

Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería Química

TESIS

Presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de:

DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

En el campo de:

CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Título:

“CATALIZADORES SOPORTADOS A BASE DE METALES NO NOBLES ALTAMENTE DISPERSOS PARA LA OBTENCIÓN DE γ -BUTIROLACTONA A PARTIR DE ANHÍDRIDO MALEICO”

Realizada en:

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) UNL/
CONICET - Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC)

Autor:

ING. MATÍAS EZEQUIEL BERTONE

Director: **Dr. Alberto Julio Marchi**

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

Jurado evaluador: **Dra. Patricia Vazquez**

Dra. Gabriela Tonetto

Dr. Sergio De Miguel

A mi esposa Ivana

A mis padres, Sergio y Stella

A mis hermanos, Romina y Franco

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a Dios por mi vida, por la oportunidad de realizar este doctorado y por darme la capacidad y los recursos materiales, humanos y espirituales necesarios para concluir esta tesis.

Agradezco también a todas las personas que, directa o indirectamente, colaboraron para que este trabajo pueda llevarse a cabo:

A mi director, Alberto, que es un ser único en su especie. Por la confianza, por el trato, por siempre escuchar y considerar valiosa cualquier idea u opinión que le haya manifestado. Por el interés en mi trabajo y en mi formación. Por las muchas horas dedicadas. Por leer y contestar los correos durante los fines de semana. Y la lista sigue...

A mi codirectora, Teresita, por su guía fundamental durante la realización de esta tesis. Por su sentido práctico, y su capacidad de organización, pudimos mantenernos anclados al planeta Tierra.

A Camilo, por su amistad, por el aliento, por nunca negarme una mano. Por su invaluable asistencia en el trabajo experimental, por las horas y horas de discusiones muy valiosas (algunas científicas, otras no tanto). Y por todo el trabajo previo, sin el cual no hubiera sido posible realizar esta tesis.

A los compañeros del ex-laboratorio 51: Charito Vignatti y Sol Ávila, que siempre se mostraron dispuestas a colaborar de la forma que sea, brindando desde consejos y aliento, hasta herramientas y tuercas, y a Eduardo Rincón, que ya no trabaja con nosotros pero su recuerdo será imborrable.

A los becarios que a lo largo de estos años tuvieron que soportarme en el laboratorio y la oficina, y fueron todos excelentes compañeros: Hernán Duarte, Pablo Nieres, Darío Segobia,

Juan Zelin, Magda Villaverde, Edu Pighin, Pablo Luggren. A Lucía Sosa, Kateryne Montañez Valencia, Mauro Acevedo, Alejandra Nieva, Nicolás Vanoy, Francisco González, Pablo Torresi.

También me gustaría agradecer al resto de los integrantes del GICIC por aportar su compañerismo y observaciones: Nicolás Bertero, Silvina Regenhardt, Andrés Trasarti, Cristian Ferreti, Ma. Eugenia Sad, Cristina Padró, Verónica Diez, Isabel Di Cosimo, y Carlos Apesteguía.

A los integrantes del taller del Instituto, Claudio y Pablo, por su predisposición a colaborar siempre que fuera posible. A Ma. Fernanda Mori por la obtención de los espectros de XPS y el asesoramiento brindado. Al Dr. Victor Sebastian de la Universidad de Zaragoza, por las observaciones TEM y la asistencia en su interpretación.

A los miembros del jurado, por haber asumido la responsabilidad de evaluar esta tesis.

A las instituciones que financiaron este trabajo: UNL, ANPCyT, y especialmente CONICET, por otorgarme además una beca doctoral.

Por último, quiero agradecer a las personas que, aunque no colaboraron directamente en la concreción de este trabajo, siempre me dieron su apoyo y sin los cuales hubiera sido imposible perseverar: A mis amigos de la vida, a mis padres y hermanos... y especialmente a mi esposa Ivana, por compartir cada uno de mis días, por estar en los buenos y malos momentos, y por comprenderme y alentarme en todo momento. Gracias de corazón.

