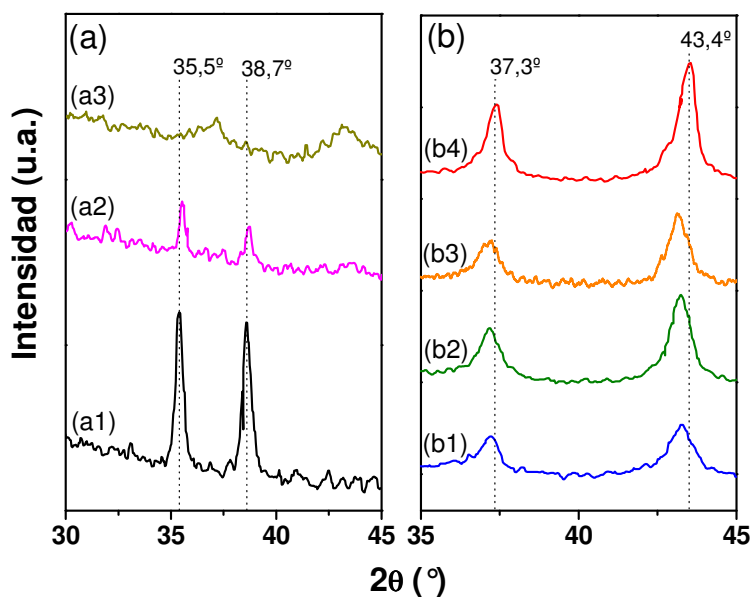


Figura V.2.- Picos de difracción más importantes de los precursores Cu:Ni. (a1) Cu-1; (a2) Cu:Ni-0,9; (a3) Cu:Ni-0,7. (b1) Cu:Ni-0,4; (b2) Cu:Ni-0,1; (b3) Cu:Ni-0,05; (b4) Ni-1.

picos es importante y para Cu:Ni-0,7, difractograma (a3), directamente no se detectó la presencia de CuO cristalino. En este último caso los picos detectados son de muy baja intensidad y podrían corresponder a la formación incipiente de NiO. La baja intensidad de estos picos está en acuerdo con el bajo porcentaje de Ni (3%) de esta muestra. En el precursor Cu:Ni-0,9 la concentración de Ni es muy baja (1%) por lo que es razonable no haber observado la formación de NiO. Estos resultados coinciden con lo observado para el precursor Ni(2)/SiO₂-Al₂O₃. Con esta última muestra se verificó que para un porcentaje de Ni menor al 2% no se logra detectar por DRX la formación de una fase cristalina de NiO. Además, los resultados de RTP muestran que en el precursor óxido Ni(2)/SiO₂-Al₂O₃, los iones Ni²⁺ se encuentran interaccionando fuertemente con el soporte, probablemente formando una fase tipo aluminato de níquel superficial (página 191 del Capítulo IV, Figura IV.9). Sin embargo, esto no explica que ocurre con el cobre, el cual se encuentra en porcentajes que van del 7% al 9% en los precursores Cu:Ni-0,7 y Cu:Ni-0,9.

Según Reddy y colaboradores [3-4], en aquellos casos en que se produce la segregación de fases puras cristalinas de CuO y NiO se observan las líneas de difracción de cada fase independientemente. En ninguno de los precursores óxidos bimetalicos Cu:Ni-0,9 y Cu:Ni-0,7, se detectó la presencia simultánea de los dos óxidos como fases cristalinas segregadas. Considerando la relativa alta carga metálica total (10%) podría suponerse que, en estos precursores óxidos bimetalicos, ocurre la formación de algún óxido mixto de Cu-Ni de fórmula general $Cu_xNi_{1-x}O$, donde $0 < x < 1$. De acuerdo a los difractogramas obtenidos, este óxido mixto, de estar presente, sería amorfo o los dominios cristalinos de los cristalitos serían muy pequeños como para ser detectados por DRX. Podría ser también que se tengan partículas de CuO que no fueron detectadas porque sean predominantemente amorfas o formadas por cristalitos de dimensiones menores a 5 nm. Lo cierto es que estos resultados indican que la presencia de Ni, en baja proporción (menor o igual al 3%), provoca una disminución importante en la formación de cristalitos grandes de CuO de estructura tipo tenorita. Este fenómeno ya ha sido observado en otros trabajos, como por ejemplo el de Vela y colaboradores [5], en el que la presencia de Ni disminuyó la cristalinidad del CuO.

Cuando se incrementa el contenido de Ni por encima del 3%, la intensidad de los picos atribuidos a la formación de NiO policristalino aumenta. En la Figura V.2-(b) se presentan las líneas de difracción correspondientes a los precursores: Cu:Ni-0,4, Cu:Ni-0,1, Cu:Ni-0,05 y Ni-1. Se determinó que para estas muestras todas las señales se corresponden aceptablemente bien con las líneas de difracción del NiO cristalino (JCPDS tarjeta n° 22-1189) y que las mismas crecen en intensidad con el incremento de la cantidad de Ni. Es decir, el aumento en la cantidad relativa de Ni en el precursor conduce a un incremento de la cantidad de cristalitos de NiO. Para las muestras Cu:Ni-

0,1 y Cu:Ni-0,05 es razonable no detectar la formación de una fase cristalina de Cu, ya que la concentración de este metal es muy baja para ser detectada. Sin embargo, es llamativo que en el precursor Cu:Ni-0,4, cuyo contenido de Cu es 4%, no se detectó la formación de una fase cristalina de CuO. Es decir, el Cu presente en esta muestra estaría formando una fase amorfa o un óxido mixto de cobre y níquel. Según Lázaro y colaboradores [6], cuando se forma una fase de óxido mixto de fórmula general $Ni_{1-x}Cu_xO$, en la que los iones Cu^{2+} reemplazan parcialmente al Ni^{2+} , la estructura del mismo no sufre mayores cambios. Entonces podría ser que el Cu reemplace parcialmente al Ni en la estructura del óxido y por eso no se observe la presencia de CuO por DRX.

Como evidencia de esta última posibilidad, se comparan en la Tabla V.5 las líneas de difracción detectadas para la muestra bimetalica Cu:Ni-0,1, con las tarjetas de NiO (JCPDS n° 22-1189) y de $Cu_{0,2}Ni_{0,8}O$ (JCPDS n° 25-1049). De esta comparación surge claramente que no hay grandes diferencias entre las distancias interplanares (d) informadas en el difractograma de NiO y en el del óxido mixto $Cu_{0,2}Ni_{0,8}O$. Por lo tanto, también existe un buen acuerdo entre el difractograma de la muestra Cu:Ni-0,1 y el del óxido mixto $Cu_{0,2}Ni_{0,8}O$. Es importante notar además que los picos de las muestras bimetalicas Cu:Ni-0,05; Cu:Ni-0,1 y Cu:Ni-0,4 presentan un corrimiento hacia menores valores de 2θ respecto de la muestra monometalica Ni-1, Figura V.2-(b). Esto resulta en mayores valores para las distancias interplanares del precursor Cu:Ni-0,1 que, finalmente dan un mejor acuerdo entre el difractograma de esta muestra y las líneas de difracción del óxido mixto de cobre y níquel (Tabla V.5). Para los precursores Cu:Ni-0,05 y Cu:Ni-0,4 se obtienen conclusiones similares.

Tabla V.5.- Líneas de difracción detectadas para el precursor óxido Cu:Ni-0,1, para el NiO (JCPDS tarjeta n° 22-1189) y para el Cu_{0,2}Ni_{0,8}O (JCPDS tarjeta n° 25-1049).

Cu:Ni-0,1			NiO (JCPDS 22-1189)		Cu _{0,2} Ni _{0,8} O (JCPDS 25-1049)	
2θ (°)	d_{calc} (nm)	I_{calc} (%)	d_{JCPDS} (nm)	I_{JCPDS} (%)	d_{JCPDS} (nm)	I_{JCPDS} (%)
37,19	0,2415	59	0,2412	60	0,2416	70
43,19	0,2093	100	0,2088	100	0,2093	100
62,83	0,1479	49	0,1477	35	0,1479	45
75,39	0,1260	29	0,1259	12	0,1262	16
-	-	-	0,1206	16	0,1208	12

^(a) 2θ : ángulo de difracción detectado en el DRX; ^(b) d_{calc} : distancia interplanar calculada.

^(c) I_{calc} : intensidad relativa calculada; ^(d) d_{JCPDS} : distancia interplanar según tarjeta de la JCPDS.

^(e) I_{JCPDS} : intensidad relativa según tarjeta de la JCPDS.

Resumiendo, para los precursores monometálicos Cu-1 y Ni-1 se verificó la formación de cristalitos del óxido del metal respectivo que corresponden a las mismas especies ya asignadas en los catalizadores Cu/SiO₂ y Ni/SiO₂, esto es CuO u NiO respectivamente. Cuando el precursor bimetalico tiene una baja proporción de Ni (menor al 3%) se verificó una disminución importante en la formación de cristalitos de la fase tenorita de CuO. Esto es más evidente en la muestra Cu:Ni-0,7, en la que las fases presentes son amorfas o tienen cristalitos muy pequeños, ya que el DRX resultó similar al de la SiO₂-Al₂O₃ (Figura V.1). Cuando la cantidad de Ni fue mayor se verificó la formación de una fase cristalina que puede atribuirse a la formación de NiO y/o de óxido mixto de cobre y níquel. El incremento en el contenido de Ni redundó en el aumento de la cantidad de cristalitos de estas fases. En ninguno de los precursores bimetalicos Cu-Ni se verificó claramente la presencia simultánea de fases cristalinas de óxidos segregados. De estar presentes algunas de estas fases serían amorfas o los tamaños de cristalitos serían inferiores a los 5 nm.

V.3.2.2.- Reducción a temperatura programada.

En la Figura V.3 se presentan los perfiles de RTP de los precursores bimetálicos de Cu-Ni luego de la calcinación en aire a 500 °C. El gráfico (a) corresponde al grupo de muestras: Cu-1, Cu:Ni-0,9, Cu:Ni-0,7 y Cu:Ni-0,4 y el gráfico (b) al grupo: Cu:Ni-0,1, Cu:Ni-0,05 y Ni-1.

El perfil (a1) de la Figura.V.3-(a) correspondiente al precursor Cu-1, presenta un único pico de consumo de H₂ con el máximo a 250 °C. Este valor resultó similar al obtenido con el catalizador de Cu/SiO₂: 230 °C (página 99 del Capítulo III, Figura III.2). En aquel caso el consumo de H₂ fue asignado a la reducción de CuO soportado sobre la SiO₂, ya que la reducción del CuO soportado se produce a temperaturas superiores a 200 °C [7]. Por DRX se estableció que en la muestra Cu-1 la única fase de Cu detectada fue CuO cristalino. Entonces se puede asignar el consumo de H₂ observado a la reducción de CuO soportado sobre SiO₂-Al₂O₃. El corrimiento del máximo de consumo a temperaturas mayores a 200 °C se puede atribuir a la reducción de partículas de CuO interaccionando con el soporte. El pico de reducción resultó simétrico y relativamente ancho lo cual indicaría una distribución heterogénea de tamaño de partícula [8].

En la muestra Cu:Ni-0,9, perfil (a2), la forma del pico no resultó sustancialmente diferente respecto al perfil de Cu-1 y el consumo de H₂ comenzó aproximadamente a la misma temperatura. Sin embargo, el máximo se verificó a una temperatura 30 °C mayor que para Cu-1. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por DRX, este corrimiento podría explicarse por la reducción de cristalitas pequeños de CuO o de iones Cu²⁺ que se encuentran interaccionando más fuertemente con la superficie del soporte que los cristalitas grandes de CuO presentes en el precursor Cu-1.

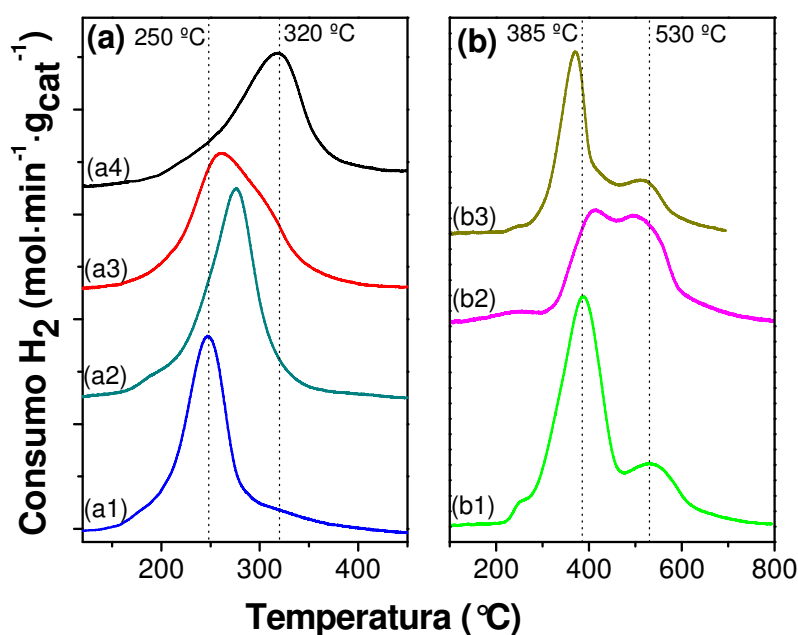


Figura V.3.- Perfiles de RTP de los precursores bimetalicos Cu:Ni calcinados. (a1) Cu-1 (a2) Cu:Ni-0,9; (a3) Cu:Ni-0,7; (a4) Cu:Ni-0,4. (b1) Ni-1; (b2) Cu:Ni-0,05; (b3) Cu:Ni-0,1.

Otra posibilidad es la reducción de partículas amorfas grandes de CuO, no visibles por DRX, que podrían estar presentes en el precursor óxido Cu:Ni-0,9, junto con las fases de cobre anteriores.

En los precursores Cu:Ni-0,7 y Cu:Ni-0,4, perfiles (a3) y (a4) respectivamente, también se observó un solo pico de consumo de H₂, sin embargo la forma del pico resultó más asimétrica y más ancho que en Cu-1 y Cu:Ni-0,9. En el caso de Cu:Ni-0,7 el máximo de consumo se verificó a 280 °C con un hombro marcado alrededor de 320 °C. En el precursor Cu:Ni-0,4 el pico resultó más simétrico y el máximo de consumo de H₂ fue a 320 °C. En ambas muestras no se detectó por DRX la presencia de CuO policristalino, únicamente se observaron picos de difracción que pueden ser asignados a NiO y/o a un óxido mixto de cobre y níquel, ambos policristalinos. Entonces puede suponerse que el consumo de H₂ corresponde inicialmente a la reducción de una fase de CuO amorfa o constituida por cristalitas muy pequeños, y posteriormente a la reducción

de NiO y/o de un óxido mixto de cobre y níquel [7,9]. En el caso de tratarse de NiO, las partículas serían muy pequeñas ya que la temperatura a que se reducen resulta mucho menor que la correspondiente al NiO soportado en SiO₂-Al₂O₃ (400 °C). Otra explicación podría ser que el CuO o el óxido mixto, que se reducen primero, podrían catalizar la reducción del NiO, disminuyendo así la temperatura a que se reduce este último.

En ninguno de estos precursores bimetálicos se observó consumo de H₂ a temperaturas superiores a 500 °C, que suele asignarse a la reducción del Ni que interacciona fuertemente con el soporte. Es decir, para la serie de precursores bimetálicos Cu:Ni-0,9; Cu:Ni0,7 y Cu:Ni-0,4 se verificó un único pico de consumo asimétrico y ancho que correspondería a la reducción de: 1) CuO, formando una fase amorfa o constituida por cristalitas pequeños; 2) un óxido mixto de Cu y Ni mayormente amorfo o de tamaño de cristalito muy pequeño, 3) NiO soportado de tamaño de partícula pequeño. Además, el máximo de consumo de H₂ en estos precursores se verificó a mayores temperaturas al ir aumentando la proporción de Ni del mismo. Sin embargo, esta temperatura siempre fue menor que la del NiO soportado en SiO₂-Al₂O₃ cuando la carga metálica es de 10% (400 °C). Se puede decir, entonces, que la presencia de Cu en la mezcla cataliza la reducción del NiO presente. Sería de esperar por lo tanto que la reducción de estos precursores resulte en la formación de un compuesto intermetálico de Cu⁰ y Ni⁰.

Las curvas (b1)-(b3) de la Figura V.3 corresponden a los perfiles de reducción de los precursores Ni-1, Cu:Ni-0,05 y Cu:Ni-0,1 respectivamente. El perfil (b1) del precursor Ni-1 fue presentado en la página 168 del Capítulo IV (Figura IV.3). En el mismo tenemos un primer pico con el máximo de consumo a 385 °C que corresponde a

la reducción de partículas grandes de NiO soportado que se reducen completamente a Ni⁰. Luego se verifica un segundo consumo de H₂ a mayor temperatura, con un máximo a 530 °C, que corresponde a la reducción de Ni²⁺ que se encuentra interaccionando fuertemente con el soporte. Vale recordar que para la temperatura máxima alcanzada en los RTP (800 °C) una fracción del Ni que interacciona con el soporte queda sin reducir. En el caso del precursor Cu:Ni-0,1, perfil (b3), aparecen dos picos de consumo de H₂ cuyos máximos están a 370 °C y a 530 °C, similares a los observados con el precursor Ni-1. A diferencia de este último, el primer pico de consumo de H₂, de mayor intensidad, está 20 °C por debajo del correspondiente a Ni-1, mientras que el segundo consumo se dio a una temperatura prácticamente idéntica a la del Ni-1. Considerando lo observado por DRX, el pico de mayor consumo se puede asignar a la reducción de NiO y un óxido mixto de cobre y níquel soportados. El consumo a mayor temperatura se puede atribuir, igual que en Ni-1, a la reducción de especies de Ni que interaccionan fuertemente con el soporte [10]. Resumiendo, en cuanto a la reducibilidad, las especies presentes en el precursor Cu:Ni-0,1 resultaron similares a las presentes en Ni-1 salvo por la probable formación de un óxido mixto de cobre y níquel.

El perfil de consumo del precursor Cu:Ni-0,05, curva (b2), se aparta notablemente de la tendencia anterior. Se observaron dos picos de consumo de H₂ de intensidad similar y los máximos de los mismos se dieron a 415 °C, el primero, y a 515°C el segundo. Esto indica que el primer consumo, asignado anteriormente a la reducción de NiO, se verificó a una temperatura algo mayor que en los casos anteriores y el segundo a una temperatura menor que en Ni-1 y Cu:Ni-0,9. Por otra parte, comparado con los perfiles de Cu:Ni-0,1 y Ni-1, se observó para Cu:Ni-0,05 un aumento de la intensidad del pico de consumo de H₂ a mayor temperatura, en

detrimento del pico de consumo a menor temperatura. Es decir, el agregado de pequeñas cantidades de cobre (1% o menos) parece promover la interacción del níquel con la superficie de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, aumentando así la concentración superficial de Ni^{2+} interaccionando fuertemente con el soporte para dar aluminatos de níquel superficiales.

Es importante notar que se observó una dependencia de la temperatura del máximo de consumo de H_2 (T_m) para el pico de baja temperatura, en función de la composición de la muestra. Este comportamiento de la temperatura a la que se produce el máximo de consumo de H_2 se verificó para todo el conjunto de muestras bimetalicas de Cu:Ni preparados, salvo la muestra Cu:Ni-0,05. Los valores de T_m para cada precursor se presentan en la Tabla V.6 y la relación entre T_m y la composición de las muestras se representa en la Figura V.4. Al aumentar la cantidad de Cu presente en el precursor (mayor R_M) el valor de T_m se corre hacia menores temperaturas. Esta tendencia, presentada en Figura V.4, parece estar de acuerdo con: 1) el aumento de la reducibilidad del NiO por efecto catalítico del Cu^0 formado por reducción de Cu^{2+} , y

Tabla V.6.- Temperatura del máximo del pico de consumo de H_2 de baja temperatura (T_m) en el RTP para la serie Cu:Ni.

Precursor	$R_M^{(a)}$	T_m (°C)
Cu-1	1	247
Cu:Ni-0,9	0,893	277
Cu:Ni-0,7	0,683	260
Cu:Ni-0,4	0,381	318
Cu:Ni-0,1	0,093	370
Cu:Ni-0,05	0,046	415
Ni-1	0	388

^(a) R_M : Relación metálica másica Cu/(Cu+Ni).