Matías

ÍNDICE GENERAL

<i>Sección</i>	<i>Página</i>
<i>Dedicatoria</i>	<i>iii</i>
<i>Agradecimientos</i>	<i>v</i>
<i>Índice general</i>	<i>vii</i>
<i>Resumen</i>	<i>xiii</i>

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

I.1. Introducción	I-3
I.1.1. Importancia industrial	I-3
I.1.2. Panorama Nacional	I-5
I.1.3. Obtención industrial de γ -butirolactona	I-9
I.1.3.a. Deshidrogenación de 1,4-Butanodiol	I-10
I.1.3.b. Hidrogenación de ésteres maleicos	I-10
I.1.3.c. Hidrogenación de anhídrido maleico.....	I-12
I.2. Objetivos.....	I-13
I.3. Análisis bibliográfico	I-15
I.3.1. Hidrogenación de AM con catalizadores preparados por coprecipitación	I-16
I.3.2. Hidrogenación de AM con catalizadores preparados por el método de mezclado	I-26
I.3.3. Hidrogenación de AM con catalizadores preparados por impregnación	I-28
I.4. Análisis de la información recopilada y perspectivas.....	I-35
I.4.1. Fundamentos del método de precipitación-deposición.....	I-36
I.4.2. Implementación del método de precipitación-deposición	I-40
I.4.3. Resumen y justificación de las técnicas escogidas	I-43
I.5. Bibliografía.....	I-46

CAPÍTULO II: EXPERIMENTAL

II.1. Gases, patrones y reactivos.....	II-3
II.1.1. Gases utilizados	II-3
II.1.2. Precursores metálicos	II-3
II.1.3. Reactivos y estándares cromatográficos.....	II-4
II.1.4. Soportes sólidos.....	II-4

II.2. Preparación de los catalizadores.....	II-4
II.2.1. Acondicionamiento de los soportes.....	II-5
II.2.2. Preparación de soluciones	II-6
II.2.3. Método de precipitación-deposición	II-7
II.2.3.1. Fundamentos del método	II-7
II.2.3.2. Equipo de precipitación	II-8
II.2.3.3. Descripción experimental del método	II-9
II.2.4. Tratamientos térmicos	II-10
II.2.4.1. Objetivo y conceptos importantes.....	II-10
II.2.4.2. Descripción del equipo de tratamientos térmicos	II-12
II.2.4.3. Procedimiento y condiciones experimentales.....	II-13
II.2.5. Resumen del procedimiento de preparación.....	II-14
II.3. Técnicas de caracterización empleadas.....	II-15
II.3.1. Contenido metálico por Absorción Atómica.....	II-16
II.3.1.1. Fundamento del análisis por A.A.	II-16
II.3.1.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	II-17
II.3.2. Fisorción de N ₂ a - 196 °C	II-17
II.3.2.1. Fundamentos del método BET	II-18
II.3.2.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	II-19
II.3.3. Estructura cristalina por difracción de rayos X	II-21
II.3.3.1. Fundamentos de la técnica de DRX.....	II-21
II.3.3.2. Configuración y condiciones experimentales	II-23
II.3.3.3. Estimación del tamaño medio de cristalito	II-24
II.3.4. Reducción a temperatura programada	II-25
II.3.4.1. Descripción del equipo de RTP	II-26
II.3.4.2. Procedimiento experimental y condiciones	II-27
II.3.5. Quimisorción selectiva de gases.....	II-29
II.3.5.1. Quimisorción volumétrica estática de H ₂	II-30
II.3.5.1.a. Descripción del equipo volumétrico estático	II-30
II.3.5.1.b. Procedimiento y condiciones experimentales	II-32
II.3.5.1.c. Tratamiento de datos y cálculos	II-33
II.3.5.2. Quimisorción de N ₂ O por pulsos	II-34
II.3.5.2.a. Descripción del equipo	II-36
II.3.5.2.b. Procedimiento y condiciones experimentales	II-36

II.3.5.3. Determinación del tamaño de partícula a partir de la dispersión.....	II-40
II.3.6. Desorción de NH ₃ a temperatura programada.....	II-40
II.3.6.1. Descripción del equipo	II-42
II.3.6.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	II-42
II.3.7. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	II-45
II.3.7.1. Fundamentos de la técnica	II-46
II.3.7.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	II-47
II.3.7.3. Estimación del tamaño de partícula metálica	II-48
II.3.8. Microscopía electrónica de transmisión	II-51
II.3.8.1. Fundamentos de la técnica	II-51
II.3.8.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	II-52
II.3.9. Oxidación a temperatura programada.....	II-53
II.3.9.1. Descripción del equipo de OTP	II-53
II.3.9.2. Procedimiento experimental y condiciones	II-55
II.4. Actividad catalítica.....	II-56
II.4.1. Equipo de actividad catalítica.....	II-56
II.4.1.1. Descripción general del equipo.....	II-56
II.4.1.2. Detalles constructivos	II-59
II.4.2. Descripción de los ensayos catalíticos realizados	II-62
II.4.2.1. Condiciones generales de operación del equipo	II-62
II.4.2.2. Ensayos catalíticos realizados.....	II-63
II.5. Análisis cromatográfico	II-66
II.5.1. Condiciones de análisis	II-67
II.5.2. Calibración y cuantificación.....	II-68
II.6. Bibliografía	II-71

CAPÍTULO III: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS MONOMETÁLICAS

III.1. Introducción	III-3
III.2. Preparación y caracterización de los precursores hidratados.....	III-4
III.2.1. Preparación de los precursores hidratados	III-4
III.2.2. Caracterización de los precursores hidratados	III-6
III.3. Caracterización de los precursores calcinados	III-8

III.3.1. Contenido metálico y propiedades texturales.....	III-9
III.3.2. Difracción de rayos X	III-11
III.3.3. Reducción a temperatura programada.....	III-13
III.4. Caracterización de las muestras reducidas	III-19
III.4.1. Selección de las condiciones de reducción	III-19
III.4.2. Difracción de rayos X	III-22
III.4.3. Capacidad de quimisorción de H ₂ y dispersión metálica	III-25
III.5. Caracterización complementaria de las muestras de Ni.....	III-30
III.5.1. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	III-30
III.5.2. Microscopía electrónica de transmisión.....	III-35
III.5.3. Desorción-descomposición de NH ₃ a temperatura programada	III-42
III.6. Modelo de Precipitación-Deposición.....	III-48
III.6.1. Consideraciones previas: especies en solución	III-48
III.6.2. Planteo del modelo para las muestras de Ni.....	III-52
III.6.2.1. Nivel 1: Formación del hidroxisilicato superficial	III-52
III.6.2.2. Nivel 2: Crecimiento del hidroxisilicato en láminas	III-54
III.6.2.3. Nivel 2': Formación de hidroxicarbonatos e hidróxido de Ni superficiales....	III-55
III.6.3. Discusión.....	III-56
III.7. Conclusiones.....	III-60
III.8. Bibliografía.....	III-63

CAPÍTULO IV: EVALUACIÓN CATALÍTICA DE MUESTRAS MONOMETÁLICAS

IV.1. Introducción	IV-3
IV.2. Catalizadores soportados sobre SiO₂	IV-5
IV.2.1. Conversión de anhídrido maleico	IV-5
IV.2.2. Rendimientos en los productos	IV-7
IV.2.2.1. Catalizador Cu/SiO ₂	IV-7
IV.2.2.2. Catalizador Co/SiO ₂	IV-8
IV.2.2.3. Catalizador Ni/SiO ₂	IV-12
IV.2.3. Resumen parcial comparativo	IV-17
IV.2.4. Oxidación a temperatura programada	IV-22
IV.3. Catalizador Ni/SiO₂-Al₂O₃	IV-28