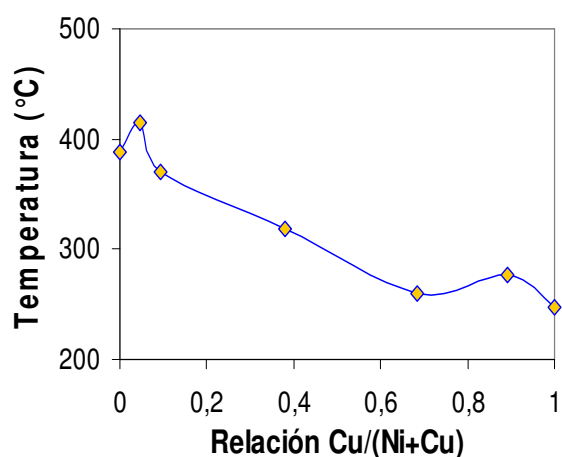


Figura V.4.- Variación de la temperatura del máximo de consumo de H_2 del RTP (T_m) con la relación metálica másica Cu/(Cu+Ni)

que es función de la carga de cobre; 2) la formación de una fase de óxido mixto de cobre y níquel, que se reduce a una temperatura intermedia entre el CuO y el NiO; 3) el agregado de pequeñas cantidades de cobre al sistema Ni/SiO₂-Al₂O₃ (muestra Cu:Ni-0,05) parece producir cambios que no siguen la tendencia general con la carga de cobre.

V.3.2.3.- Espectroscopía XPS.

Muestras seleccionadas de los precursores bimetalícos Cu:Ni, previamente reducidos, se caracterizaron por espectroscopía XPS empleando las condiciones descritas en la página 74 del Capítulo II.

Las energías de enlace utilizadas como referencia fueron obtenidas al consultar diferentes fuentes bibliográficas [11-17]. De acuerdo a esto, la línea 2p_{3/2} para el Cu⁰ se encuentra a una energía de enlace de 932,5 eV y la separación del doblete 2p_{3/2}-2p_{1/2} (DS-2p) es de 19,8 eV. Para Ni⁰ el nivel 2p_{3/2} le corresponde una señal a 852,7 eV y la separación entre los niveles 2p_{3/2} y 2p_{1/2} (DS-2p) es de 17,1 eV. De acuerdo a los distintos estados de oxidación y los diferentes entornos químicos más probables, se utilizaron las siguientes energías de enlace para realizar las asignaciones: la energía de enlace para el Cu²⁺ en CuO es de 933,8 eV y para Cu²⁺ en CuAl₂O₄ es 935,0 eV [12,13,14]. Para el Ni²⁺ en NiO es de 855,0 eV, 856 eV para Ni²⁺ en NiAl₂O₄ o en NiSiO₃ y 862 eV para el “shake-up” o satélite del Ni²⁺ [15,16,17]. Los espectros obtenidos se ajustaron considerando este conjunto de señales para realizar una discusión respecto a los posibles estados en que se encuentran los metales en la superficie de las muestras analizadas. Los ajustes de los espectros obtenidos para cada catalizador se realizaron utilizando una combinación de funciones Lorentzianas y Gaussianas, luego de la sustracción de la línea de base, mediante el software Casa-XPS. Los ajustes

realizados, que resultaron aceptables, y los espectros originales obtenidos se presentan en la Figura V.5 (a) y (b).

Los espectros de las muestras Cu-1, Cu:Ni-0,1 Cu:Ni-0,4 y Cu:Ni-0,9 en la zona de energías de enlace (E.E.) del nivel 2p del Cu (925-960 eV), se presentan en la Figura V.5-(a). El espectro de la muestra Cu-1, curva (a1), presenta la señal principal a 932,5 eV que coincide con el valor asignado al nivel $2p_{3/2}$ del Cu^0 , y a 952,4 eV se registró la señal correspondiente al nivel $2p_{1/2}$. Para las muestras Cu:Ni-0,9 y Cu:Ni-0,4, curvas (a2) y (a3), la señal correspondiente al nivel $2p_{3/2}$ se observó prácticamente al mismo valor que en Cu-1: 932,6 eV para el primero y 932,5 eV para el segundo, ambos con la misma separación $\text{DS-2p} = 20,0$ eV. Por último, los picos para la muestra Cu:Ni-0,1 fueron de mucha menor intensidad, curva (a4) ampliada 4X, pero aún se observan señales a energías similares (932,3 eV) indicando en esta muestra la presencia de Cu^0 . Los espectros resultaron similares en cuanto a su forma, es decir, en todos se aprecian

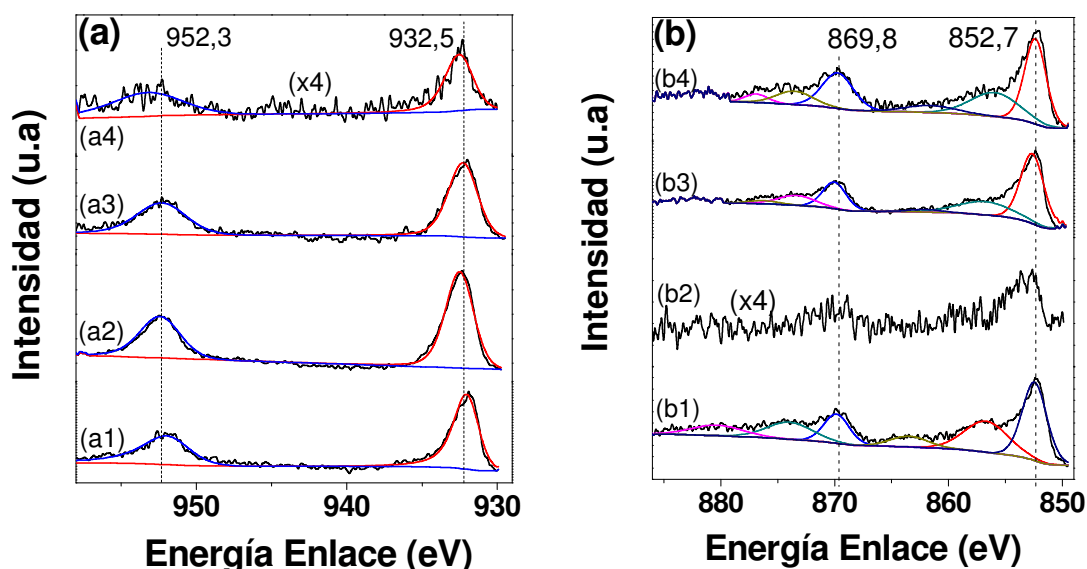


Figura V. 5.- Espectros de XPS de las muestras bimetalicas de Cu-Ni, reducidas en H_2 a 500 °C (“*exsitu*”) y decapadas con cañón de Ar (“*in-situ*”). (a) Zona de EE del Cu_{2p} . (b) Zona de EE del Ni_{2p} . (a1) Cu-1; (a2) Cu:Ni-0,9; (a3) Cu:Ni-0,4; (a4) Cu:Ni-0,1 (4X). (b1) Ni-1; (b2) Cu:Ni-0,9 (4X); (b3) Cu:Ni-0,4; (b4) Cu:Ni-0,1.

claramente las dos señales del nivel 2p del Cu y en ninguno de ellos se detectó señal asignable a Cu con estado de oxidación diferente de cero. En síntesis, en ninguna de las muestras analizadas se observó un corrimiento significativo de los valores de E.E. respecto del valor normalmente asignado al cobre metálico.

Los espectros de las muestras Ni-1, Cu:Ni-0,1 Cu:Ni-0,4 y Cu:Ni-0,9 correspondientes a la zona de energías enlace del nivel 2p del Ni (850-885 eV) se presentan en la Figura V.5-(b). La muestra Ni-1, curva (b1), presentó mayormente Ni⁰ (852,4 eV) y Ni²⁺ (856,6 eV), este último muy posiblemente formando un compuesto tipo orto-silicato de Ni, que no alcanzó a reducirse durante el pretratamiento. Esto es coincidente con el porcentaje de reducción observado por RTP, que mostró que parte del Ni²⁺ interactúa fuertemente con el soporte y queda sin reducir.

La muestra Cu:Ni-0,9 presentó un espectro en la zona del Ni_{2p}, curva (b2) ampliada 4X, de muy baja intensidad para realizar una deconvolución adecuada. Esto se debe a que la concentración de Ni en esta muestra es muy baja. De todas maneras se alcanza a percibir en el espectro una señal alrededor de los 852,7 eV correspondiente a la presencia de Ni⁰.

En el espectro de la muestra Cu:Ni-0,1, curva (b4), se ven señales a 852,4 eV asignada a Ni⁰ y a 856,6 eV asignada a Ni²⁺, esta última señal fue de menor intensidad que en Ni-1. El espectro de la muestra Cu:Ni-0,4, curva (b3), resultó similar al de la muestra Cu:Ni-0,1 y también se observaron las señales del Ni⁰ a 852,3 eV y de Ni²⁺ a 856,8 eV con niveles de intensidad similares. Aunque en ambas muestras sigue presente algo de Ni²⁺ la intensidad de la señal correspondiente disminuyó, especialmente al compararla con la muestra Ni-1. Incluso el “*shake-up*” de electrones a 862 eV para estas dos muestras prácticamente desaparece. Esto muestra que la incorporación de Cu en

baja concentración favorece la reducción del Ni^{2+} y/o inhibe la interacción de este último con el soporte, es decir, disminuye la formación de silicatos de Ni. En ambos casos, la explicación podría ser la formación de un óxido mixto de cobre y níquel, en acuerdo con los resultados obtenidos por DRX y RTP.

Finalmente, se verificó que la relación atómica Cu/(Ni+Cu) superficial (R_{XPS}), calculada a partir de los datos de XPS, resultó aproximadamente igual a la correspondiente en el “*bulk*” (R_B), indicando que no existe un enriquecimiento superficial en Cu o Ni en las muestras bimetálicas Cu:Ni (Tabla V.7).

Tabla V.7.- Relaciones metálicas atómicas Cu/(Cu+Ni) de las muestras en el “*bulk*” y superficial determinada por XPS.

Muestra	R_B	R_{XPS}
Cu:Ni-0,9	0,89	0,84
Cu:Ni-0,4	0,38	0,40
Cu:Ni-0,1	0,093	0,08

R_B : Relación metálica atómica Cu/(Cu+Ni) en el “*bulk*”. R_{XPS} : Relación metálica atómica Cu/(Cu+Ni) determinada por XPS (superficial).

Resumiendo, en ninguna de las muestras analizadas por XPS se observó un corrimiento importante en las E.E. del níquel y cobre metálicos, independientemente de la composición. Los resultados obtenidos en la caracterización por DRX y RTP muestran la formación de un óxido mixto de cobre y níquel, el cual por reducción favorecería la formación de una fase bimetálica en la que ambos elementos estarían interaccionando. Según la escala de Pauling, las electronegatividades de cobre y níquel son muy similares, por lo que sería esperable que no existan modificaciones significativas de las densidades electrónicas, aunque se encuentren interaccionando íntimamente. Por lo tanto, tampoco sería esperable detectar una diferencia significativa

en las E.E. entre las señales de las muestras monometálicas y las bimetalicas debido a esta interacción.

Las relaciones Cu/(Cu+Ni) resultaron del mismo orden en la superficie metálica que en el “*bulk*” del catalizador. Sin embargo, se determinó que la concentración superficial de Ni²⁺ disminuyó con el aumento en el contenido de Cu, lo cuál podría ser atribuido a la formación preferencial del óxido mixto de cobre y níquel frente a la de silicatos y orto-silicatos superficiales de níquel.

V.3.3.- Precursores de Co:Ni/SiO₂-Al₂O₃.

V.3.3.1.- Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas.

En la Figura V.6 se presentan los difractogramas de rayos X de la serie de precursores bimetalicos de Co:Ni luego de la calcinación a 500 °C en aire. El difractograma (f) de dicha figura corresponde al precursor Ni-1 ya presentado y discutido en página 165 del Capítulo IV.

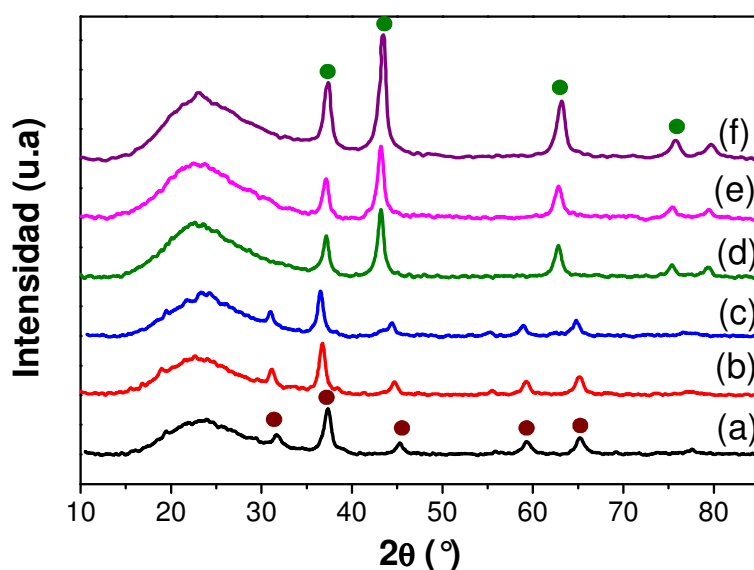


Figura V.6.- Difractogramas de los precursores Co:Ni calcinados en aire a 500 °C. (a) Co-1; (b) Co:Ni-0,9; (c) Co:Ni-0,5; (d) Co:Ni-0,1; (e) Co:Ni-0,05; (f) Ni-1. Fases detectadas: ● NiO, ● Co₃O₄.

El difractograma (a) corresponde al precursor Co-1 y en el mismo se observan cinco picos bien definidos. En la Tabla V. se presentan los ángulos de difracción (2θ) de estos cinco picos detectados y las líneas correspondientes a una fase espinela de Co_3O_4 , según la JCPDS tarjeta n° 9-418, de estructura cúbica centrada en las caras (fcc) [18]. De la comparación del difractograma con los datos de la tarjeta, se puede concluir que en el precursor Co-1 se tiene presente una única fase cristalina de Co_3O_4 , con estructura tipo espinela, similar a la observada en el catalizador Co(10)/ SiO_2 analizado en página 96 del Capítulo III. Así como en este último caso, en el precursor Co-1 no se detectó la presencia de ninguna otra fase cristalina distinta del Co_3O_4 .

Con la información obtenida del difractograma, y aplicando el método de Bradley y Jay [19,20], se estimó el parámetro de celda para la fase cristalina de Co_3O_4 detectada en Co-1, obteniéndose un valor de 0,8107 nm. El valor asignado al Co_3O_4 en las tarjetas de la JCPDS [21] para esta fase es de 0,8084 nm. De acuerdo a la bibliografía consultada, esta discrepancia en el parámetro de celda puede deberse a

Tabla V.8.- Líneas de difracción detectadas para el precursor Co-1 calcinado y para el Co_3O_4 (JCPDS tarjeta n° 9-418).

Precursor Co(10)/ SiO_2 - Al_2O_3			Fase cristalina Co_3O_4 (JCPDS 9-418)		
2θ (°)	d_{calc} (nm)	I_{calc} (%)	d_{JCPDS} (nm)	I_{JCPDS} (%)	Plano (hkl)
31,19	0,2865	49	0,2860	40	220
37,01	0,2427	100	0,2438	100	311
44,95	0,2015	34	0,2021	25	400
59,26	0,1558	36	0,1556	35	511
65,39	0,1426	40	0,1429	45	440

^(a) 2θ : ángulo de difracción detectado en el DRX; ^(b) d_{calc} : distancia interplanar calculada.

^(c) I_{calc} : intensidad relativa calculada; ^(d) d_{JCPDS} : distancia interplanar según tarjeta de la JCPDS.

^(e) I_{JCPDS} : intensidad relativa según tarjeta de la JCPDS.

defectos en la etapa de formación de los cristalitas en la muestra Co-1 y al tamaño de los dominios cristalinos que se encuentran en el orden de los nanómetros.

En la Figura V. 7 se presentan en detalle los difractogramas de los precursores monometálicos de Co y de Ni así como los difractogramas de los precursores bimetalicos Co:Ni, en el intervalo de 2θ de los picos más importantes. El gráfico (a) corresponde a los precursores: Co-1, Co:Ni-0,9 y Co:Ni-0,5 y el gráfico (b) a los precursores: Ni-1, Co:Ni-0,05 y Co:Ni-0,1.

El difractograma (a2) corresponde al precursor Co:Ni-0,9 y se observan picos que resultaron similares a los del Co-1, difractograma (a1). Los ángulos de difracción y la intensidad relativa de estos picos (no informados) son casi idénticos a los del precursor monometálico Co-1. No se detectó ninguna línea de difracción asignable a alguna especie cristalina de Ni. En parte, esto podría atribuirse a que el contenido de Ni es muy bajo (1%) para los límites de detección de la técnica, o que se encontraría como una fase de NiO formada por cristalitas menores a 5nm. El parámetro de celda estimado

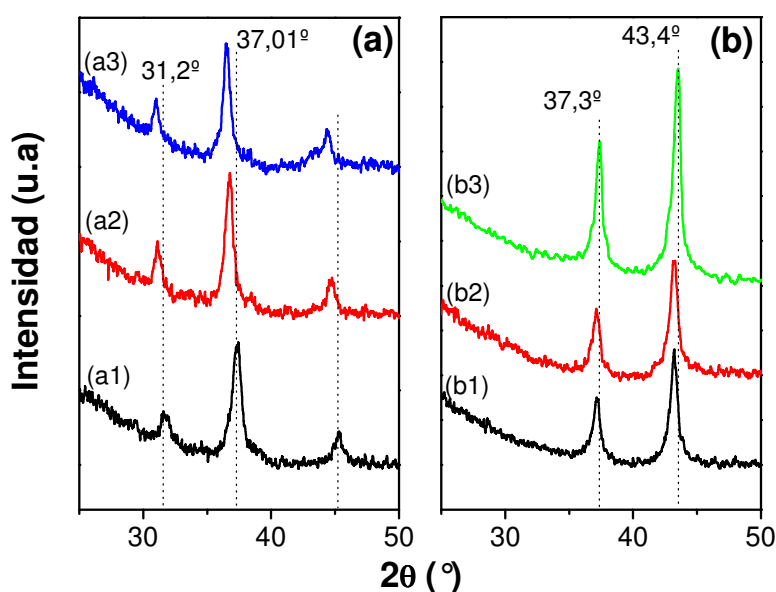


Figura V. 7.- Picos de difracción más importantes de los precursores Co:Ni calcinados. (a1) Co-1; (a2) Co:Ni-0,9; (a3) Co:Ni-0,5. (b1) Co:Ni-0,1; (b2) Co:Ni-0,05; (b3) Ni-1.

para Co:Ni-0,9, por el método de Bradley y Jay, fue de 0,8141 nm, resultando mayor al del Co_3O_4 másico informado en las tarjetas de la JCPDS: 0,8084nm. Esto plantea otra posibilidad, que el Ni se encuentre formando parte de la estructura de la espinela de cobalto. A favor de esta última posibilidad se tiene que: 1) los ángulos de difracción 2θ en el difractograma de la muestra Cu:Ni-0,1 se encuentran desplazados a valores menores con respecto al difractograma de Co-1, indicando que existe un aumento en el parámetro de celda cristalina por inserción de iones níquel en la estructura; 2) el parámetro de celda cristalina estimado es muy similar al reportado en bibliografía para un óxido mixto de cobalto y níquel con estructura tipo espinela (0,8137) [3,4].

El difractograma (a3) corresponde al precursor Co:Ni-0,5 y los picos de difracción más intensos detectados se verificaron a valores 2θ de: 31,00°, 36,51° y 44,44°. Ninguno de los picos de difracción detectados puede asignarse a una fase de NiO cristalino. Aunque los valores de los ángulos resultaron similares a los de la fase espinela de Co_3O_4 detectada en Co-1, Tabla V.8, se verificó, al igual que para la muestra Co:Ni-0,1, que los ángulos de difracción 2θ se desplazan hacia valores menores con respecto al precursor óxido Co-1, Figura V.7-(a). Este desplazamiento de 2θ hacia menores ángulos se refleja en un aumento de las distancias interplanares (d) como se observa en la Tabla V.9 presentada a continuación.