IV.3.1. Conversión de anhídrido succínico	IV-29
IV.3.2. Rendimientos en productos de hidrogenólisis	IV-31
IV.3.3. Oxidación a temperatura programada	IV-33
IV.4. Resumen y discusión para catalizadores de Ni	IV-35
IV.4.1. Actividad hidrogenolítica y selectividad a γ -butirolactona.....	IV-36
IV.4.2. Desactivación y oxidación a temperatura programada	IV-46
IV.5. Resumen y conclusiones	IV-50
IV.6. Bibliografía	IV-54

**CAPÍTULO V: MEJORAS EN LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL NI:
BIMETÁLICOS CU-NI/SIO₂-AL₂O₃**

V.1. Introducción.....	V-3
V.2. Preparación y caracterización de los precursores hidratados	V-4
V.2.1. Preparación de los precursores hidratados	V-4
V.2.2. Caracterización por DRX	V-6
V.3. Caracterización de los precursores calcinados y de las muestras reducidas	V-8
V.3.1. Contenido metálico y propiedades texturales.....	V-8
V.3.2. Difracción de rayos X.....	V-10
V.3.3. Reducción a temperatura programada	V-14
V.3.4. Capacidad de quimisorción de H ₂	V-16
V.3.5. Espectroscopía XPS	V-18
V.3.5.1. Descripción de los espectros.....	V-18
V.3.5.2. Discusión	V-23
V.3.6. Resumen de los resultados de caracterización	V-28
V.4. Actividad catalítica.....	V-30
V.4.1. Conversión de anhídrido succínico	V-31
V.4.2. Rendimientos a productos de hidrogenólisis.....	V-35
V.4.3. Selectividad a GBL	V-37
V.5. Oxidación a temperatura programada.....	V-40
V.6. Conclusiones.....	V-44
V.7. Bibliografía.....	V-46

CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES FINALES

VI.1. Introducción	VI-3
VI.2. Catalizadores monometálicos	VI-4
VI.2.1. Propiedades fisicoquímicas de los sólidos obtenidos	VI-4
VI.2.2. Desempeño catalítico	VI-5
VI.3. Catalizadores bimetálicos.....	VI-7
VI.4. Tareas a futuro.....	VI-9

RESUMEN

La γ -butirolactona (GBL) es uno de los productos de la hidrogenación del anhídrido maleico (AM), que posee una amplia variedad de usos en la industria química. En nuestro país se produce AM, la mayor parte del cual se exporta, mientras que la GBL que se utiliza es importada en su totalidad. Por tal motivo, su producción local permitiría cubrir la demanda interna, y a su vez, exportar un producto de mayor valor agregado que el AM.

La principal desventaja de la hidrogenación de AM para obtener GBL a nivel industrial, en fase líquida o gas, es el requisito de altas presiones de trabajo. Previamente se logró superar esta limitación llevando a cabo el proceso en fase gas y a presión atmosférica, con catalizadores de metales no-nobles preparados por impregnación a humedad incipiente. De todos modos, para obtener buenos rendimientos en GBL fue necesario utilizar temperaturas mayores a los 200 °C, por lo que su desempeño aún es factible de ser mejorado. Con el objetivo de obtener alta actividad y selectividad a GBL a temperaturas moderadas, en esta tesis se estudiaron catalizadores de metales no-nobles, preparados por precipitación-deposición a pH constante (PD), en la hidrogenación/ hidrogenólisis de AM en fase gas y a presión atmosférica.

En una primera instancia, se prepararon muestras monometálicas de Cu, Co y Ni sobre SiO_2 , y de Ni sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SA). Sus propiedades se compararon con las de muestras análogas preparadas por impregnación a humedad incipiente. Se determinó que utilizando el método PD se forman fases hidroxisilicato firmemente ancladas al soporte, diferentes a los óxidos que se obtienen utilizando impregnación, lo que permite obtener por reducción, una fase metálica compuesta por nanopartículas con tamaños entre 3 y 7 nm, distribuidas homogéneamente sobre la superficie del soporte. A partir de los resultados de caracterización fisicoquímica, fue posible proponer un modelo para la obtención del sólido por precipitación-deposición a pH constante, que explica la estructura final del mismo.

Al ser evaluado catalíticamente, Cu/SiO₂ presentó una actividad hidrogenante escasa y una actividad hidrogenolítica nula, además de una severa desactivación. Co/SiO₂ fue más activo en hidrogenación y muy activo en hidrogenólisis de anhídrido succínico (AS), pero poco selectivo a GBL. Ni/SiO₂ fue el más activo, selectivo y estable de los tres, presentando conversión total de AM incluso a 170 °C, y un rendimiento máximo a GBL en estado estacionario de 42 % a 220 °C.

Luego se evaluó Ni/SA, comparando su desempeño con Ni/SiO₂ preparado por PD, y ambos con sus análogos preparados por impregnación. Los catalizadores de Ni preparados por PD resultaron más activos y selectivos que los preparados por impregnación, gracias a su fase metálica más dispersa. A su vez, entre los catalizadores preparados por PD, Ni/SA fue más activo y selectivo a GBL que Ni/SiO₂, lo que fue atribuido a la fase metálica particular lograda por la interacción del precursor con el soporte, y a la presencia de sitios duales metal-ácido de Lewis que hidrogenolizan selectivamente AS a GBL. Este catalizador se desactivó parcialmente hasta alcanzar un estado estacionario, logrando rendimientos finales en GBL de hasta el 81 % a 195 °C.

Por último se prepararon, caracterizaron y evaluaron formulaciones bimetálicas Cu-Ni/SA, con bajas proporciones de Cu. Se logró la obtención de hidroxisilicatos mixtos de Cu y Ni, por cuya reducción se forman nanopartículas bimetálicas tipo aleación Cu-Ni, enriquecidas superficialmente en Cu. Las propiedades de la fase bimetálica son diferentes a las de ambos metales por separado, y dependen de la relación Cu/(Cu+Ni). Al aumentar el contenido de Cu se logra una disminución en la desactivación de los catalizadores. Además, a 170 °C, aumenta la actividad hidrogenolítica hasta una relación molar óptima Cu/(Cu+Ni)= 0,02, dando un rendimiento en GBL en estado estacionario del 60 %, contra 30 % para Ni/SA a dicha temperatura. Aumentar el contenido de Cu por encima de Cu/(Cu+Ni)= 0,02 resulta en un efecto inhibitorio.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Contenidos

I.1. Introducción	I-3
I.1.1. Importancia industrial	I-3
I.1.2. Panorama Nacional	I-5
I.1.3. Obtención industrial de γ -butirolactona	I-9
I.1.3.a. Deshidrogenación de 1,4-Butanodiol	I-9
I.1.3.b. Hidrogenación de ésteres maleicos	I-10
I.1.3.c. Hidrogenación de anhídrido maleico	I-11
I.2. Objetivos	I-13
I.3. Análisis bibliográfico	I-15
I.3.1. Hidrogenación de AM con catalizadores preparados por coprecipitación	I-16
I.3.2. Hidrogenación de AM con catalizadores preparados por el método de mezclado	I-26
I.3.3. Hidrogenación de AM con catalizadores preparados por impregnación	I-28
I.4. Análisis de la información recopilada y perspectivas	I-35
I.4.1. Fundamentos del método de precipitación-deposición	I-36
I.4.2. Implementación del método de precipitación-deposición	I-40
I.4.3. Resumen y justificación de las técnicas escogidas	I-43
I.5. Bibliografía	I-46

I.1.Introducción

I.1.1. Importancia industrial

El anhídrido maleico (AM, 2,5-furandiona) es el anhídrido cíclico del ácido maleico o ácido *cis*-butenodioico. Originalmente fue obtenido a escala industrial a partir de la oxidación catalítica de benceno en fase gas (National Aniline and Chemical Co., Inc., 1933). Debido principalmente al incremento de los costos de la materia prima, a su clasificación como material peligroso, y al bajo rendimiento en carbono del proceso (a la molécula de producto solamente se incorporan 4 átomos de C de los 6 de la materia prima), se produjo su desplazamiento gradual por la oxidación parcial de n-butano, siendo Monsanto la primera compañía en montar una planta para producción de AM por dicho proceso en 1983. Actualmente, más del 80 % de la producción mundial de AM se realiza a partir de n-butano [1].