De acuerdo a los trabajos consultados [3,4] y a la evidencia obtenida por DRX es más probable que la fase formada en el precursor óxido Co:Ni-0,5 sea una fase tipo espinela pero de un óxido mixto no estequiométrico similar a $\text{Co}_{1,29}\text{Ni}_{1,71}\text{O}_4$ (JCPDS tarjeta n° 40-1191) [21]. En síntesis, podemos concluir que en los precursores óxidos bimetalicos Co:Ni-0,1 y Co:Ni-0,5 tenemos presente, además de Co_3O_4 , una fase cristalina del óxido mixto de cobalto y níquel, soportado sobre la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla V.9.- Distancias interplanares más importantes para los precursores bimetalicos Co-0,1; Co:Ni-0,9 y Co:Ni-0,5; y para Co₃O₄ (JCPDS n° 9-418) y (Co_{1,29}Ni_{1,71})O₄ (JCPDS n° 40-1191)

Co-0,1		Co:Ni-0,9		Co:Ni-0,5		Co ₃ O ₄ (JCPDS 9-418)		(Co _{1,29} Ni _{1,71})O ₄ (JCPDS 40-1191)	
d_{calc} (nm)	I_{calc} (%)	d_{calc} (nm)	I_{calc} (%)	d_{calc} (nm)	I_{calc} (%)	d_{JCPDS} (nm)	I_{JCPDS} (%)	d_{JCPDS} (nm)	I_{JCPDS} (%)
0,2865	49	0,2872	43	0,2882	58	0,2860	40	0,2882	18
0,2427	100	0,2435	100	0,2459	100	0,2438	100	0,2453	100
0,2015	34	0,2020	27	0,2037	33	0,2021	25	0,2034	28
0,1558	36	0,1555	33	0,1558	25	0,1556	35	0,1566	41
0,1426	40	0,1430	45	0,1428	34	0,1429	45	0,1438	53

^(a) 2θ : ángulo de difracción detectado en el DRX; ^(b) d_{calc} : distancia interplanar calculada.

^(c) I_{calc} : intensidad relativa calculada; ^(d) d_{JCPDS} : distancia interplanar según tarjeta de la JCPDS.

^(e) I_{JCPDS} : intensidad relativa según tarjeta de la JCPDS.

Los difractogramas (b1) y (b2) corresponden a los precursores Co:Ni-0,1 y Co:Ni-0,05 respectivamente, no observándose grandes diferencias entre si. Es decir, los picos observados son todos asignables a una fase de NiO cristalino (JCPDS tarjeta n° 22-1189) de forma similar al precursor Ni-1. Sin embargo, los picos están levemente corridos hacia menores ángulos de difracción, es decir mayores distancias interplanares. Esto podría explicarse argumentando que algunos átomos de Co²⁺, cuyo radio iónico (0,082 nm) es mayor que el de Ni²⁺ (0,078 nm), reemplazan algunos átomos de Ni²⁺ en la estructura del cristal. Este reemplazo haría que algunas familias de planos tengan distancias interplanares mayores, en coincidencia con el corrimiento observado por DRX.

V.3.3.2.- Reducción a temperatura programada.

En la Figura V.8 se presentan los perfiles de RTP de la serie de precursores óxidos bimetalicos de Co:Ni. La Figura V.8-(a) corresponde al grupo Ni-1, Co:Ni-0,05 y Co:Ni-0,1 y la Figura V.8-(b) a Co-1, Co:Ni-0,9 y Co:Ni-0,5. El RTP del precursor

Ni-1 ya fue descrito en página 168 del Capítulo IV: presenta un máximo de consumo de H₂ a 380 °C y un segundo máximo a 530 °C. El primero de estos picos fue asignado a la reducción de partículas de NiO y el segundo a la reducción de Ni²⁺ interactuando fuertemente con el soporte, formando especies tipo aluminato de níquel superficial.

Los perfiles de reducción de los precursores Co:Ni-0,1 y Co:Ni-0,05, perfiles (a2) y (a3), presentaron dos picos de consumo de H₂ en ambos casos. El primer pico con un máximo de consumo a 430 °C y el segundo de menor tamaño a 530 °C. El primero presentó un ancho medio de 200 °C y un corrimiento de 50 °C del máximo de consumo respecto a Ni-1. Este consumo de H₂ correspondería a la reducción del NiO soportado detectado por DRX y por el ancho del pico se puede inferir que se tiene una amplia distribución de tamaños de partículas. El corrimiento hacia mayores temperaturas del máximo indica una mayor dificultad en reducir esta fase. Esto se debería a la presencia de Co que al formar parte de la estructura del NiO disminuiría la reducibilidad del mismo. Otra posibilidad es que la fase NiO esté formada por cristales de mayor tamaño que en Ni-1. El segundo pico de consumo correspondería a la reducción de Ni²⁺ interactuando fuertemente con el soporte en forma similar al precursor de Ni-1. Teniendo en cuenta que la reducción de esta especie de Ni²⁺ resultó idéntica para los tres precursores considerados hasta aquí, tanto en intensidad del pico como temperatura del máximo de consumo, podemos decir que no se ve modificada o influenciada por la presencia de Co. Es decir, el Co en pequeñas cantidades, al igual que el Cu, estaría modificando las propiedades del Ni soportado sobre SiO₂-Al₂O₃ y no tanto del Ni interactuando con el soporte. Sin embargo y a diferencia, el agregado de pequeñas cantidades de Co modificaría la fase de NiO, mientras que el agregado de pequeñas cantidades de Cu actuaría favoreciendo la formación de la fase de Ni²⁺ que interactúa

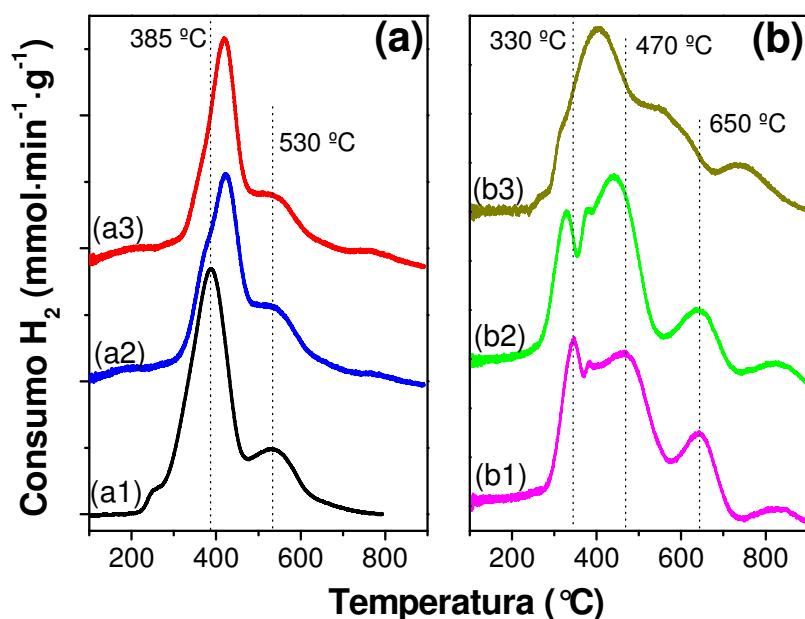


Figura V.8.- Perfiles de RTP de los precursores bimetalicos de Co:Ni calcinados. (a1) Ni-1; (a2) Co:Ni-0,05; (a3) Co:Ni-0,1. (b1) Co-1; (b2) Co:Ni-0,9; (b3) Co:Ni-0,5.

fuertemente con el soporte, Figuras. V.3-(b) y V.8-(a).

Los perfiles de reducción de los precursores óxidos bimetalicos Co-1, Co:Ni-0,9 y Co:Ni-0,5 se presentan en el gráfico (b) de la Figura V.8. La curva (b1) corresponde al Co-1 y se observan varios picos de consumo de H_2 . El primer pico presentó un máximo a 330 °C. A continuación se observa un segundo pico de consumo, asimétrico y mayor al anterior, con un máximo a 470 °C. Recordando que la fase detectada por DRX para este precursor es la espinela de Co_3O_4 , y los resultados obtenidos en la caracterización del catalizador Co(10)/ SiO_2 hecha en el Capítulo III, estas dos etapas se corresponden bien con la reducción de Co^{3+} a Co^{2+} , seguida de la reducción del Co^{2+} a Co^0 . También se observan en el perfil de reducción de este precursor, dos consumos de H_2 a temperaturas mayores. Un consumo con el máximo a 650 °C que podríamos asignar, como en el caso de Ni soportado sobre $SiO_2-Al_2O_3$, a la reducción de Co^{n+} interaccionando fuertemente con la $SiO_2-Al_2O_3$. Y por último, un consumo de H_2 de menor intensidad, que se verificó hasta más allá de 750 °C y que correspondería a la

reducción de especies silicatos de Co [22,23,24]. Estos silicatos de Co no fueron detectadas por DRX, por lo que son amorfos o se encuentran altamente dispersos en la superficie del soporte.

Para el precursor Co:Ni-0,9 el perfil de RTP corresponde a la curva (b2) de Figura V.8-(b) y se observa que el perfil de reducción, cuando el contenido de Ni es del 1%, resultó similar al del Co-1, perfil (b1). Sin embargo, existen algunos corrimientos de los máximos de consumo y de las intensidades relativas de los picos respecto a esta última muestra. El máximo del primer pico de consumo, asignado a la reducción del Co^{3+} a Co^{2+} , se verificó 20 °C por debajo que en Co-1, y la reducción del Co^{2+} a Co^0 a 440 °C, es decir 25 °C menos que para Co-1. Además, la intensidad relativa del segundo pico respecto del primero es mayor para Co:Ni-0,9 que para Co-1. Los consumos para Co-1 observados a temperaturas mayores, 650 °C y 800 °C, también se observaron en el perfil del precursor Co:Ni-0,9 a la misma temperatura y con intensidades similares. Es decir, la presencia de un 1% de Ni aumenta la reducibilidad del Co presente en la espinela de Co_3O_4 , mientras que no tiene influencia sobre las especies de Co que interaccionan más fuertemente con el soporte. Estos resultados, en acuerdo con lo observado por DRX, se explican considerando que el Ni se encuentra incorporado a la estructura de la espinela Co_3O_4 , probablemente formando un óxido mixto de níquel y cobalto. Este óxido mixto sería más fácilmente reducible que el Co_3O_4 .

Por último, el RTP del precursor bimetálico Co:Ni-0,5 corresponde al perfil (b3) de la Figura V.8-(b). Se aprecia claramente la diferencia del perfil de reducción de este catalizador respecto a los demás. En este caso tenemos un pico ancho de consumo de H_2 mayoritario, con un máximo en torno a 400 °C y un hombro aproximadamente a 320°C. Un segundo pico, superpuesto con el anterior, que se observa entre 470 °C y 670 °C. Por

último, también se observó un consumo de H_2 de menor intensidad con un máximo a 730 °C. Teniendo en cuenta lo observado por DRX y la mayor relación $Co/(Ni+Co)$ de en este precursor, se tiene probablemente una mayor formación del óxido mixto de cobalto y níquel que en $Co:Ni-0,9$. Por lo tanto, el consumo observado entre 300 °C y 470 °C se debe a la reducción de una mezcla de Co_3O_4 y del óxido mixto de cobalto y níquel. El segundo pico entre 470 °C y 670 °C coincide con el consumo observado a 530 °C en los perfiles (a1)-(a3) de la Figura V.8 y es asignado a la reducción de Ni^{2+} interaccionando fuertemente con el soporte. Es probable que exista una contribución por la reducción de Co^{n+} interaccionando con el soporte. Por último, el pico de reducción que se verificó a alta temperatura (por encima de 700 °C) correspondería a Co^{2+} que se encuentra interaccionando fuertemente con el soporte. El corrimiento de este pico a menores temperaturas, respecto de $Co-1$ y $Co:Ni-0,9$, podría deberse, como fue propuesto anteriormente, a la formación de compuestos de níquel y cobalto en los que el cobalto es más fácilmente reducible. Los perfiles (b1)-(b3) se asemejan bastante en forma y tamaño entre si presentando tres o cuatro picos de consumo. De todas maneras, resultaron muy diferentes a los perfiles de los catalizadores de alto contenido de Ni descritos anteriormente.

En la Tabla V.10 y Figura V.9 se presenta la variación de la temperatura correspondiente al máximo del pico mayoritario de consumo de H_2 (T_m), en función de la relación $Co/(Ni+Co)$. Se puede observar que, en general, para los precursores óxidos bimetalicos esta temperatura corresponde a un valor intermedio al determinado para $Co-1$ y $Ni-1$. Sin embargo, considerando el intervalo de relaciones $0,05 \leq Co/(Ni+Co) \leq 0,9$, la T_m pasa por un mínimo cuando $R_M = 0,5$. Esto corresponde a cuando se tiene la mayor probabilidad de formación del óxido mixto de cobalto y níquel.

Tabla V.10.- Temperatura del máximo del pico de consumo de H₂ mayoritario en el RTP (T_m) de la serie Co:Ni

Precursor	$R_M^{(a)}$	T_m (°C)
Co-1	1	464
Co:Ni-0,9	0,9	442
Co:Ni-0,5	0,5	398
Co:Ni0,1	0,1	419
Co:Ni-0,05	0,05	421
Ni-1	0	388

^(a) R_M : Relación metálica másica Co/(Co+Ni)

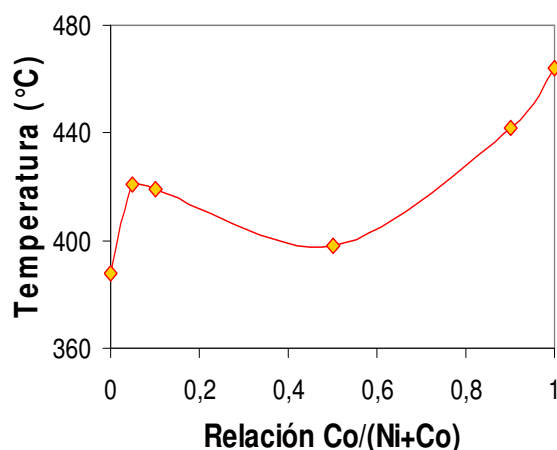


Figura V.9.- Variación de la temperatura del máximo del pico de consumo de H₂ mayoritario del RTP (T_m) con la relación metálica másica Co/(Co+Ni)

Por otra parte, el agregado de muy pequeñas cantidades de Co al sistema Ni/SiO₂-Al₂O₃ produce un aumento de T_m , mientras que el agregado de Ni al sistema Co/SiO₂-Al₂O₃ da como resultado un aumento de la reducibilidad de los iones cobalto.

V.3.3.3- Espectroscopia XPS.

Muestras de algunos precursores bimetálicos Co:Ni previamente reducidos se caracterizaron por espectroscopia XPS, empleando las condiciones descritas en la página 74 del Capítulo II.

De acuerdo a los datos de la bibliografía consultada, la línea $2p_{3/2}$ para el Co⁰ se presenta a una energía de enlace de 778,1 eV y la separación de los niveles $2p_{3/2}$ - $2p_{1/2}$ (DS-2p) es de 15,1 eV. De acuerdo a los distintos estados de oxidación y los diferentes entornos químicos probables se utilizaron las siguientes energías de enlace para realizar las asignaciones de los picos para los iones cobalto: la energía de enlace (E.E.) para el Co²⁺ en CoO es de 781,0 eV con un DS-2p de 15,9 eV; para Co²⁺ en CoAl₂O₄ es de

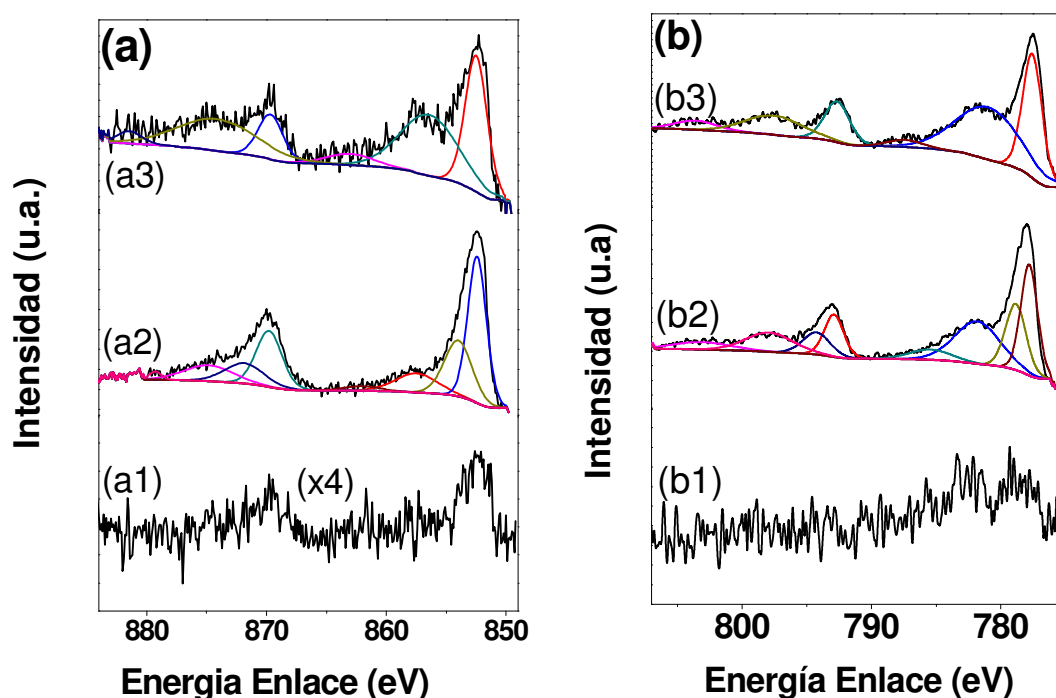


Figura V. 10.- Espectros XPS de las muestras de Co:Ni reducidas en H_2 a 500 °C (“*ex-situ*”) y decapadas con cañón de Ar (“*in-situ*”). (a) Nivel de EE del Ni_{2p} . b) Nivel de EE del Co_{2p} . (a1) Co:Ni-0,9 (4X); (a2) Co:Ni-0,5; (a3) Co:Ni-0,1. (b1) Co:Ni-0,1 (4X); (b2) Co:Ni-0,5; (b3) Co:Ni-0,9

782,0 eV con un DS-2p de 15,3 eV y para Co^{n+} en Co_3O_4 es de 780,5 eV con DS-2p de 15,0 eV [25,26,27]. Para Ni se utilizaron los mismos valores detallados en la página 227 de este Capítulo.

Al igual que con los precursores de Cu:Ni, los espectros obtenidos se ajustaron considerando el conjunto de señales indicado en el párrafo anterior para realizar el ajuste más adecuado de los espectros obtenidos. Se utilizó una combinación de funciones Lorentzianas y Gaussianas, luego de la sustracción de la línea de base, empleando el software Casa-XPS. Los ajustes realizados y los espectros originales en la zona de energía correspondientes a los niveles 2p del Ni y del Co se presentan en la Figura V.10 (a) y (b) respectivamente.

Para la muestra Co:Ni-0,1 en la región del nivel 2p del Ni, curva (a3), se observó

un espectro similar al de Ni-1, Figura V.5-(b1), registrándose dos señales a 852,5 eV y 856,4 eV. Estos dos picos se pueden asignar a Ni⁰ y Ni²⁺ respectivamente. El valor de 852,5 eV, similar al de Ni⁰ puro, está indicando que la densidad electrónica del Ni⁰ soportado no se vería modificada por interacción con el soporte o con el Co. Las electronegatividades para Ni⁰ y Co⁰, considerando la escala de Pauling, son muy similares. Por lo tanto, la interacción entre ambos elementos metálicos no tiene una influencia importante sobre la EE del nivel 2p del Ni, aún cuando se forme un compuesto intermetálico de Ni-Co sobre la superficie. Por otra parte, si esta fase de Ni⁰ proviene de la reducción de NiO, modificado por Co²⁺ intersticial como se propone a partir de los datos de DRX, sería esperable obtener una fase constituida por partículas metálicas grandes sin interacción con el soporte. Por su parte, la señal a 856,4 eV está indicando que la fase de Ni²⁺ detectada interacciona fuertemente con el soporte, probablemente formando un aluminato de níquel superficial. Para esta muestra, la región del Co-2p presentó un espectro de alta relación ruido/señal, curva (b1) ampliado a 4X, probablemente debido a la baja carga de Co (1%).