En la Fig. I.1 se muestra el esquema de reacción más ampliamente aceptado para la hidrogenación/ hidrogenólisis de anhídrido maleico (AM) a bajas presiones. Dichas reacciones son de gran interés industrial debido a que, dependiendo de las condiciones, pueden obtenerse como productos anhídrido succínico (AS), γ -butirolactona (GBL), ácido propiónico (AP), tetrahidrofurano (THF) y 1,4-butanodiol (BDO), todos con amplia utilidad en la industria química [1]. Por ejemplo, puede destacarse que:

- El AS es un intermediario en las industrias química, farmacéutica y alimenticia utilizado en la fabricación de ésteres, polímeros, productos farmacéuticos, agroquímicos, tinturas, surfactantes, aditivos para lubricantes y alimentos, materiales ignífugos y fragancias.

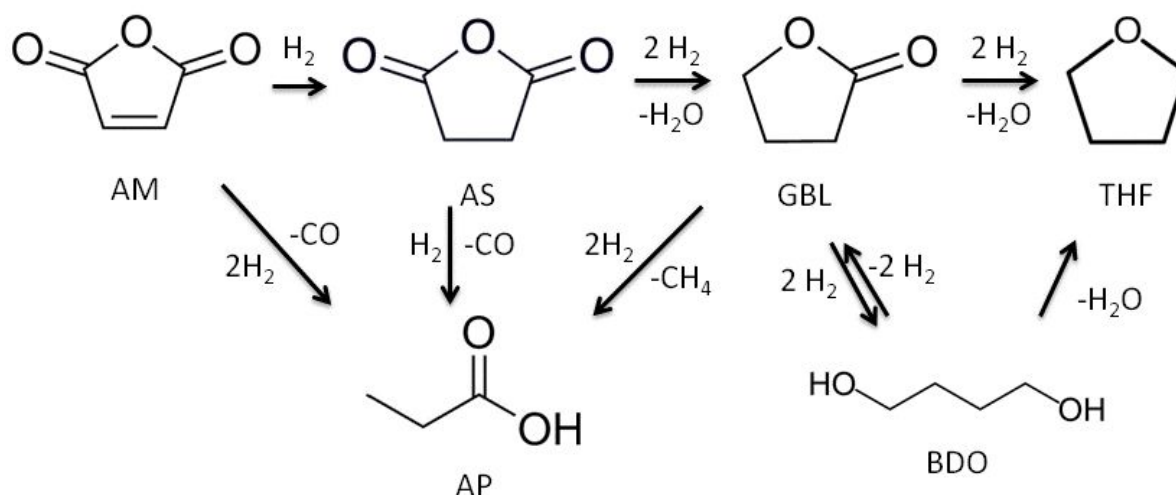


Figura I.1. Esquema de hidrogenación-hidrogenólisis de anhídrido maleico.

- La GBL y algunos de sus derivados encuentran una aplicación industrial muy importante como solventes “verdes”, debido a las legislaciones cada vez más estrictas que obligan el reemplazo de los “clásicos” solventes clorados [2]. La GBL además es muy utilizada en limpieza de circuitos electrónicos, como co-solvente en la fase líquida de capacitores electrolíticos [3] y fotoresistores [4] y como aditivo o solvente electrolítico en baterías de ión Li [5].
- En Química Fina la GBL es utilizada como intermediario en la síntesis de pirrolidonas y sus derivados [6], para obtener α -acetobutirolactona (molécula base para la síntesis de vitamina B1) [7] y como catalizador de polimerización [8]. También forma parte de las formulaciones de varios herbicidas y productos farmacéuticos, y suele usarse como aditivo de tintas de impresión [2].
- El AP es ampliamente utilizado en la industria química y alimenticia. Una de sus aplicaciones se encuentra en la fabricación de fibras sintéticas obtenidas de celulosa. También se utiliza como conservante de alimentos, y algunos de sus ésteres como saborizantes y fragancias frutales y florales. Sus sales se usan en veterinaria para el tratamiento de dermatosis, infecciones y artritis [9].

- El BDO se utiliza en la fabricación de resinas sintéticas tipo poliéster, principalmente polibutilen-tereftalato (PBT) empleado en electrónica y en la industria automotriz, y poliuretanos y sus derivados para la industria de las pinturas y los plásticos [10].
- El THF es ampliamente utilizado como solvente aprótico en la industria electrónica y como materia prima en la manufactura de politetrametilen-eter-glicol (PTMEG), que es un componente importante de elastómeros y fibras expandidas [11].

El AP, la GBL, el THF y el BDO son productos de escala *commodity* o *pseudo-commodity*, de gran interés industrial debido a su variado uso y a la creciente demanda de sus derivados, fundamentalmente los plásticos. En la presente tesis, la atención se centrará principalmente en la obtención catalítica de GBL a partir de AM.

I.1.2. Panorama Nacional

En el país se produce AM en la planta de YPF localizada en Ensenada, cuya capacidad de producción es de 18.000 t/a. YPF utiliza el proceso desarrollado por Scientific Design [12,13], cuya unidad principal es un reactor de lecho fijo, y utiliza n-butano y aire como materias primas.

En la Fig. I.2 se presentan datos publicados por el Instituto Petroquímico Argentino [14] sobre la producción nacional y la cantidad exportada de AM en el período 2004-2013, ambas en toneladas/año. La diferencia entre ambos valores resulta del llamado “consumo aparente”, que indica cuánto AM se consume a nivel local en base anual. Este consumo aparente representó en promedio el 30 % de la producción de AM, destinado principalmente a la industria de las resinas poliéster y maleicas. En la Fig. I.3 se presenta la estructura del mercado local de AM correspondiente al año 2013.

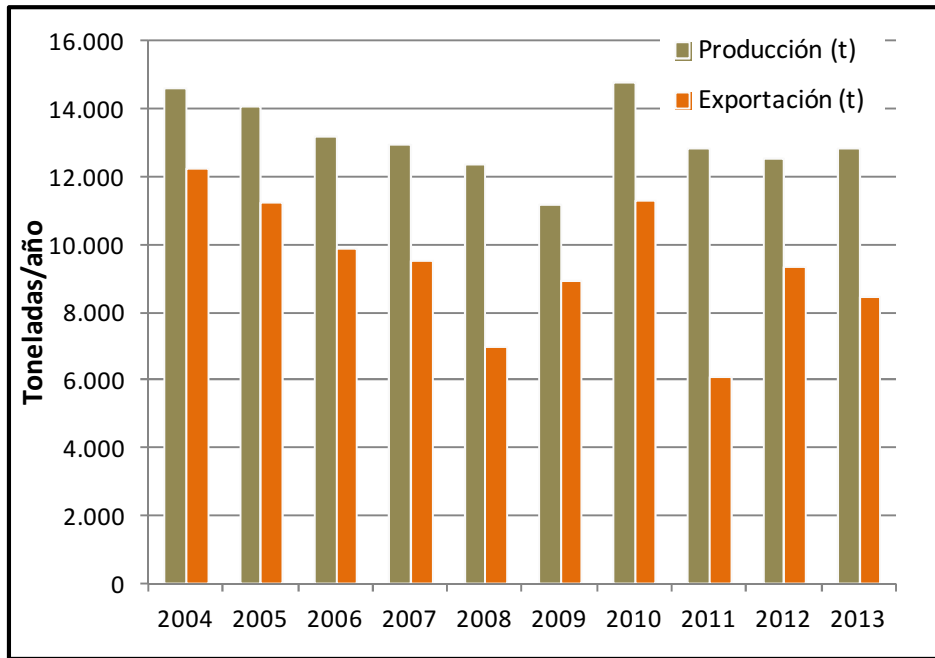


Figura I.2. Volúmenes de producción local y exportación de AM en el período 2004-2013 [14].