Para el precursor Co:Ni-0,9 los espectros del Ni-2p y del Co-2p se presentan en las curvas (a1) y (b3) de la Figura V.10. En esta muestra, la concentración de Ni es baja (1%) por lo que en la zona del Ni-2p se obtuvo un espectro de características similares al de la muestra Co:Ni-0,1 en la zona Co-2p. Apenas se insinúa la presencia de un pico en la zona de EE alrededor de los 852 eV atribuible a Ni⁰, curva (a1) ampliada a 4X. En cambio, la zona del Co-2p presentó un espectro bien definido. Se observan en el mismo, curva (b3), señales a 777,8 eV con un DS-2p de 15,1 eV asignable a Co⁰ y otra a 781,7 eV con un DS-2p de 16,0 eV atribuible a la presencia de Co²⁺. Esta última especie correspondería a Co²⁺ interaccionando con el soporte. De manera similar a lo observado

con Co:Ni-0,1, no se verificó ningún cambio importante en la EE del elemento metálico analizado, en este caso Co^0 . Es decir, teniendo en cuenta que el Co y el Ni tienen electronegatividades similares, no es esperable observar ningún desplazamiento de la EE del Co^0 , aún cuando se forme un compuesto intermetálico por reducción del óxido mixto de cobalto y níquel (cuya formación se propone a partir de los datos de DRX).

Las curvas (a2) y (b2) de la Figura V.10 corresponden a los espectros del precursor Co:Ni-0,5 en las zonas de energías del Ni-2p, la primera, y del Co-2p, la segunda. En el primer caso, curva (a2), la deconvolución del espectro dio como resultado que el mejor ajuste se obtiene considerando dos señales a 852,4 eV y 854,0 eV que corresponderían a Ni^0 en dos entornos químicos diferentes. Además, un tercer pico a 857 eV que se puede atribuir a la presencia Ni^{2+} interaccionando fuertemente con el soporte. Por su parte, la deconvolución del espectro en la región de Co-2p dio que el mejor ajuste se obtiene con dos señales a 777,7 eV y 778,5 eV con DS-2p de 15,1 eV la primera y 15,3 eV la segunda, además una tercera señal a 781,4 eV con un DS-2p de 15,8 eV. Así como para Ni-2p, en este caso también se propone que las dos primeras señales corresponden a Co^0 en dos entornos químicos diferentes y el pico restante se puede atribuir a Co^{2+} que está interaccionando con el soporte.

Por DRX y RTP se estableció para este precursor la presencia de un óxido mixto de Co y Ni. Teniendo en cuenta que no existen diferencias importantes entre las electronegatividades del Ni y el Co, se podría asignar las señales obtenidas por la deconvolución de los picos en torno a 853 eV y 778 eV de la siguiente manera: 1) las señales a 852,4 eV y 777,7 eV se pueden atribuir a Ni^0 (señal de referencia a 852,7 eV) y Co^0 (señal de referencia a 778,1 eV) respectivamente. Esta especie se obtienen como resultado de la reducción de partículas grandes de óxido mixto de cobalto y níquel, con

baja interacción con el soporte; 2) teniendo en cuenta el perfil de RTP obtenido para la muestra Co:Ni-0,5, Figura V.8-(b3), las señales a 854,0 eV y 778,5 eV se atribuyen a Ni⁰ y Co⁰ formados por la reducción de Ni²⁺ y Co²⁺ que se encuentran interaccionando fuertemente con el soporte, formando compuestos tipo aluminatos superficiales. En este último caso, la interacción de los iones Al³⁺ con partículas metálicas pequeñas de níquel y cobalto produce una disminución de la densidad electrónica en estos metales, provocando en consecuencia un aumento de la EE.

Finalmente, se verificó que la relación atómica Co/(Ni+Co) superficial calculada a partir de los datos de XPS (R_{XPS}) resultó mayor que la correspondiente relación atómica en el “bulk” (R_B), indicando que existe un importante enriquecimiento superficial de Co en las muestras bimetalicas Co:Ni (Tabla V.11). Este enriquecimiento superficial fue mucho más importante en el caso de las muestras con bajo contenido de cobalto que en las de alta carga en este metal.

Tabla V. 11.- Relaciones metálicas atómicas Co/(Co+Ni) de las muestras en el “bulk” y superficiales determinadas por XPS.

Muestra	R_B	R_{XPS}
Co:Ni-0,9	0,90	0,86
Co:Ni-0,4	0,49	0,62
Co:Ni-0,1	0,09	0,26

R_B : Relación metálica atómica Co/(Co+Ni) en el “bulk”.

R_{XPS} : Relación metálica atómica Co/(Co+Ni) determinada por XPS (superficial).

V. 4.– Actividad catalítica de catalizadores de Cu-Ni.

V.4.1.- Evolución de la conversión de AM.

Los precursores bimetalicos de Cu:Ni se probaron en la hidrogenación de AM en fase gas con un $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$, a presión atmosférica y temperaturas de 170

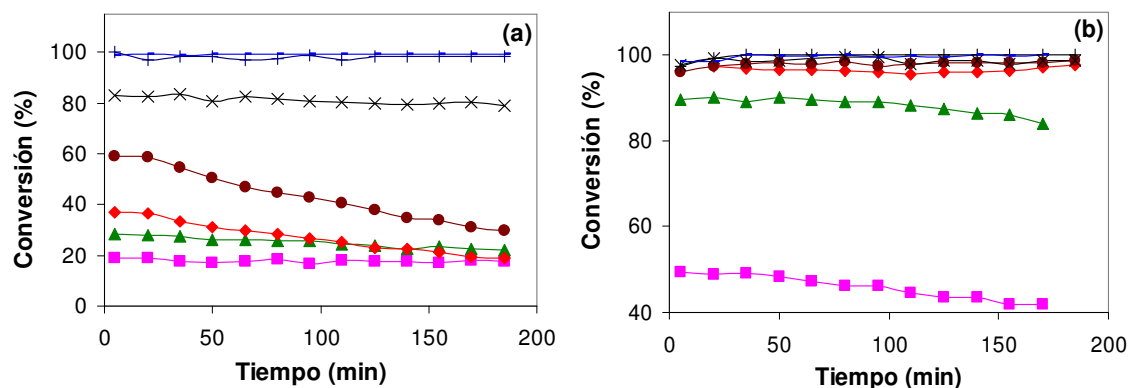


Figura V.11.- Conversión de AM en función del tiempo para los catalizadores bimetalicos de Cu:Ni. $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$. (a) $T_R = 170 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $T_R = 220 \text{ }^\circ\text{C}$. ■ Cu-1; ▲ Cu:Ni-0,9; ◆ Cu:Ni-0,7; ● Cu:Ni-0,4; × Cu:Ni-0,1; + Cu:Ni-0,05; — Ni-1.

$^\circ\text{C}$ y $220 \text{ }^\circ\text{C}$. En las Figura V.11 se presentan las evoluciones de la conversión de AM obtenidas a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ para cada uno de los catalizadores. En las mismas vemos que toda la serie de catalizadores bimetalicos Cu:Ni resultó activa en la hidrogenación de AM en fase gas.

Cuando la temperatura de reacción fue $170 \text{ }^\circ\text{C}$ el catalizador de Cu-1 resultó ser el menos activo de toda la serie estabilizándose en un 20% de conversión. Como puede verse en la Figura V.11-(a) el agregado de Ni al sistema Cu/SiO₂-Al₂O₃ aumenta sensiblemente la actividad inicial del mismo. Así es que, el catalizador Cu:Ni-0,9 dio una conversión inicial de AM del 26%, el Cu:Ni-0,7 del 37% y el Cu:Ni-0,4 del 59 %. Sin embargo, estos tres catalizadores presentan una desactivación importante y al cabo de tres horas de reacción la conversión resultó similar a la de Cu-1. Es decir, los catalizadores Cu:Ni-0,9, Cu:Ni-0,7 y Cu:Ni-0,4 mostraron una desactivación similar diferenciándose en el valor inicial de conversión logrado (Figura V.11), y que fue mayor cuando mayor fue el contenido de Ni. Estas experiencias muestran como el agregado de Ni, aún en baja proporción, mejora la actividad del Cu.

En el caso de Ni-1 y de Cu:Ni-0,05, la conversión de AM fue prácticamente del

100% mientras que con Cu:Ni-0,1 se obtuvo una conversión del 80%. Estas conversiones de AM se mantuvieron constantes durante las tres horas de reacción. En resumen, los catalizadores Cu:Ni-0,1, Cu:Ni-0,0,5 y Ni-1 resultaron ser los más activos y estables en la hidrogenación de AM en fase gas a 170 °C. El agregado de 1% de Cu (10% respecto al contenido metálico total) al sistema Ni/SiO₂-Al₂O₃ provocó una disminución del 20% en la conversión de reactivo. En general, se puede decir que el agregado de Cu a Ni/SiO₂-Al₂O₃ tiene un efecto negativo sobre la actividad catalítica del níquel en la hidrogenación de AM.

En la Figura V.11-(b) se presentan las evoluciones para la conversión de AM con los catalizadores bimetálicos de Cu:Ni cuando la temperatura de reacción fue 220 °C. La conversión inicial de AM con el catalizador Cu-1 fue 50 % y luego de tres horas de reacción disminuyó hasta 40 %. La conversión de este catalizador fue mayor que a 170 °C pero aun así fue otra vez la menor de toda la serie de catalizadores de Cu-Ni. A continuación tenemos el catalizador Cu:Ni-0,9 que presenta una conversión inicial de AM del 90%, que después de 3 horas de reacción cae hasta 80%. La conversión alcanzada con el resto de los catalizadores fue, en todos los casos, del orden del 100%. Además, la conversión de AM se mantuvo aproximadamente constante durante las tres horas de reacción. En general, se puede decir que se mantiene la tendencia de que a mayor contenido de Ni, mayor nivel de conversión. Más aún, a esta temperatura se hace más evidente el efecto “promotor” del Ni sobre el Cu, tan solo un 1% de Ni contra un 9% de Cu llevó la conversión inicial de AM de 50% a por encima de 90%. Esto se aprecia más claramente en la Figura V.12 donde se presentan las conversiones iniciales y finales de AM alcanzadas con cada catalizador en función de la relación metálica a las dos temperaturas de reacción.

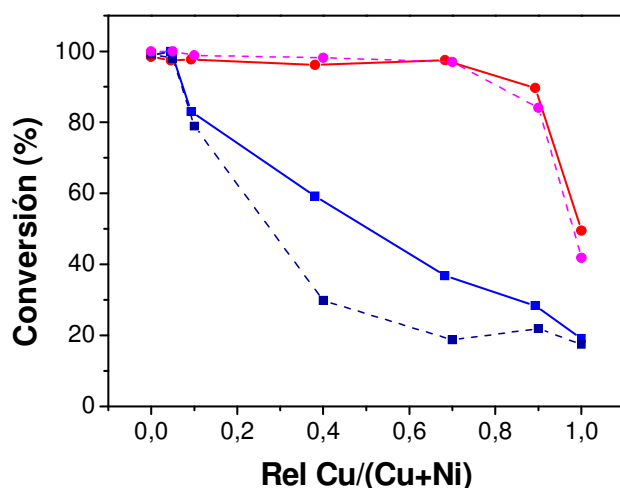


Figura V. 12.- Conversión de AM en función de la relación metálica Cu/(Cu+Ni). Azul: 170 °C, Rojo: 220 °C. (-) Conversión inicial (5min). (- -) Conversión final (185 min).

V.4.2.- Evolución de los rendimientos.

V.4.2.1.- Temperatura de reacción: 170 °C.

Cuando la reacción se llevó a cabo a 170 °C, el producto mayoritario de la hidrogenación de AM fue el AS. En la Figura V.13-(a) se presentan las evoluciones de los rendimientos en AS para la serie de catalizadores Cu:Ni. Se observa, para todos los catalizadores, que la evolución del rendimiento en AS sigue prácticamente la misma tendencia que la conversión de AM, en acuerdo con que a esta temperatura el AS es el producto principal de reacción. Por lo tanto, el rendimiento en AS aumenta con el contenido de Ni del catalizador bimetalico. En acuerdo con lo anterior, los catalizadores Cu:Ni-0,9, Cu:Ni-0,7 y Cu:Ni-0,4 muestran una caída del rendimiento en AS que se corresponde con la caída de conversión de reactivo. Con estos catalizadores, no se observó la formación de GBL cuando la reacción se llevo a cabo a 170 °C.

En la Figura V.13-(b) se presentan los rendimientos a GBL. A 170 °C, este producto solo se observó con los catalizadores de mayor carga de Ni: Ni-1, Cu:Ni-0,05

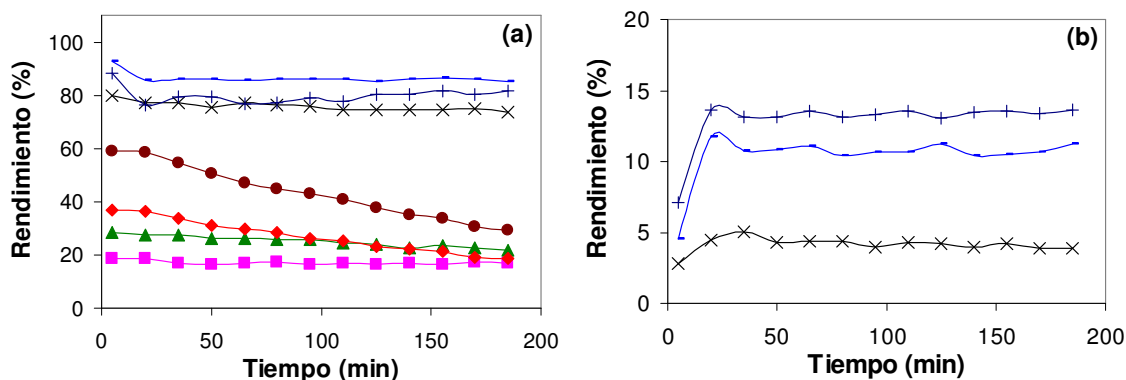


Figura V.13.- Rendimientos en función del tiempo para los catalizadores bimetalicos de Cu:Ni. $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$. $T_R = 170 \text{ }^\circ\text{C}$, (a) AS, (b) GBL. ■ Cu-1; ▲ Cu:Ni-0,9; ◆ Cu:Ni-0,7; ● Cu:Ni-0,4 × Cu:Ni-0,1; + Cu:Ni-0,05; — Ni-1.

y Cu:Ni-0,1. A esta temperatura, el mayor rendimiento en GBL de la serie, 14%, se obtuvo con Cu:Ni-0,05. Con el catalizador Ni-1 se alcanzó un rendimiento en GBL de 10% y con Cu:Ni-0,1 se obtuvo sólo un 4% de GBL. En otras palabras, a 170 °C, estos tres catalizadores resultaron activos en la hidrogenólisis de AS para dar GBL. Sin embargo, Cu:Ni-0,05 resultó el más activo y selectivo en este tipo de hidrogenólisis. Además, se verificó que el rendimiento en AS disminuye con el tiempo, mientras el rendimiento en GBL aumenta. Este tipo de evolución se discutió en el Capítulo III y se atribuyó a que la adsorción de AS(g) sobre los sitios hidrogenolíticos es la etapa limitante en la conversión de AS en GBL (Figuras III.5 y III.11). También se detectó la formación de AP, aunque a 170 °C los rendimientos fueron muy bajos: menores al 2%. En ningún caso se observó la evolución de CH_4 , indicando que no ocurre la hidrogenólisis de GBL, porque la concentración de esta y la temperatura de reacción son muy bajas.

V.4.2.2.- Temperatura de reacción: 220 °C.

Las evoluciones de los rendimientos en AS y en GBL, cuando la temperatura de reacción fue de 220 °C se presentan en la Figura V.14-(a) y V.14-(b) respectivamente.

El catalizador Cu-1 dio un rendimiento en AS del 40% para una conversión de AM del 42%, Figura V.11, el otro producto detectado fue GBL con un rendimiento del 2%. Es decir la hidrogenación del AM fue selectiva hacia AS. Los resultados obtenidos con Cu-1 confirman lo observado en el Capítulo III para el catalizador Cu(10%)/SiO₂ que, a pesar de la desactivación, indican que el cobre es selectivo en la hidrogenación de AM hacia AS. Sin embargo, es importante notar que el catalizador Cu-1, a diferencia del catalizador Cu(10%)/SiO₂, no presentó desactivación en ninguno de los casos. Los resultados obtenidos indican que la fase activa de Cu⁰ soportada sobre SiO₂-Al₂O₃ es menos activa pero más estable que la que se obtiene al usar como soporte la SiO₂.

Los catalizadores bimetálicos Cu:Ni-0,9, Cu:Ni-0,7 y Cu:Ni-0,4 dieron rendimientos en AS y GBL similares. El rendimiento en AS para estos tres catalizadores osciló entre 75 % y 85%. El rendimiento en GBL resultó bajo, similar a lo observado con Cu-1, y siguió la tendencia: Cu-1 < Cu:Ni-0,9 = Cu:Ni-0,7 < Cu:Ni-0,4 (2,5%, 5,1%, 5,8% y 10,5%, respectivamente). La adición de Ni resultó en un aumento de la actividad catalítica y una mejora en el rendimiento en GBL. En general, a esta temperatura y para este conjunto de catalizadores, el principal producto de la reacción fue el AS.

Los rendimientos en AS y en GBL con los catalizadores Ni-1, Cu:Ni-0,05 y Cu:Ni-0,1 dependieron de la relación Cu/(Ni+Cu) . Por ejemplo el rendimientos en AS con Cu:Ni-0,1 fue de 26% y en GBL de 63%, mientras que para Cu:Ni-0,05 fue de 12% en AS y 75% en GBL. A 220 °C el catalizador bimetálico con una carga de 0,5% de Cu y 9,5% de Ni resultó el más activo y selectivo en la producción de GBL, de la misma manera que a 170 °C. Para el catalizador Ni-1, el rendimiento en AS disminuye con el tiempo en la misma medida que aumenta el rendimiento en GBL. Este fenómeno es

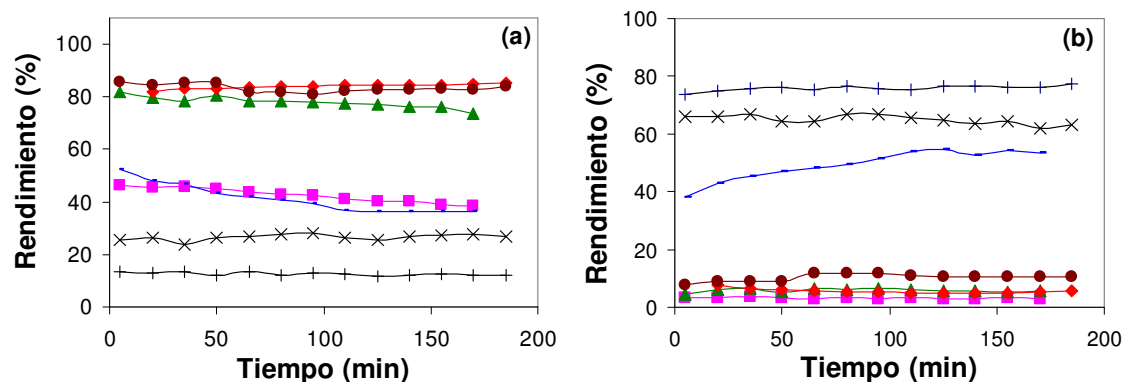


Figura V.14.- Rendimientos en función del tiempo para los catalizadores bimetalicos de Cu:Ni. $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$. $T_R = 220 \text{ }^\circ\text{C}$, (a) AS, (b) GBL. \blacksquare Cu-1; \blacktriangle Cu:Ni-0,9; \blacklozenge Cu:Ni-0,7; \bullet Cu:Ni-0,4; \times Cu:Ni-0,1; $+$ Cu:Ni-0,05; $-$ Ni-1.

similar al descrito anteriormente en el Capítulo III y para explicarlo se propuso que la etapa de adsorción de AS sobre los sitios hidrogenolíticos es la limitante.

Los rendimientos en AP al final de la tres horas de reacción fueron 0%, 6,1%, 4,5%, 4,0%, 6,5%, 6,5% y 7,5% para Cu-1, Cu:Ni-0,9, Cu:Ni-0,7, Cu:Ni-0,4, Cu:Ni-0,1, Cu:Ni-0,05 y Ni-1, respectivamente. Estos valores se mantuvieron relativamente constantes durante las tres horas de reacción. Esto está de acuerdo con que el aumento de la temperatura de reacción favorece las reacciones de hidrogenólisis, pero la influencia de la temperatura sobre la formación de AP es menor que sobre la de GBL cuando se emplean catalizadores bimetalicos Cu:Ni/SiO₂-Al₂O₃.

Finalmente, con el objetivo de analizar más detalladamente la influencia de la composición sobre el rendimiento en AS y GBL, se presenta en las Figura V.15 (a) y (b) los rendimientos inicial y final en AS y GBL en función de la relación metálica Cu/(Cu+Ni).

En la Figura V.15 se puede observar claramente, tanto a 170 °C como a 220 °C, que: 1) los catalizadores bimetalicos Cu:Ni con cargas de Cu entre 0 y 1% (Ni entre 10-9% respectivamente) resultaron los más activos y selectivos en la producción de GBL;

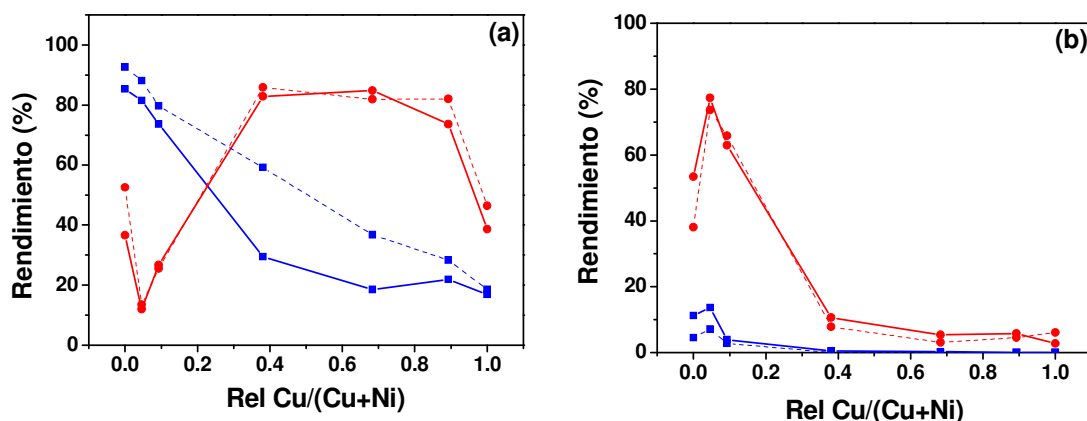


Figura V. 15.- Rendimientos en función de la relación metálica Cu/(Cu+Ni). (a) AS, (b) GBL. Azul: 170 °C; Rojo: 220 °C. (- -) Rendimiento inicial (5 min). (-) Rendimiento final (185 min).

2) el catalizador Cu:Ni-0,05 resultó ser particularmente el más activo y selectivo a GBL de toda la serie; 3) el patrón obtenido para el rendimiento en GBL fue: Cu:Ni-0,05 > Cu:Ni-0,1 > Ni-1. Es decir, la adición de pequeñas cantidades de Cu al sistema Ni/SiO₂-Al₂O₃ resultó en un aumento considerable de la actividad hidrogenolítica del níquel para la producción selectiva de GBL. Teniendo en cuenta la caracterización de estas muestras por DRX, RTP y XPS, se puede pensar que el Cu adicionado en pequeñas cantidades actúa como un promotor estructural para obtener una fase de Ni⁰ con una superficie expuesta más activa para la hidrogenólisis selectiva de AS a GBL. Esta fase se logra a través de los siguientes pasos: 1) obtención de un óxido de níquel conteniendo cobre ocluido en los intersticios de su estructura cristalina; 2) obtención de una fase bimetalica de Cu-Ni, por reducción en H₂ del óxido anterior, con pequeñas cantidades de Cu distribuida homogéneamente entre el “bulk” y la superficie. La relación óptima de esta fase corresponde a $\text{Cu}/(\text{Ni}+\text{Cu}) = 0,05$. Para una relación $\text{Cu}/(\text{Ni}+\text{Cu}) > 0,1$ la fase bimetalica se hace demasiado rica en cobre. El comportamiento catalítico de estos sistemas Cu-Ni/SiO₂-Al₂O₃ con alto contenido de Cu se asemejan al del catalizador Cu-1 y el rendimiento en GBL cae abruptamente.

V.5.- Actividad catalítica de catalizadores de Co-Ni.

V.5.1.- Evolución de la conversión de AM.

En la Figura V.16 se presenta la evolución de la conversión de AM para los catalizadores bimetalicos de la serie Co:Ni a tres temperaturas: (a) 170 °C, (b) 195 °C y (c) 220 °C. Cuando la temperatura fue 170 °C el catalizador Co-1 dio una conversión inicial de 50% para caer, luego de tres horas de reacción, hasta un 9%, Figura IV.16-(a).

Cuando la temperatura de reacción fue 195 °C, Figura V.16-(b), el único catalizador que mostró desactivación fue Co-1, la conversión inicial de AM fue de 85% para caer finalmente a un 45%. Por último, en el caso en que la temperatura fue 220 °C,

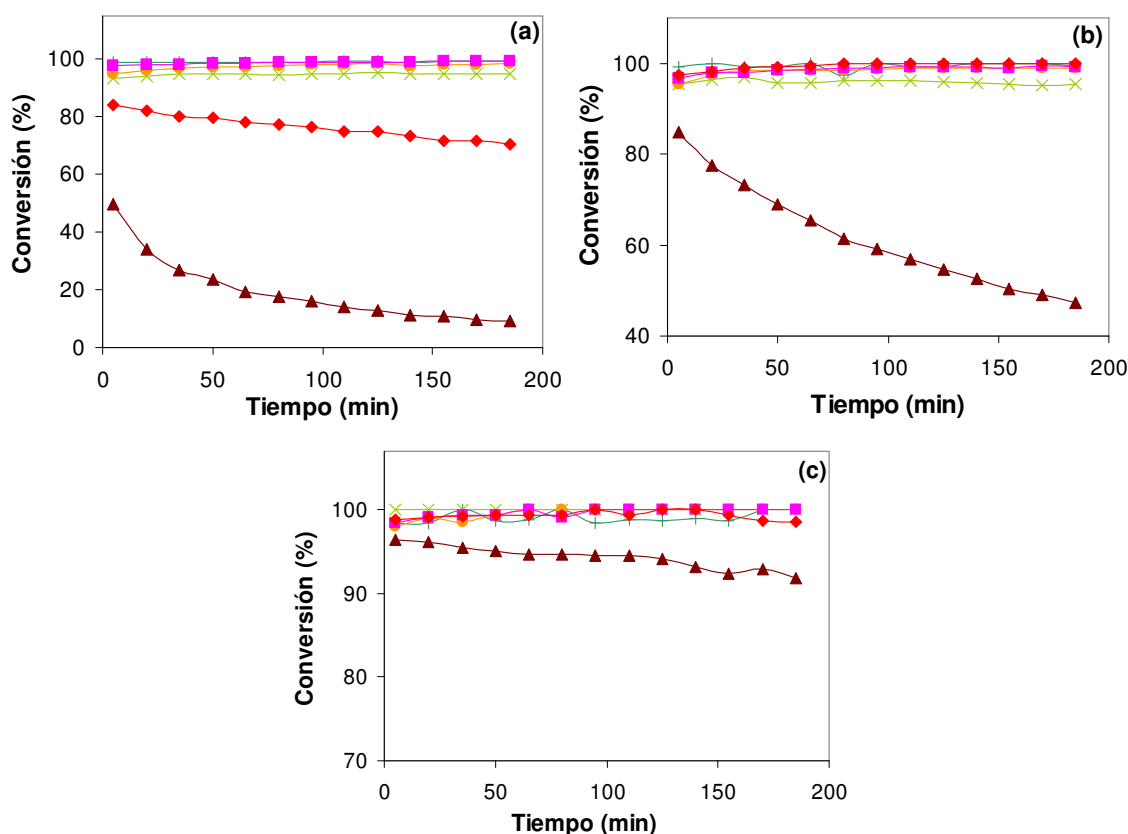


Figura V.16.- Conversión de AM en función del tiempo para los catalizadores bimetalicos de Co:Ni. $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$. (a) $T_R = 170 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $T_R = 195 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) $T_R = 220 \text{ }^\circ\text{C}$. \blacktriangle Co:Ni-1; \blacklozenge Co:Ni-0,9; \blacksquare Co:Ni-0,5; \bullet Co:Ni-0,1; \times Co:Ni-0,05; $+$ Ni-1.

Figura V.16-(c), la desactivación mostrada por el catalizador Co-1 fue mucho menor: la conversión inicial de AM fue de 95% para finalizar en 92%. Para este catalizador tenemos una desactivación de la hidrogenación, mientras que el aumento de la temperatura de reacción lleva a un aumento importante de la actividad inicial y de la estabilidad. En todos los casos el catalizador presentó actividad residual que también fue mayor cuando mayor fue la temperatura de reacción.

A 170 °C el catalizador Co:Ni-0,9 comenzó dando un 82% de conversión para finalizar en un 70% luego de las tres horas de reacción. Este último catalizador solo mostró desactivación a 170 °C: junto con Co-1, son los únicos catalizadores en los que se observó una caída de la conversión con el tiempo de reacción. Para el resto de los catalizadores de la serie la conversión no se modificó con el cambio de temperatura de reacción. Se mantuvo siempre por encima del 95% y no se observó una disminución con el transcurso del tiempo.

La presencia de Ni en el catalizador tiene una influencia importante sobre la actividad del catalizador. Al aumentar la cantidad de Ni se observó una mejora importante en el nivel de actividad de los catalizadores (especialmente sobre aquellos en los que el Co es el elemento mayoritario) y se evitó la disminución de la conversión por desactivación.

V.5.2.- Evolución de los rendimientos.

V.5.2.1.- Temperatura de reacción: 170 °C.

En la Figura V.17 se presentan las evoluciones de los rendimientos en AS y GBL cuando la temperatura fue 170 °C. Puede observarse que a esta temperatura el AS es el producto de reacción mayoritario para todos los catalizadores de la serie. Para los

catalizadores Co-1 y Co:Ni-0,9 se aprecia el mismo comportamiento de caída del rendimiento en AS que el observado con la conversión de AM. El rendimiento en GBL, con estos dos catalizadores, también disminuye con el tiempo: el Co-1 dió un rendimiento inicial en GBL de 2,5%, el cual luego cae rápidamente a cero. En cambio, con Co:Ni-0,9 comenzó en 4,5% y luego cayó a 1,6%, manteniéndose en este valor luego de 3 horas de reacción.

En lo que respecta a los otros catalizadores de la serie, el nivel de rendimiento en AS es similar para todos. Sin embargo, es posible observar que siguen la tendencia general de menor rendimiento en AS a mayor contenido de Ni (menor relación metálica). Al mismo tiempo, el rendimiento en GBL aumenta con el contenido de Ni. Por lo tanto, la caída del rendimiento en AS se puede atribuir al aumento de la conversión de AS en GBL a medida que aumenta la relación Ni/(Co+Ni). En la Figura V.17-(b) se puede apreciar además que el catalizador Co:Ni-0,5, de manera similar al catalizador Co:Ni-0,9, pierde algo de actividad hidrogenolítica y da un 6,2% de GBL al final de las tres horas de reacción. Mientras que los catalizadores de mayor contenido de Ni; Co:Ni-0,1; Co:Ni-0,05 y Ni-1; dan: 9,8% 11% y 10% de GBL respectivamente.

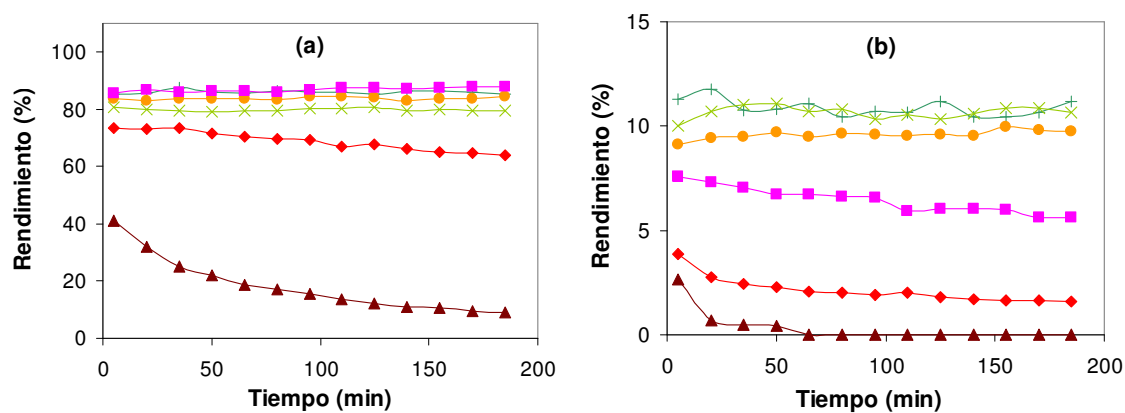


Figura V.17.- Rendimientos en función del tiempo para los catalizadores bimetalicos de Co:Ni. $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$. $T_R = 170 \text{ }^\circ\text{C}$, (a) AS, (b) GBL. ▲ Co:Ni-1; ◆ Co:Ni-0,9; ■ Co:Ni-0,5; ● Co:Ni-0,1; × Co:Ni-0,05; + Ni-1.

En resumen, el menor rendimiento en AS se debe a una mayor actividad hidrogenolítica, que contribuye al incremento del rendimiento en GBL: esto se verifica a medida que se aumenta la carga de Ni. A esta temperatura, todos los catalizadores preparados mostraron baja actividad hacia la formación de AP. Por ejemplo, el Co:Ni-0,9 y Co:Ni-0,5 dieron un rendimiento en AP alrededor del 6%, mientras que para el Co:Ni-0,1 fue del 3% y para el Co:Ni-0,05 y Ni-1 fue de alrededor del 2%.

V.5.2.2.- Temperatura de reacción: 195 °C.

En la Figura V.18 se presenta el rendimiento en AS y GBL cuando la temperatura fue 195 °C. El rendimiento en AS para el catalizador Co-1 muestra la misma disminución con el tiempo de reacción que se observó para la conversión de AM, verificando que la desactivación observada produce una pérdida de la capacidad de hidrogenación del Co. En cambio, el rendimiento en GBL para este catalizador se mantuvo constante en 1,6% durante las tres horas de corrida, verificándose así que la actividad hidrogenolítica del Co-1 a 195 °C es baja pero no parece ser mayormente afectada por la desactivación.

Los otros catalizadores dan menores rendimientos en AS y mayores rendimientos en GBL a medida que aumenta la relación de Ni/(Ni+Co) en el catalizador. Por ejemplo, al final de las tres horas de reacción, el catalizador Co:Ni-0,9 dio un rendimiento en AS del 75% y de 9% en GBL, mientras que Co:Ni-0,05 dio un rendimiento de 30% en AS y de 57% en GBL. Los otros catalizadores bimetalicos dieron rendimientos que se encuentran entre estos dos extremos. A esta temperatura, el catalizador Ni-1 se comporta de manera similar al Co:Ni-0,5 y Co:Ni-0,1. Es importante notar además que, para el catalizador Co:Ni-0,05, el rendimiento en AS aumentó desde

un valor inicial de 19% hasta un valor final de 30%, al mismo tiempo que el rendimiento en GBL disminuyó desde un 70% hasta un 57%, luego de 3 horas de reacción. Una evolución similar se observó para los rendimientos en AS y GBL con los otros catalizadores bimetalicos Co:Ni, aunque las diferencias entre los rendimientos iniciales y finales fueron menos importantes. El aumento inicial en AS y la disminución del rendimiento en GBL observado con estos catalizadores, a excepción de Co-1, indica una leve desactivación de la actividad hidrogenolítica. Esta desactivación se hace más notable en el catalizador Co:Ni-0,05 que es el que resulta hidrogenolíticamente mas activo. Sin embargo en todos los casos esta disminución de la actividad se estabiliza luego de una hora de reacción.

Los rendimientos en AP a esta temperatura fueron mayores que a 170 °C aunque no superaron el 15% en ningún caso. Por ejemplo, el catalizador Co-1 comenzó dando un 9% de AP para finalizar, luego de las tres horas de reacción, en 3,8%. El catalizador Co:Ni-0,9 dio 13% de AP, el más alto de la serie, seguido por el Co:Ni-0,5 que dio 12% de AP. Los catalizadores Co:Ni-0,1, Co:Ni-0,05 y Ni-1 dieron 8%, 5,4% y 7% de AP respectivamente.

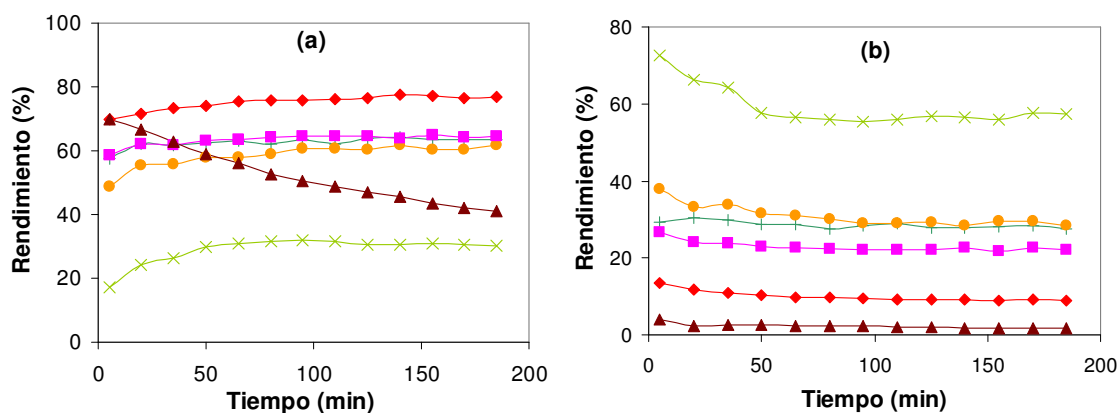


Figura V.18.- Rendimientos en función del tiempo para los catalizadores bimetalicos de Co:Ni. $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$. $T_R = 195 \text{ }^\circ\text{C}$, (a) AS, (b) GBL. \blacktriangle Co:Ni-1; \blacklozenge Co:Ni-0,9; \blacksquare Co:Ni-0,5; \bullet Co:Ni-0,1; \times Co:Ni-0,05; $+$ Ni-1.

En síntesis, cuando la reacción se llevo a cabo a una temperatura de 195 °C, se observaron mayores diferencias de comportamiento entre los catalizadores de la serie Co:Ni. Se verificó además que el catalizador Co:Ni-0,05 resultó el más activo y selectivo para la conversión de AS en GBL.

V.5.2.3.- Temperatura de reacción: 220 °C.

La Figura V.19 corresponde a los rendimientos en AS y en GBL cuando la temperatura de reacción fue 220 °C. A esta temperatura el comportamiento del catalizador Co-1 es algo diferente al observado a 170°C y 195°C. A las otras dos temperaturas, una caída en la conversión de reactivo era acompañada por una caída en el rendimiento en AS, indicando una desactivación de los sitios hidrogenantes. En cambio, a 220 °C, aun considerando la baja caída de la conversión de AM, el rendimiento en AS aumentó levemente desde 54% hasta 61% luego de tres horas. En cambio, los rendimientos en GBL y AP disminuyeron desde: 17% a 10%, para la GBL, y desde 17% a 15%, para el AP. Es decir, al trabajar a mayor temperatura la pérdida de actividad en la hidrogenación es menos importante que la disminución de la hidrogenólisis del AS para dar GBL o AP. En otras palabras, con el aumento de la actividad global parece haber un cambio en el mecanismo de desactivación. Es posible que los equilibrios de adsorción-desorción de reactivos y productos se vean afectados fuertemente con el cambio de temperatura y, en consecuencia, también lo haga el mecanismo de desactivación. Esto parece estar de acuerdo con las evoluciones observadas a 170 °C y 195 °C para los catalizadores bimetálicos, en general, más activos que Co-1. De esta manera se explica porque disminuye la conversión y aumenta el rendimiento en AS con Co-1 a 220 °C: disminuye la hidrogenólisis para dar GBL y/o AP.

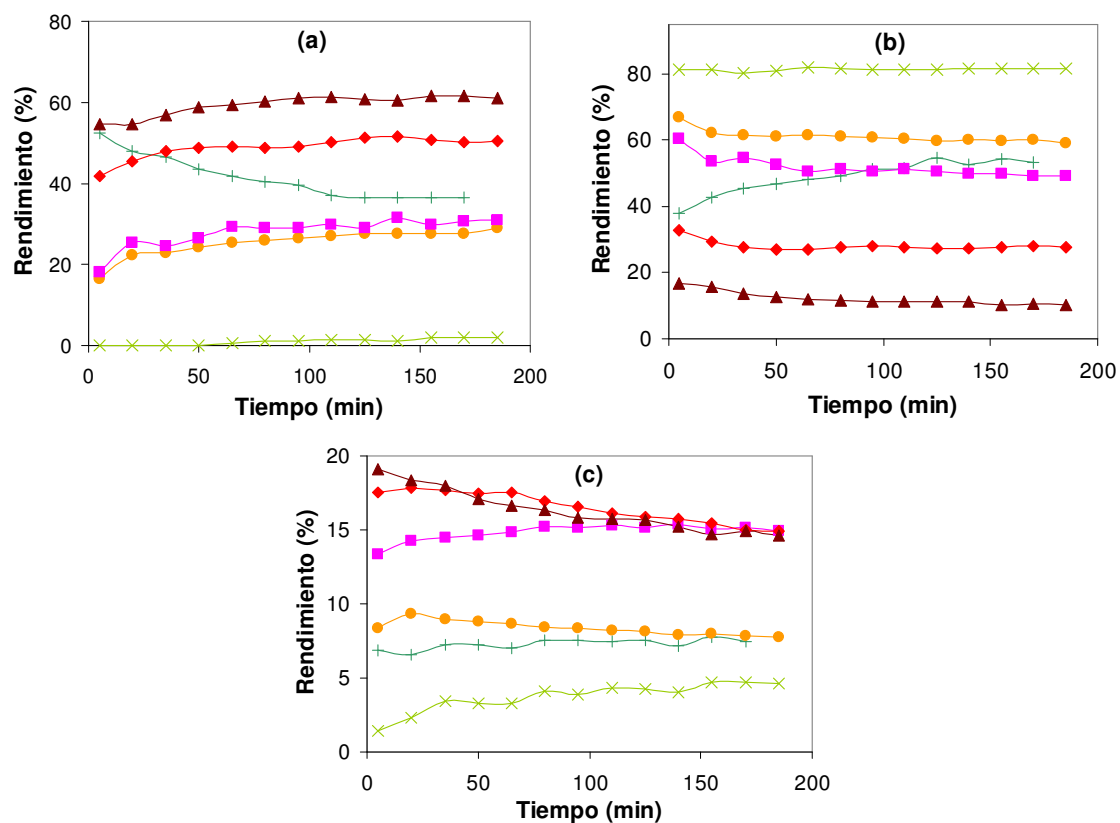


Figura V.19.- Rendimientos en función del tiempo para los catalizadores bimetalógicos de Co:Ni. $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$. $T_R = 220 \text{ }^\circ\text{C}$, (a) AS; (b) GBL; (c) AP. \blacktriangle Co-1; \blacklozenge Co:Ni-0,9; \blacksquare Co:Ni-0,5; \bullet Co:Ni-0,1; \times Co:Ni-0,05; $+$ Ni-1.

Los rendimientos en AS para Co:Ni-0,9, Co:Ni-0,5 y Co:Ni-0,1, al cabo de tres horas de reacción, fueron 50%, 30% y 28% respectivamente y el rendimiento en GBL fue de 28%, 49% y 60%. En general, los rendimientos en AS y GBL siguen la tendencia ya observada a 195 °C y 170 °C; menor rendimiento en AS y mayor rendimiento en GBL a medida que aumenta la proporción de Ni respecto a Co. Al mismo tiempo, con los catalizadores Co:Ni-0,9, Co:Ni-0,5 y Co:Ni-0,1 se observó un aumento del rendimiento en AS con el tiempo de reacción, mientras el rendimiento en GBL disminuyó. Esto resulta similar a lo que ocurre con Co-1, aunque con estos catalizadores bimetalógicos no se observó una caída de la conversión de AM. Este comportamiento se explicaría igual que para el Co-1, es decir, al comienzo de la reacción algunos sitios hidrogenolíticos se desactivan. Entonces, la hidrogenólisis de AS para dar GBL, o AP

disminuye hasta alcanzar un estado estacionario. Sin embargo la actividad de los centros de hidrogenación no disminuye, como si ocurre con el Co-1.

El rendimiento en AP disminuyó a medida que la relación Ni/(Co+Ni) aumentó. Con Co:Ni-0,9 se observó una evolución similar a la obtenida para Co-1, el rendimiento en AP cayó desde un valor inicial del 20%, aproximadamente, a un valor final del 15%. Es decir, se observó una evolución cualitativamente similar a la obtenida para GBL. El Co:Ni-0,5 dio un rendimiento en AP similar a los catalizadores con mayores cargas de Co, que fue de 15% al cabo de las tres horas de reacción. En cambio, el catalizador Co:Ni-0,1 dio tan solo 8% de AP en acuerdo con la mayor formación de GBL de este último.

Por último el catalizador Co:Ni-0,05 mostró un comportamiento diferenciado de los otros: el rendimiento en AS fue muy bajo, del orden del 2%, y el rendimiento en GBL resultó el mayor de toda la serie: 82%. Además, este catalizador no mostró ningún tipo de desactivación durante el experimento de actividad catalítica: la actividad en la hidrogenación de AM y posterior hidrogenólisis de AS a GBL se mantuvieron constantes durante las tres horas de reacción.

En resumen, al igual que lo observado a 170 °C y 195 °C, el catalizador Co:Ni-0,05 resultó el más activo y selectivo en la conversión de AS a GBL de esta serie de catalizadores bimetálicos Co:Ni/SiO₂-Al₂O₃. Además, a 220 °C mostró ser más estable que los otros catalizadores Co:Ni para la conversión selectiva de AM a GBL en fase gas.

En la Figura V.20 se resumen los rendimientos inicial y final en AS, GBL y AP en función de la relación metálica Co/(Co+Ni) a 170 °C, 195 °C y 220 °C. De manera

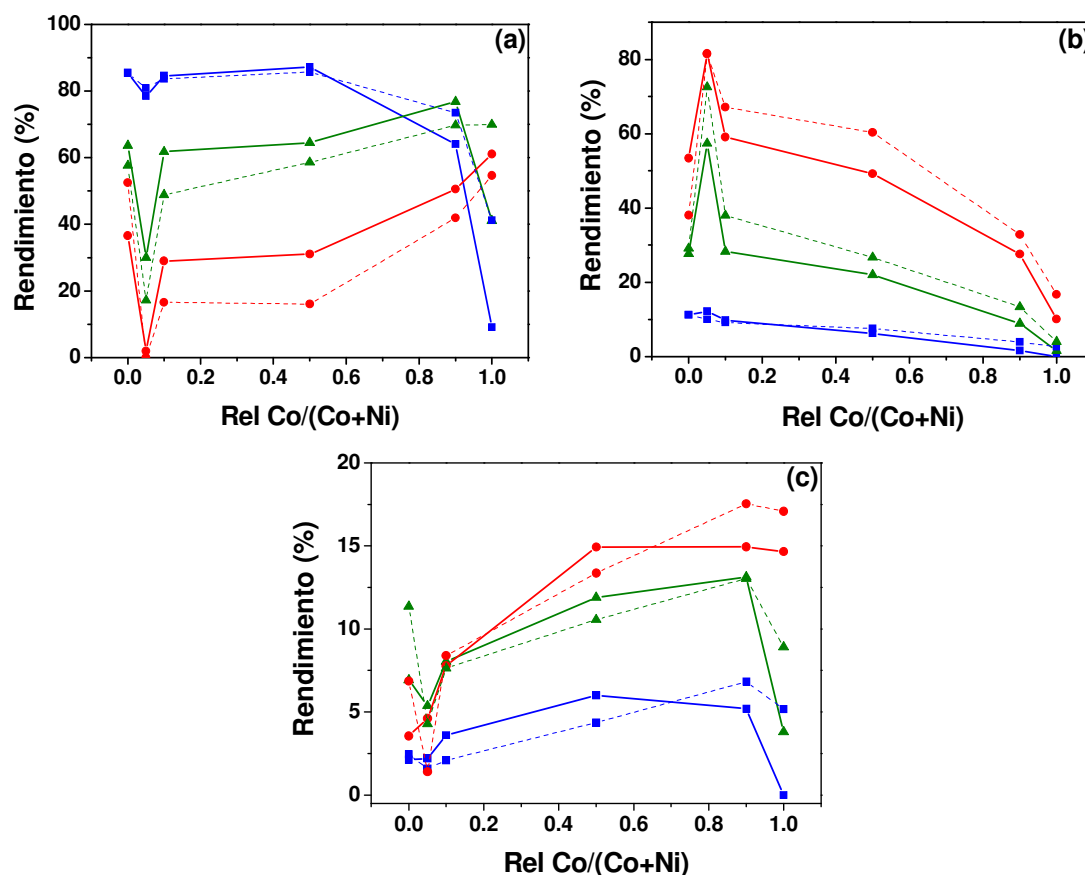


Figura V. 20.- Rendimientos en función de la relación metálica $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Ni})$. (a) AS; (b) GBL; (c) AP. Azul: 170 °C; Verde: 195 °C; Rojo 220 °C. (- -) Rendimiento Inicial (5 min); (-) Rendimiento Final (185 min).

similar a lo que ocurrió para los catalizadores bimetalicos Cu:Ni, se determinó que se tiene un máximo para el rendimiento en GBL con el catalizador bimetalico Co:Ni-0,05. Este rendimiento máximo es más notable a 195 °C y 220 °C. Al mismo tiempo, los menores rendimientos en AS y AP se tuvieron con este catalizador. Teniendo en cuenta la relación atómica $\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Co}) = 0,05$, se podría concluir que, al igual que para el sistema Cu:Ni-0,05, el Co está jugando el rol de promotor estructural de la fase metálica de Ni y de esta manera está afectando el comportamiento catalítico de dicha fase metálica. Sin embargo, de acuerdo con la caracterización por DRX, RTP del catalizador Co:Ni-0,05 parece ser algo más complejo que el de Cu:Ni-0,05. Por DRX se determinó, de manera similar que para Cu:Ni-0,05, la formación de un NiO conteniendo Co en su

estructura cristalina. La reducción de este óxido mixto da lugar a una fase bimetálica Ni-Co en la que existiría un importante enriquecimiento superficial en Co. Esta superficie, obtenida al agregar pequeñas cantidades de Co al sistema Ni/SiO₂-Al₂O₃, resultó ser activa y selectiva en la hidrogenólisis de AS a GBL. El agregado de cantidades mayores de Co, $Co/(Ni+Co) \geq 0,1$, resultó en una superficie menos activa para esta reacción. Dicha actividad se pierde rápidamente a medida que la relación $Co/(Ni+Co)$ se hace mucho mayor que 0,1.

Referencias Capítulo V.

-
- [1] JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania 1991, Diffraction Data File No. 5-661.
- [2] JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania 1991, Diffraction Data File No. 22-1189.
- [3] B.M. Reddy, G.M. Kumar, I. Ganesh, A. Khan, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 247 (2006) 80.
- [4] B.M. Reddy, G.K. Reddy, K.N. Rao, A. Khan, I. Ganesh, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 265 (2007) 276.
- [5] S. Velu, K. Suzuki, M. Vijayaraj, S. Barman, C.S. Gopinath, *Appl. Catal. B: Environmental* 55 (2005) 287-299.
- [6] M.J. Lázaro, Y. Echegoyen, I. Suelves, J.M. Palacios, R. Moliner, *Appl. Catal. A: General* 329 (2007) 22
- [7] M. Chen, C. Cheng, C. Yeh, *J. Catal* 95 (2) (1985) 346.
- [8] A.J. Marchi, J.L.G. Fierro, J Santamaría, A. Monzon, *Appl. Catal.* 142 (1996) 375.
- [9] S. D. Robertson, B. D. McNicol, J. H. De Bass, S. C. Kloet, J. W. Jenkins, *J Catal.* 37 (1975) 424.
- [10] G. Poncelet, M.A. Centeno, R. Molina, *Appl. Catal. A: General* 288 (2005) 232.
- [11] Página web del NIST - <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [12] S. Velu, K. Suzuki, M. Vijayaraj, S. Barman, C.S. Gapimath, *Appl. Catal. B: Environmental* 55 (2005) 287-289.
- [13] G. Moretti, G. Fierro, M.L. Jacono, P. Porta, *Surf. Interface Anal.* 19 (1992) 591.
- [14] B.R. Strohmeier, B.E. Leyden, R.S. Field, D.M. Hercules, *J. Catal.* 94 (1985) 514.
- [15] P. Castaño, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, J.M. Arandes, *J. Bilbao, Fuel* 86 (2007) 2262.
- [16] S. Velu, K. Suzuki, M. Vijayaraj, S. Barman, C.S. Gapimath, *Appl. Catal. B: Environmental* 55 (2005) 287-289.
- [17] A. Franciosi, J.H. Weaver, F.A. Schmidt, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 546.
- [18] JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania 1991, Diffraction Data File No. 9-418.
- [19] L.V. Azároff, *Elements of X-Ray crystallography*, Ed. Mc. Graw Hill (1968).

- [20] A.F. Bonfiglioli, R.J. Acuña, M. Ipohorski, Elementos de difracción de rayos X CONEA, OEA, Bs.As. (1977).
- [21] JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania 1991, Diffraction Data File No. 40-1191.
- [22] Edson L. Rodrigues, Tesis Doctoral, Universidad Río Grande do Sul (1999).
- [23] E. van Steen, G.S. Sewell, R.A. Makhothe, C. Micklethwaite, H. Manstein, M. de Lange, C.T. O'Connor., J. Catal 162 (1996) 220.
- [24] I. Puskas, T.H. Fleisch, J.B. Hall, B.L. Meyers, R.T. Rochinski, J. Catal 134 (1992) 615.
- [25] A.A. Khassin, T.M. Yurieva, V.V. Kaichev, V.I. Bukhtiyarov, A.A. Budneva, E.A. Paukshtis, V.N. Parmon, J. Mol. Catal. A: Chemical 175 (2001) 189-204.
- [26] Z. Zsoldos, L. Guzzi, J. Phys. Chem. 96 (1992) 9393.
- [27] K.S. Chung, F.E. Massot, J. Catal. 64 (1980) 320.

CAPITULO VI

*Conclusiones y actividades
futuras.*

VI.1.- Conclusiones.

Uno de los objetivos planteados inicialmente para esta tesis fue el diseño y desarrollo de un nuevo sistema catalítico que resulte activo y estable en la síntesis de GBL a partir de AM en fase gas, en condiciones moderadas de presión y temperatura. Este objetivo fue debidamente alcanzado mediante el desarrollo de un catalizador a base de Ni metálico soportado. Dicho catalizador de Ni, soportado sobre SiO₂-Al₂O₃, y especialmente los catalizadores bimetálicos de Ni:Cu y Ni:Co, con baja carga del segundo metal, dieron rendimientos en GBL de hasta un 85%. Las condiciones de reacción en que se lograron estos niveles de rendimiento en GBL fueron, efectivamente, moderadas: temperatura entre 170-220 °C y presión atmosférica.

Para cumplir con el objetivo propuesto se dividió el trabajo en tres etapas:

- A. Selección del metal.
- B. Selección del soporte.
- C. Modificación del metal seleccionado mediante la adición de otro metal.

De acuerdo a esta división de tareas, plasmada a lo largo de los capítulos III a V, se alcanzaron las conclusiones que se describen a continuación en VI.1.1 y VI.1.6.

VI.1.1- Respecto de la selección del metal.

La caracterización por DRX y RTP mostró que los metales nobles Pt y Pd se encontraban altamente dispersos sobre la sílice utilizada como soporte, formando cristalitas de pequeño tamaño menores a los 5 nm. En cambio, los metales no nobles Cu, Ni y Co se encontraban formando cristalitas de gran tamaño, en el orden de los 40-

50 nm y por lo tanto una baja dispersión metálica. Los óxidos respectivos de estos últimos metales formaron una única fase cristalina soportada sobre la sílice.

Los cinco metales probados resultaron activos en la hidrogenación de AM en fase gas. La temperatura de reacción resultó ser una variable importante en cuanto al nivel de actividad de los catalizadores. La etapa de hidrogenación de AM a AS, en general fue completa alcanzándose conversiones del orden del 100%, solo a 170 °C con Co/SiO₂ las conversiones de AM fueron menores e incluso mostrando una pérdida de actividad. En el caso de Cu/SiO₂ aún cuando la conversión inicial fue del 100%, temperatura de 220 °C, se observó una desactivación importante.

Los catalizadores de Pt y Pd resultaron muy hidrogenolíticos. En el rango de temperaturas probados, 170-220 °C, el producto de reacción mayoritario con estos catalizadores fue el AP. Especialmente a 220 °C el rendimiento en AP estuvo en el orden del 80%. El número y naturaleza de los sitios hidrogenolíticos presentes en la superficie de las partículas pequeñas de estos metales nobles favorece la hidrogenólisis preferencial de AM y AS, adsorbidos sobre este tipo de sitios, a AP y CO.

Los catalizadores de Ni/SiO₂ y Co/SiO₂ dieron rendimientos y/o selectividades similares a las dos temperaturas. Sin embargo, el primero mostró un comportamiento más estable, tanto en la etapa de hidrogenación de AM como en la posterior hidrogenólisis del AS en GBL. En estos catalizadores el número y/o la actividad de los sitios hidrogenolíticos resultó menor que en el caso de los catalizadores basados en Pt y Pd. Como consecuencia, el rendimiento en AP fue mucho menor con los metales no nobles (Cu, Ni, Co) que con los metales nobles (Pt, Pd).

El catalizador constituido por partículas grandes de Ni metálico pobremente

dispersas sobre la superficie de la SiO_2 , parece poseer el tipo de sitios hidrogenolíticos que favorecen la formación selectiva de GBL por sobre la de AP.

VI.1.2.- Desactivación del Cu/SiO₂.

La caracterización por DRX, descomposición de N_2O , RTP y XPS del catalizador de Cu soportado sobre sílice, mostró que se tiene un catalizador con una única fase de Cu^0 pobremente dispersa. Esta fase de Cu^0 metálico es activa en la hidrogenación de AM pero sufre una fuerte desactivación en condiciones de reacción.

Las experiencias de actividad catalítica realizadas, juntamente con la oxidación a temperatura programada de los catalizadores usados, indican que en este caso la principal causa de desactivación sería la deposición de residuos carbonosos y no la sinterización de la fase metálica. A partir de los resultados logrados con los dos tipos de tratamientos térmicos empleados, se concluyó que la desactivación se debería a dos tipos de especies fuertemente adsorbidas sobre el metal. Una de ellas removible por hidrogenación y otra removible solo por oxidación.

El ajuste de los datos experimentales con un modelo de desactivación con actividad residual resultó satisfactorio. Este modelo permite predecir: 1) cuanto y como varía la actividad catalítica observada cuando se incrementa la temperatura de reacción, 2) la desactivación de la fase de Cu^0 metálico a través de la relación de los parámetros de desactivación y regeneración en condiciones de reacción. Se determinaron dos órdenes de desactivación que permitieron postular un mecanismo de desactivación en base a las posibles formas de adsorción del AM o del AS sobre los sitios metálicos. Se propone que inicialmente el AM se adsorbe sobre dos sitios de Cu metálico (posiblemente mediante una interacción $\text{di-}\sigma_{\text{C}=\text{C}}$ o $\pi_{\text{CC}}-\pi_{\text{CO}}$) y a continuación es

hidrogenado a AS. En cambio, el fenómeno de desactivación proviene de la adsorción fuerte del AM sobre un sitio de Cu metálico (posiblemente mediante una interacción $\pi_{C=C}$ o $\pi_{C=O}$), para luego dar precursores de coque que son los responsables de la pérdida de actividad.

Las conclusiones obtenidas a partir del estudio y modelado de la desactivación de Cu/SiO₂ fueron empleadas para explicar algunas de las evoluciones observadas con otros catalizadores empleados. La verificación de estas explicaciones, en cada caso particular, requiere de estudios adicionales a los realizados en este trabajo.

VI.1.3.- Respecto de la selección del soporte.

Cuando se prepararon catalizadores de Ni al 10% soportado sobre diferentes soportes, se detectó por DRX la formación de una única fase cristalina asignable a NiO policristalino. Una excepción a esta situación se dio cuando el soporte fue Al₂O₃ ya que no se detectó ninguna especie cristalina. Las experiencias de RTP mostraron que cuando el soporte fue Al₂O₃ y/o SiO₂-Al₂O₃ el Ni muestra un pico de reducción con un máximo alrededor de los 600 °C que fue asignado a una especie tipo aluminato de Ni, la cual interacciona fuertemente con el soporte.

Los catalizadores Ni/SiO₂, Ni/Al₂O₃, Ni/SiO₂-Al₂O₃ y Ni/H- β dieron conversiones del 100% tanto a 170 °C como a 220 °C, confirmando así el nivel de actividad del Ni en la hidrogenación de AM. El catalizador de Ni/SiO₂ fue el que dio menores rendimientos a GBL a las dos temperaturas. Los catalizadores de Ni/Al₂O₃ y Ni/H- β fueron activos en la hidrogenólisis del AS hacia GBL y/o AP pero no resultaron estables en su comportamiento. El primero está constituido mayormente por partículas de Ni⁰ pequeñas que interaccionan fuertemente con el soporte. En el segundo, parte del

Ni^{2+} estaría intercambiado u ocluido dentro de los microporos. La reducción de este Ni daría lugar a la formación de una fase de Ni^0 con alta actividad hidrogenolítica. Sin embargo, los resultados obtenidos en reacción indicaron una desactivación importante de estos sitios. En el caso de $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ no se observó tal desactivación. La desactivación de $\text{Ni}/\text{H-}\beta$ resultó en una pérdida de selectividad hacia GBL, mientras que el Ni soportado sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se mostró estable a las dos temperaturas investigadas dando los mayores rendimientos y selectividades hacia GBL.

VI.1.4.- Respecto de la influencia de la carga metálica de Ni.

En los catalizadores soportados sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, el Ni se encuentra formando dos especies con diferente interacción con el soporte. La especie cuya interacción es menor muestra una dependencia con el contenido de Ni, a mayor contenido más fuerte es la interacción. Cuando la carga de Ni fue baja, menor al 2%, el catalizador resultó poco hidrogenolítico y con una pérdida de actividad importante. Este comportamiento resultó similar al de Cu soportado sobre SiO_2 . Al aumentar la carga metálica de Ni, todos mostraron una conversión de AM cercana al 100% y un consecuente aumento del rendimiento en GBL. El catalizador de Ni más selectivo a GBL se obtiene sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una carga del 10%, un mayor contenido de Ni no mejoró el rendimiento en GBL. Estos resultados confirman que la fase metálica de Ni activa y estable en la hidrogenólisis selectiva de AS a GBL, se obtiene por la reducción de NiO con baja interacción con el soporte y no por la reducción de Ni^{2+} que interacciona fuertemente con la superficie del soporte.

La mayor actividad hidrogenolítica observada para los catalizadores de Ni soportados en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se pudo correlacionar con la descomposición de NH_3 sobre

los mismos catalizadores. Como aspecto relevante se debe destacar que las características de los sitios activos resultaron ser aptas, tanto para la formación de GBL como en la descomposición de NH_3 . De estos catalizadores, el que tiene 10% de Ni presentaría una mayor concentración de sitios activos para la hidrogenólisis selectiva a GBL que los catalizadores de menor carga.

VI.1.5.- Respecto de los catalizadores de Cu-Ni/SiO₂-Al₂O₃.

La caracterización de los catalizadores bimetálicos por DRX y RTP mostró que el agregado de una pequeña cantidad de Ni a los catalizadores de Cu redujo considerablemente la formación de precursores óxidos cristalinos correspondientes a una fase de CuO. Tanto las experiencias de DRX como RTP indican la posible formación de un óxido mixto de Cu y Ni que daría lugar, por reducción en H_2 , a la formación de una fase bimetálica. Este efecto fue más notable en el catalizador con cantidades similares de Cu y Ni. Esta fase de óxido mixto de cobre y níquel se reduce a una temperatura intermedia entre el CuO y el NiO. Finalmente, se verificó que la relación atómica superficial Cu/Ni, calculada a partir de XPS, resultó aproximadamente igual a la correspondiente en el “*bulk*”. El agregado de pequeñas cantidades de cobre al sistema Ni/SiO₂-Al₂O₃ (Cu 0,5%) parece producir cambios que no siguen la tendencia general con la carga de cobre.

El comportamiento catalítico del sistema Cu-Ni/SiO₂-Al₂O₃ con alto contenido de Cu se asemeja al del catalizador Cu/SiO₂-Al₂O₃ y el rendimiento en GBL cae abruptamente. En cambio, el Cu agregado en pequeñas cantidades actuaría como un promotor estructural para obtener una fase de Ni⁰ con una superficie expuesta más activa para la hidrogenólisis selectiva de AS a GBL. Esta fase de Ni⁰ se obtiene a través

de los siguientes pasos: 1) obtención de un óxido de níquel conteniendo cobre ocluido en los intersticios de su estructura cristalina; 2) reducción en H₂ de este óxido para obtener una fase bimetálica Ni-Cu con pequeñas cantidades de Cu distribuida homogéneamente entre el “*bulk*” y la superficie. La relación metálica óptima para obtener esta fase sería $Cu/(Ni+Cu) = 0,05$, para relaciones $Cu/(Ni+Cu) > 0,1$ el rendimiento en GBL comienza a disminuir.

VI.1.6.- Respecto de los catalizadores de Co-Ni/SiO₂-Al₂O₃.

En estos catalizadores bimetálicos también se verificó, por DRX y RTP, la formación de posibles óxidos mixtos de Ni y Co, con estructura tipo espinela. Esto fue más notable, al igual que con Cu-Ni, cuando las cantidades de estos metales fueron similares. En los catalizadores con alta carga de Ni pareciera predominar la presencia de NiO soportado conteniendo Co en su estructura cristalina y de especies tipo aluminato de Ni que interacciona con el soporte. La relación atómica superficial $Co/(Ni+Co)$ resultó mayor que la correspondiente relación atómica de “*bulk*”, indicando que existe un importante enriquecimiento superficial de Co. Este enriquecimiento superficial fue mucho más importante en el caso de las muestras con bajo contenido de cobalto que en las de alta carga de este metal.

Teniendo en cuenta la relación atómica $Co/(Ni+Co) = 0,05$, se podría concluir que el Co está jugando, al igual que el Cu en el caso de los bimetálicos Cu-Ni, el rol de promotor estructural de la fase metálica de Ni y afectando su comportamiento catalítico. Sin embargo, de acuerdo con la caracterización por DRX, RTP y XPS, este catalizador parece ser algo más complejo que el de $Cu/(Ni+Cu) = 0,05$. La reducción del óxido mixto da lugar a una fase bimetálica Co-Ni en la que existiría un importante

enriquecimiento superficial en Co. Esta superficie, obtenida al agregar pequeñas cantidades de Co al sistema Ni/SiO₂-Al₂O₃, resultó ser activa y selectiva en la hidrogenólisis de AS a GBL. El agregado de cantidades mayores de Co, $\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Co}) \geq 0,1$, resultó en una superficie menos activa y selectiva para esta reacción. Dicha actividad se pierde rápidamente a medida que la relación $\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Co})$ se hace mucho mayor que 0,1.

VI.2.- Actividades futuras.

Como todo trabajo dinámico en la búsqueda de nuevos conocimientos, aparecen y quedan objetivos nuevos por cumplir. Considerando esta situación, se plantean acciones futuras para seguir con la tarea de investigación y desarrollo en el tema planteado en esta tesis.

Como se mencionó a lo largo de toda la tesis, uno de los objetivos más importantes alcanzado fue el desarrollo de catalizadores que resultaron activos y selectivos en la hidrogenación de AM a GBL. Sin embargo, es importante destacar que todos los catalizadores empleados fueron preparados por el mismo método: impregnación a humedad incipiente. Es sabido, que el método de preparación puede influir en las propiedades físico-químicas y catalíticas del catalizador. En este sentido, se generan nuevas expectativas de profundizar los estudios, analizando el comportamiento de la mismas formulaciones catalíticas pero empleando otros métodos de preparación. Entre estos métodos, se prevé la posibilidad de estudiar la influencia de, por ejemplo: a) co-precipitación, b) (co-) precipitación-deposición, c) adsorción.

Por otra parte, de acuerdo a las conclusiones obtenidas en esta tesis, se plantea la necesidad de profundizar los estudios referidos al mecanismo de reacción. Por ejemplo,

identificar los posibles intermediarios de reacción o las diferentes formas de adsorción sobre los sitios metálicos de las moléculas involucradas. Este objetivo se puede cumplir, al menos en parte, mediante estudios de reacción superficial a temperatura programada empleando DRIFTS, espectrometría de masas y eventualmente utilizando intercambio isotópico (moléculas marcadas).

Otro aspecto en el que sería importante avanzar es en el estudio de la estabilidad y desactivación de catalizadores basados en Ni, tanto mono como bimetálicos. Este estudio permitiría alcanzar un conocimiento mayor sobre los posibles caminos de reacción y desactivación. Además permitiría verificar algunas de las hipótesis propuestas a partir del estudio de desactivación de Cu/SiO₂, utilizadas para explicar los resultados obtenidos con Ni-(Cu,Co)/SiO₂-Al₂O₃.

Por último, no deja de ser interesante estudiar los mismos catalizadores utilizados en esta tesis, en la misma reacción de hidrogenación de AM, pero esta vez en fase líquida. Es decir, realizar una comparación del comportamiento de estos catalizadores en dos fases diferentes: gas y líquida.

ANEXO A

Análisis cromatográfico.

En este anexo se presentan las experiencias realizadas para identificar los picos de elusión de los componentes químicos involucrados en el análisis y encontrar las condiciones de operación del cromatógrafo en las que se logra la completa y adecuada separación de los mismos. Básicamente se busca establecer si la columna adoptada logra este propósito, si trabajará en régimen isotérmico o mediante un programa de rampas y mesetas de calentamiento y que caudal de gas carrier es el adecuado. Por último se presenta el cálculo de los factores de respuesta relativos del detector de ionización de llama utilizado (FID).

Identificación.

En la Tabla A.1 se presentan las mezclas de compuestos preparadas que se inyectaron al cromatógrafo. Todas estas fueron mezclas líquidas (binarias, ternarias o cuaternarias) de los diferentes compuestos para establecer el orden de elusión de los mismos y así poder identificarlos posteriormente durante un análisis. Se probaron varias condiciones cromatográficas hasta encontrar aquellas que resultaron mas adecuadas para la separación y posterior cuantificación de reactivos y productos.

Tabla A.1.- Mezclas preparadas y probadas en el cromatógrafo.

Número	Mezcla
1	GBL (pura)
2	THF-GBL
3	GBL-AM
4	GBL-AM-AS
5	THF-GBL-AM-AS
6	THF-GBL-AM-BDO
7	AP-GBL
8	AP-GBL-AB

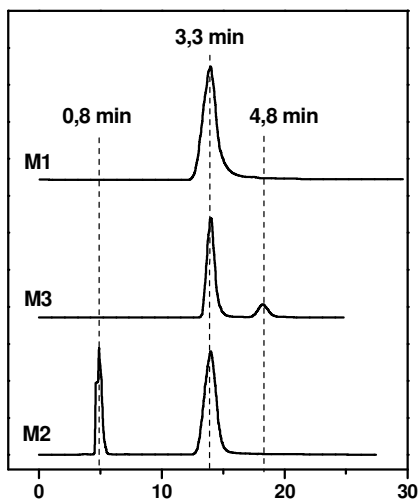


Figura A.1.- Mezclas 1, 2 y 3.

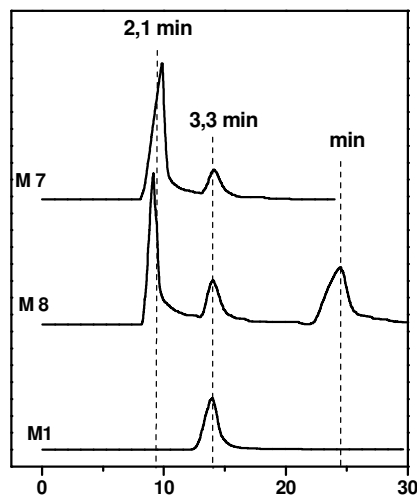


Figura A.2.- Mezclas 1, 7 y 8.

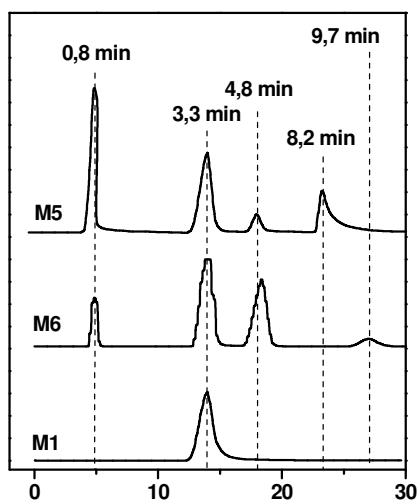


Figura A. 3.- Mezclas 1, 5 y 6.

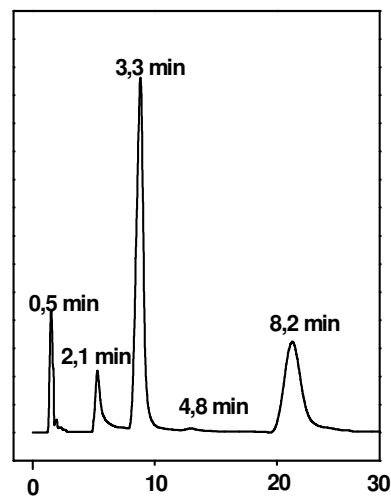


Figura A. 4.- Muestra separada y detectada en el cromatógrafo-FID.

Condiciones GC: $T_{col} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{N_2} = 6\text{ bar}$, Caudal de $N_2 = 90\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

En la serie de Figuras A.1, A.2 y A.3 mostradas a continuación se muestran algunos cromatogramas obtenidos con las mezclas presentadas en la Tabla A.1, en donde se aprecia que la separación lograda en la columna fue adecuada para una buena identificación y cuantificación.

Se comenzó inyectando la GBL pura (M1) para determinar el tiempo de elusión de este compuesto en la columna. Luego se inyectaron las mezclas binarias que tienen GBL presente, de manera que ya identificado el pico de GBL podemos establecer el

tiempo de elusión del segundo compuesto que forma la mezcla. Siguiendo con las mezclas ternarias y cuaternarias se logró determinar el tiempo de elusión de cada componente probado y así poder identificarlo posteriormente. Por último en la figura A.4 se muestra el cromatograma de una muestra realizada obtenido en una experiencia de actividad catalítica genérica. En la misma se ven los picos cromatográficos obtenidos y la identificación estos por sus tiempos de elusión.

En la Tabla A. 2 se presentan los tiempos de retención de cada compuesto detectado y las condiciones de operación del cromatógrafo. Las condiciones de análisis utilizadas aquí son las que posteriormente se adoptaron para realizar el análisis cromatográfico de reactivos y productos y son descritas con mas detalle en el Capítulo II.

Tabla A. 2.- Tiempos de retención de los compuestos probados. Condiciones GC: $T_{col} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{N_2} = 6\text{ bar}$, Caudal de $N_2 = 90\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

Componente	Tiempo de retención (min)
CH ₄	0,5 ^(a)
THF	08
AP	2,1
GBL	3,3
AM	4,8
AS	8,2
BDO	9,7

^(a) El tiempo del CH₄ se determinó realizando inyección de este compuesto puro.

Calibración.

El análisis cromatográfico y posterior cuantificación se basa en la detección de los compuestos carbonosos que se queman en la llama del FID. El detector tiene un factor de respuesta que depende de la geometría del mismo, del compuesto detectado y

de la temperatura del horno del FID. Como estas variables no cambian de experiencia a experiencia, basta con determinar una sola vez estos factores de respuesta para realizar una correcta cuantificación. El factor de respuesta se define mediante la relación dada por la Ecuación A.1.

$$f_i \equiv \frac{n_i}{A_i}$$

Ecuación A.1.

donde:

f_i : factor de respuesta del detector para el compuesto i.

n_i (mol): mol del compuesto i detectadas por el FID.

A_i (u.a.): área dada por el integrador en respuesta a la detección.

Para simplificar el trabajo y realizar el cálculo directo de las fracciones molares de cada componente detectado se definieron los factores de respuesta relativos. Para ello se realiza el cociente de cada factor de respuesta (f_i) y el factor de un compuesto elegido como referencia (f_r), esta relación se puede ver en la Ecuación A.2.

$$f_{ir} \equiv \frac{f_i}{f_r} = \frac{A_i \cdot n_i}{A_r \cdot n_r} = \frac{A_i \cdot x_i}{A_r \cdot x_r}$$

Ecuación A.2.

donde:

A_i (u.a.): es el área dada por el integrador para el componente i de la mezcla.

n_i, x_i : son las moles y la fracción molar del componente i.

A_r (u.a.): área dada por el integrador para el componente r (referencia).

n_r, x_r : son las moles y la fracción molar del componente r.

Se eligió el THF como componente de referencia respecto al cual se calcularon los factores relativos de cada componente ya que actúa como solvente de todos ellos.

Estos factores de respuesta relativos (f_{ir}) fueron calculados a partir de inyecciones directas al cromatógrafo de las mezclas líquidas binarias de todos y cada uno de los compuestos involucrados disueltos en THF. A partir de la relación de áreas dada por el integrador y conocida la composición molar (fracciones molares) de las soluciones inyectadas se determinaron los valores que se presentan en la Tabla A. 3 dada a continuación. Estos factores relativos son los que se utilizaron para realizar las cuantificaciones respectivas. Las condiciones del cromatógrafo son las mismas que las utilizadas durante la identificación.

Tabla A. 3.- Factores relativos al THF del detector FID para los compuestos involucrados en el análisis. Temperatura detector = 250 °C

Compuesto	Factor relativo - $f_{i/THF}$
THF	1
CH ₄	1
AP	1,30
GBL	1,24
AM	1,77
AS	1,10

Condiciones GC: $T_{col} = 120$ °C, $P_{N_2} = 6$ bar, Caudal de $N_2 = 90$ cm³·min⁻¹.

Cuantificación.

La cuantificación de las fracciones molares utilizadas para calcular la conversión, los rendimientos y las selectividades de una muestra realizada durante una experiencia de actividad catalítica cualquiera se realizaron de la siguiente manera.

Una vez determinados los factores de respuesta del FID y de acuerdo a la Ecuación A.2 podemos reescribirla como las Ecuaciones A.3 y A.4.

$$n_i = \frac{n_r}{A_r} \cdot (f_{ir} \cdot A_i)$$

Ecuación A.3.

$$n_T = \sum_{i=1}^m n_i = \frac{n_r}{A_r} \cdot \sum_{i=1}^m f_{ir} \cdot A_i$$

Ecuación A.4.

donde:

n_i , n_r y n_T : moles del componente i, del componente r y moles totales.

A_i y A_r (u.a): Area reportada por el integrador para el componente i.

f_{ir} : factor de respuesta relativo del componente i referido al r.

Como las moles del componente r (n_r) y el área del componente r (A_r) salen como factor común en la sumatoria de la Ecuación A.4, la definición de la fracción molar, Ecuación A.5, se simplifica y la expresión queda como se muestra en dicha ecuación.

$$y_i \equiv \frac{n_i}{n_T} = \frac{f_{ir} \cdot A_i}{\sum_{i=1}^m f_{ir} \cdot A_i}$$

Ecuación A.5.

La Ecuación A.5 junto con los factores relativos dados en la Tabla A. 3 y las áreas reportadas por el integrador son los elementos que se utilizaron para calcular las fracciones molares en cada experiencia. A partir de las fracciones molares se pudieron calcular la conversión, los rendimientos y las selectividades.

ANEXO B

Limitaciones difusionales.

En este anexo se presentan las experiencias realizadas para establecer las condiciones experimentales de operación en las que no se produzcan limitaciones difusionales externas (TME) y/o internas (TMI). De esta manera se aseguró de operar el reactor bajo condiciones de régimen químico. Se eligió el catalizador Ni(10%)/SiO₂-Al₂O₃ por ser uno de los más activos y estables en la hidrogenación de AM. Las condiciones de reacción fueron las que se presentan en la Tabla B.1 y son comunes para los dos grupos de experiencias: limitaciones a la TME y limitaciones a la TMI.

Tabla B. 1.- Condiciones operativas del reactor de las experiencias para verificar limitaciones a la TME y TMI.

Parámetro	Valor
Catalizador	Ni(10%)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃
Temperatura de reacción (°C)	170
Presión (bar)	1
Tiempo de contacto (g·h·mol _{AM} ⁻¹)	11,9
Relación H ₂ /AM	130

Transferencia de masa externa o extrapartícula (TME).

Para analizar la posible existencia de fenómenos de transferencia de masa en el exterior de la partícula catalítica, se llevaron a cabo ensayos catalíticos a diferentes caudales másicos superficiales de gas (G) manteniendo el resto de las condiciones operativas constantes (Tabla B.1). El tamaño medio de partícula utilizado ($D_p = 0,38$ mm) en estas experiencias no presenta limitaciones difusionales internas, lo cual es verificado en el punto siguiente. Se realizaron cinco experiencias variando el caudal másico superficial de gas, donde se evaluó en cada una la conversión de AM y los rendimientos en AS, GBL y AP durante un período de tres horas. Las condiciones de

Tabla B. 2.- Conversión de reactivo alcanzada luego de tres horas de reacción variando solo el caudal másico superficial de gas.

F_v ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	M (mg)	G ($\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	$X_A^{(a)}$ (%)
200	67	22000	99,0
150	50	16500	99,1
100	34	11000	97,9
50	17	5500	98,4
25	8,4	2750	24

F_v : caudal volumétrico de gas, M : masa de catalizador, G : caudal másico superficial de gas, $X_A^{(a)}$: conversión luego de tres horas de reacción. Las condiciones operativas son las descritas en la Tabla B.1, el tamaño medio de partícula (D_p) fue de 0,38 mm.

cada experiencia así como la conversión alcanzada, siempre manteniendo el resto de condiciones constantes, se muestran en la Tabla B.2.

Se observa en la Tabla B.2 (última columna) como la conversión, luego de tres horas de reacción, se mantiene prácticamente en el mismo valor (alrededor de 98%) para las diferentes condiciones de caudal másico superficial. Esto no ocurre con la experiencia correspondiente a un $G = 2750 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ en la que la conversión resultó bastante menor: 24%.

En la Figura B.1-(a) y (b) se presentan la conversión del reactivo y los rendimientos en productos luego de tres horas de reacción, en función del caudal másico superficial. Se aprecia en esta figura que, en cuatro de los cinco casos tanto la conversión como los rendimientos no se vieron modificados por variaciones del caudal másico superficial. Es decir, la variación de la fluidodinámica externa a la partícula no modificó la actividad intrínseca de la partícula catalítica (control químico). La disminución de estos cuando G tomó el menor valor de la serie de ($2750 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) es indicativa de problemas de transferencia de masa en la zona externa de la partícula.

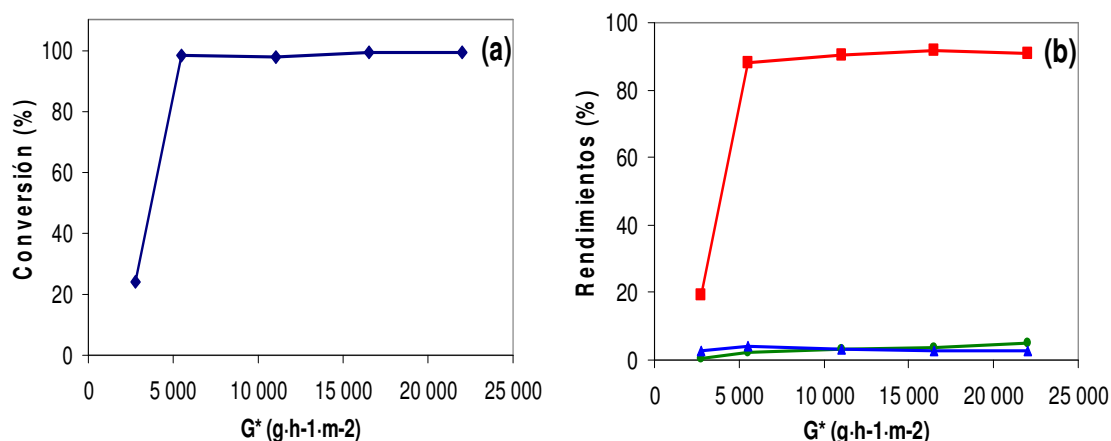


Figura B.1.- Conversión y rendimientos luego de tres horas de reacción en función del caudal másico superficial. Catalizador Ni(10)/SiO₂-Al₂O₃. T = 170 °C, P = 1 bar, W/F_{AM}⁰ = 11,9 g·h·mol_{AM}⁻¹, (a) Conversión AM, (b) Rendimientos: ■ AS, ● GBL, ▲ AP

En la zona de caudal másico superficial en que la conversión de reactivo y rendimientos en AS, GBL y AP permanecieron constantes se concluye que el sistema no presenta limitaciones difusionales externas. En otras palabras, se verificó que trabajando en condiciones de caudal másico superficial superiores a 5000 g·h⁻¹·m⁻² estamos en ausencia de limitaciones difusionales externas. Es decir, en las condiciones en que se realizaron las experiencias de actividad catalítica de esta tesis: $m = 50-100$ mg y $Fv = 150$ cm³·min⁻¹, que es equivalente a $G = 16500$ g·h⁻¹·m⁻² la TME no tuvo implicaciones de ningún tipo.

Transferencia de masa interna o intrapartícula (TMI).

Para analizar la posible presencia de fenómenos difusionales internos a la partícula se realizaron experiencias variando el diámetro medio de partícula del catalizador. De esta manera se puede establecer la existencia de limitaciones difusionales internas. Estas experiencias se realizaron empleando un valor de caudal másico superficial (16500 g·h⁻¹·m⁻²) que aseguró que no existieran limitaciones externas

y que fue determinado en las experiencias del punto anterior (limitaciones a la TME). Las condiciones operativas del sistema reaccionante son las mismas en todos los casos y son las presentadas en la Tabla B.1.

Se realizaron cinco experiencias en las que se evaluó la conversión de AM y los rendimientos en AS, GBL y AP. En la Tabla B.3 se presentan los rangos de tamaño de partícula utilizados y la conversión respectiva alcanzada luego de tres horas de reacción. En la Figura B.2-(a) se grafican estos valores de conversión y en la Figura B.2-(b) los rendimientos en productos, ambos en función del tamaño medio de partícula..

Se observa en la Tabla B.3 que cuando el tamaño medio de partícula (D_p) es muy grande, D_p mayor a 0,61 mm, la conversión disminuye considerablemente. En cambio, cuando se trabaja por debajo de este valor de D_p la conversión se mantiene aproximadamente constante en 98%. Un fenómeno similar se observó con los rendimientos en AS, GBL y AP como se aprecia en la Figura B.2-(b). Es decir, la caída en conversión de reactivo observada al aumentar el tamaño de partícula también se verificó en los valores de los rendimientos.

Tabla B.3.- Conversión de reactivo alcanzada luego de tres horas de reacción variando solo el tamaño de partícula de catalizador.

Rango mesh	$\langle D_p \rangle$ (mm)	$X_A^{(a)}$ (%)
> 14	1,4	85,7
14-25	1,06	75,5
25-35	0,61	98,6
35-80	0,38	99,1
< 80	0,18	98,7

$\langle D_p \rangle$: diámetro medio de las partículas, $^{(a)} X_A$: conversión de AM a las tres horas de reacción. Las condiciones operativas son las descritas en la Tabla B.1 y el caudal másico superficial de gas G fue $16500 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$.

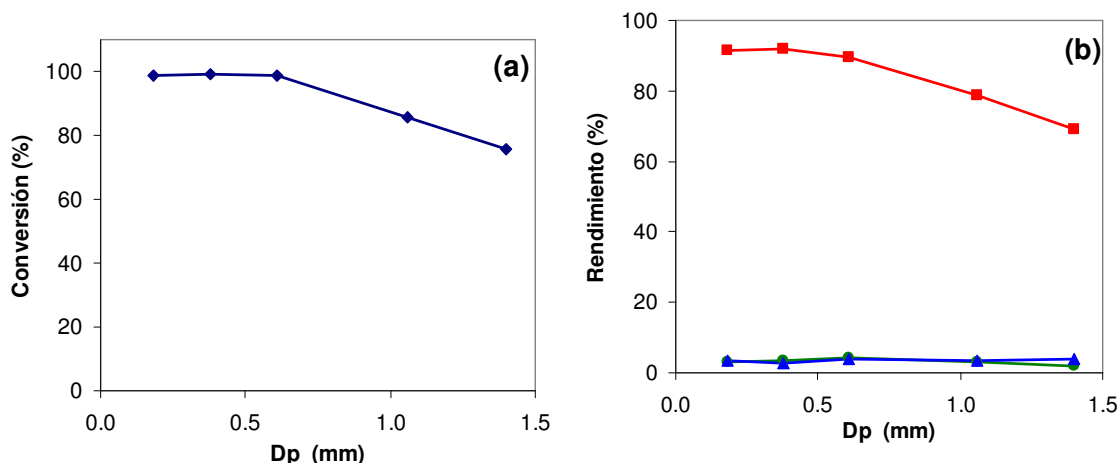


Figura B.2.- Conversión del AM luego de tres horas de reacción en función de los tamaños medios de partícula de catalizador (D_p). $T = 170$ °C - $P = 1$ bar - $W/F_{AM}^0 = 11,9$ g·h·mol_{AM}⁻¹ (a) Conversión AM, (b) Rendimientos: ■ AS, ● GBL, ▲ AP

De acuerdo a estas experiencias vemos que las limitaciones a la TMI aparecen cuando trabajamos con diámetros de partículas superiores a 0,6 mm (correspondientes a 25-35 mesh).

En la zona en que la conversión de reactivo y los rendimientos en productos permanecieron constantes, al disminuir el tamaño medio de partícula, se considera que son condiciones de trabajo bajo control químico y no existen limitaciones difusionales internas (caso tampoco externas). Como las experiencias se realizaron todas con tamaño medio de partícula de 0,38 mm, correspondiente al rango 35-80 mesh, la TMI tampoco presentó un inconveniente en este trabajo.

ANEXO C

*Modelo cinético de
desactivación.*

En este anexo se presentan las hipótesis y ecuaciones que componen el modelo de desactivación con actividad residual (DMRA) utilizado en el Capítulo III para modelar la desactivación observada con el catalizador de Cu/SiO₂.

Balance de materia del reactivo (AM).

El balance de materia para el AM de un reactor catalítico de lecho fijo, flujo continuo en una sola dirección (unidimensional) queda descrito por la Ecuación C1. En esta ecuación u es la velocidad del gas, C_{AM} es la concentración de AM en la fase gas, ρ_B la densidad del lecho catalítico, ε_B la porosidad del lecho catalítico y $(-r_{AM}^*)$ la velocidad de reacción superficial.

$$-u \frac{\partial C_{AM}}{\partial z} - \rho_B \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) \cdot (-r_{AM}^*)_t = \frac{\partial C_{AM}}{\partial t} \quad \text{Ecuación C.1}$$

Asumiendo que ε_B y ρ_B son aproximadamente constantes, la velocidad de reacción superficial, $(-r_{AM}^*)_t$, se puede reescribir como:

$$(-r_{AM})_t = \rho_B \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) \cdot (-r_{AM}^*)_t \quad \text{Ecuación C.2}$$

Utilizando esta expresión, Ecuación C.2, y considerando, a su vez, que el sistema se encuentra en estado estacionario y que no existe dispersión axial ni radial del reactivo, el balance de masas dado en Ecuación C.1 se simplifica a :

$$\frac{\partial X_{AM}}{\partial (W/F_{AM}^0)} = (-r_{AM})_t \quad \text{Ecuación C.3}$$

Donde, X_{AM} es la conversión de AM, W/F_{AM}^0 es el tiempo espacial y $(-r_{AM})_t$ es la velocidad de reacción a tiempo t que es función del tiempo debido al fenómeno de desactivación. Para separar esta dependencia de la cinética con el tiempo se define la actividad catalítica, a , a partir del cociente entre la velocidad de reacción a tiempo t , $(-r_{AM})_t$, y la velocidad de reacción a tiempo 0, $(-r_{AM})_0$. La ecuación C.4 dada a continuación expresa esta definición. De esta forma la funcionalidad con el tiempo queda englobada dentro de la actividad del catalizador y la cinética de la reacción se puede expresar independientemente del tiempo.

$$a(t) = \frac{(-r_{AM})_t}{(-r_{AM})_0} \quad \text{Ecuación C.4}$$

Cinética de la reacción.

Suponiendo que la cinética de la reacción principal viene dada por una expresión tipo ley de potencia, $(-r_{AM})_0$ se puede representar con la Ecuación C.5, en esta p_{AM} y p_{H_2} son las presiones parciales de los reactivos (AM e H_2), k es la constante cinética de la reacción de hidrogenación de AM y n_1 y m_1 los órdenes cinéticos de AM e H_2 respectivamente.

$$(-r_{AM})_0 = k \cdot p_{AM}^{n_1} \cdot p_{H_2}^{m_1} \quad \text{Ecuación C.5}$$

Cuando en condiciones de reacción se tiene exceso de H_2 (alta relación H_2/AM), el efecto de la variación molar del mismo puede ser razonablemente despreciado. Es decir, p_{H_2} es alta en relación a la p_{AM} y se puede considerar que es aproximadamente constante. Entonces se puede considerar que la velocidad de reacción $(-r_{AM})_0$ resulta

solo función de la presión parcial de AM y se puede plantear una pseudo-constante cinética, k_{AM} , dada por la Ecuación C.6:

$$k_{AM} = k \cdot p_{H_2}^{m_1} \quad \text{Ecuación C.6}$$

En esta última ecuación la funcionalidad de k_{AM} con la temperatura puede ser dada por una expresión de Arrhenius, Ecuación C.6, en la que el parámetro k_{AM0} es una pseudo-constante cinética intrínseca y E_a es la energía de activación aparente de la reacción.

$$k_{AM} = k_{AM0} \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad \text{Ecuación C.7}$$

Reemplazando las Ecuaciones C.6 y C.7 en C.5 y expresando p_{AM} en función de la conversión y la presión parcial de AM en la alimentación, p_{AM0} , la velocidad de reacción queda finalmente expresada como función de la temperatura y de la conversión de acuerdo a la Ecuación C.8:

$$(-r_{AM})_0 = k_{AM} \cdot p_{AM}^{n_1} = k_{AM0} \cdot e^{(-E_a/RT)} \cdot p_{AM0}^{n_1} \cdot (1 - X_{AM})^{n_1} \quad \text{Ecuación C.8}$$

Cinética de desactivación (modelo DMRA).

Las hipótesis más importantes utilizadas en el planteo del modelo de desactivación con actividad residual son las siguientes:

- El proceso de desactivación no es controlado por etapas de difusión.
- Hay una sola causa de desactivación.
- La reacción principal y de desactivación siguen mecanismos sencillos.

- No existe bloqueo de los poros.
- La superficie metálica del catalizador es homogénea.

En estas condiciones es posible deducir una expresión para la velocidad de desactivación con actividad residual (DMRA) dada por la Ecuación C.9. En esta ecuación los términos ψ_d y ψ_r son las funciones de desactivación y de regeneración respectivamente y dependen de las condiciones de operación del reactor. En la Ecuación C.9 se aprecia como la desactivación está representada por dos términos de diferentes digno, esto es, cada uno de ellos representa un fenómeno diferente. El primero, $\psi_r \cdot (a - a^{d_m})$, representa el fenómeno de regeneración in-situ y el segundo, $\psi_d \cdot a^d$, es la desactivación propiamente dicha. La actividad residual del catalizador se da cuando ambos términos se encuentran compensados.

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \psi_r \cdot (a - a^{d_m}) - \psi_d \cdot a^d \quad \text{Ecuación C.9}$$

Los órdenes cinéticos de desactivación d y d_m dependen del número de sitios activos involucrados en la reacción principal el primero, y en el número de sitios activos del proceso de desactivación, el segundo. Esta dependencia es sencilla y viene dada por las Ecuaciones C.10 y C.11.

$$d = \frac{(m + h - 1)}{m} \quad \text{Ecuación C.10}$$

$$d_m = \frac{(m - 1)}{m} \quad \text{Ecuación C.11}$$

A su vez, en estas expresiones el término m representa el número de sitios

activos involucrados en la etapa limitante de la reacción principal, esto es la hidrogenación de AM. De forma similar, h representa el número de sitios activos involucrados en la etapa limitante de la reacción lateral responsable de la desactivación del catalizador. Al igual que la expresión para la velocidad de reacción, Ecuación C.5, las funciones ψ_d y ψ_r se pueden expresar mediante leyes de potencia como las Ecuaciones C.12 y C.13.

$$\psi_d = k_d \cdot p_{AM}^{n_d} \quad \text{Ecuación C.12}$$

$$\psi_r = k_r \cdot p_{H_2}^{m_r} \quad \text{Ecuación C.13}$$

k_d y k_r son las constantes cinéticas para la desactivación y regeneración respectivamente y, al igual que k_{AM} , su funcionalidad con la temperatura es del tipo Arrhenius, Ecuaciones C.14 y C.15. Además, n_d y m_r son los órdenes cinéticos de las reacciones de desactivación y regeneración, respectivamente.

$$k_d = k_{d0} \cdot e^{(-E_d/RT)} \quad \text{Ecuación C.14}$$

$$k_r = k_{r0} \cdot e^{(-E_r/RT)} \quad \text{Ecuación C.15}$$

En las Ecuaciones C.14 y C.15 los parámetros E_d y E_r son las energías de activación de las etapas de desactivación y regeneración respectivamente, y k_{d0} y k_{r0} las constantes cinéticas intrínsecas.

Resolución del modelo integral.

De acuerdo a lo planteado hasta aquí, el modelo matemático que describe el comportamiento del reactor catalítico con desactivación está formado por dos ecuaciones diferenciales a derivadas parciales de primer orden: Ecuaciones C.3 y C.9. Estas dos ecuaciones están acopladas y deben ser resueltas simultáneamente mediante un algoritmo numérico. Las condiciones iniciales (CI) y de contorno (CC) para resolver este sistema son las siguientes:

$$CI: t = 0 \text{ y } \forall W/F_{AM}^0 \Rightarrow X_{AM} = 0, \quad a = 1 \quad \text{Ecuación C.16}$$

$$CC: W/F_{AM}^0 = 0 \text{ y } \forall t \Rightarrow X_{AM} = 0, \quad a = 1 \quad \text{Ecuación C.17}$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales junto con las expresiones algebraicas para la velocidad de reacción y las funciones ψ_d y ψ_r , Ecuaciones C.8 y C.12-C.15, es resuelto para unos valores dados de los parámetros cinéticos ($n_I, k_{AM}^0, E_a, m, h, n_d, k_{d0}, E_d, k_{r0}, E_r, m_r$). La resolución proporciona valores predichos de X_{AM} y W/F_{AM}^0 que se comparan con los valores experimentales obtenidos. Se utiliza un algoritmo de minimización de la sumatoria de los cuadrados de los residuos, Ecuación C.18, para estimar los parámetros cinéticos que mejor ajustan los datos experimentales. Para llevar a cabo este ajuste de los datos experimentales se utilizó regresión no-lineal multivariable.

$$F_{obj} = \sum ((X_{AM})_{exp} - (X_{AM})_{calc})^2 \quad \text{Ecuación C.18}$$

Por lo tanto, los parámetros cinéticos del modelo que pueden ser estimados al resolver el sistema considerando reactor integral son: k_{MA}^0 , E_a , n_l , k_{d0} , E_d , n_d , k_{r0} y E_r .

Resolución del modelo diferencial.

Cuando el nivel de conversión alcanzado es bajo, se puede simplificar el sistema al caso particular en el que el reactor se comporta como diferencial. Esto es, los parámetro X_{AM} , $a(t)$, ψ_d y ψ_r , etc. son constantes a todo lo largo del reactor. La ecuación diferencial, Ecuación C.3, que representa el balance de masas del reactor se simplifica y la actividad del catalizador definida en Ecuación C.4, permite expresar la conversión mediante una expresión algebraica dada por la Ecuación C.19.

$$(X_{AM})_t = (X_{AM})_0 \cdot a(t) \quad \text{Ecuación C.19}$$

En condiciones de reactor diferencial ψ_d y ψ_r también son constantes a lo largo del reactor, entonces, si se toman valores enteros prefijados de m y h , lo que fija los valores de d y d_m , la Ecuación C.9 se puede integrar directamente. Una vez realizada la integración y sustituyendo la expresión de la actividad hallada, para este caso, en la Ecuación C.19 se obtienen expresiones algebraicas explícitas del tipo dado en la Ecuación C.20.

$$(X_{MA})_t = \varphi[(X_{MA})_0, \psi_d, \psi_r, t] \quad \text{Ecuación C.20}$$

Ahora, para valores dados de $(X_{AM})_0$, ψ_d y ψ_r utilizando la Ecuación C.20 se pueden obtener valores calculados de $(X_{AM})_t$ como función del tiempo. Estos valores calculados son comparados con los valores experimentales por minimización de la sumatoria de los cuadrados de los residuos, Ecuación C.18, se obtienen valores de los

parámetros $(X_{AM})_0$, ψ_d y ψ_r que mejor ajustan los datos experimentales. En este caso lo que se obtiene del ajuste del reactor diferencial son estimadores de $(X_{AM})_0$, ψ_d y ψ_r para los pares de valores de m y h previamente fijados.