Cabe aclarar que también existen operaciones de importación de AM, pero el volumen de las mismas es despreciable frente al volumen de producción, por lo que no se considerará en el siguiente análisis.

Los datos presentados en la Fig. I.2 muestran que:

- a) El volumen de producción promedio en el período fue de aproximadamente 13000 t/año. Este volumen de producción no es muy alto si consideramos que el AM es un *commodity*. Además, representa una utilización promedio del 70 % de la capacidad instalada, en otras palabras, existe un 30 % de capacidad ociosa.
- b) El consumo aparente estuvo entre 2500 t/año (2004) y 6900 t/año (2011), con un promedio de 4000 t/año (30 % del volumen de producción).
- c) En el período analizado, el nivel de exportaciones de AM promedio fue de unas 9000 t/año. Esto representa un 70 % del volumen de producción. El volumen de producción de AM fue fluctuante en el período, en general siguiendo la fluctuación de la exportación.

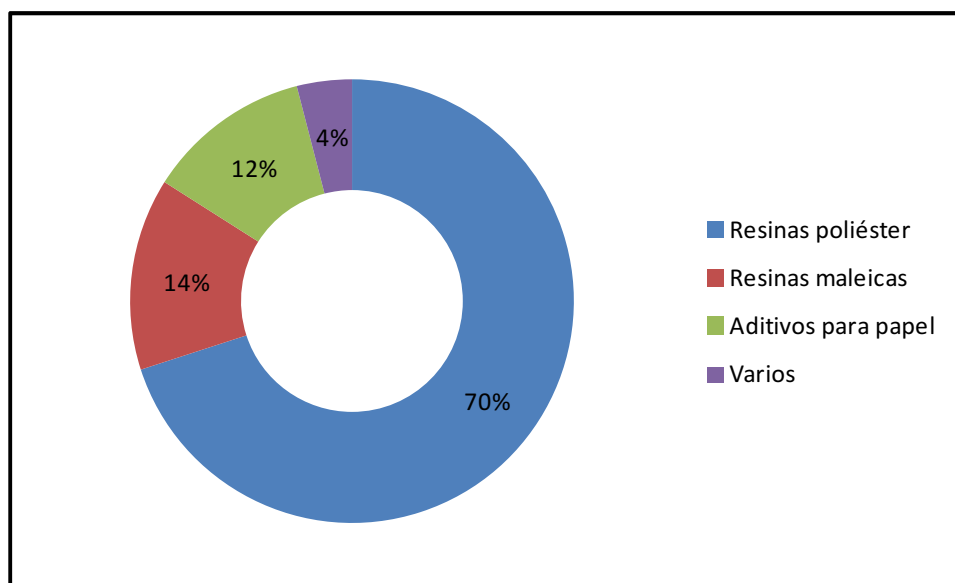


Figura I.3. Estructura del mercado de consumo nacional de AM en el año 2013 [14].

En la Fig. I.4 se presenta la evolución de los precios *free on-board* (F.O.B.) de exportación de AM y de importación de GBL y THF, para el período 2005-2014. Más allá de las variaciones interanuales, se observa que los precios de los productos de hidrogenación de AM siempre estuvieron por encima del precio del mismo, llegando en algunos casos a triplicarlo (GBL en el año 2012) o a cuadruplicarlo (THF en el año 2006). En el mismo período, se importaron un promedio de 410 t/año de GBL y 66 t/año de THF [15]. Si bien la demanda de estos productos no es elevada a nivel nacional en relación a la producción de AM, su producción local permitiría cubrir la demanda interna, y a su vez, exportar un producto de mayor valor agregado que el AM. Además, este aumento del consumo local de AM para la elaboración de productos de mayor valor agregado favorecería la reducción de la capacidad ociosa de la planta de Ensenada, y ayudaría a estabilizar el mercado al reducir la dependencia de la producción de AM respecto de la demanda externa.

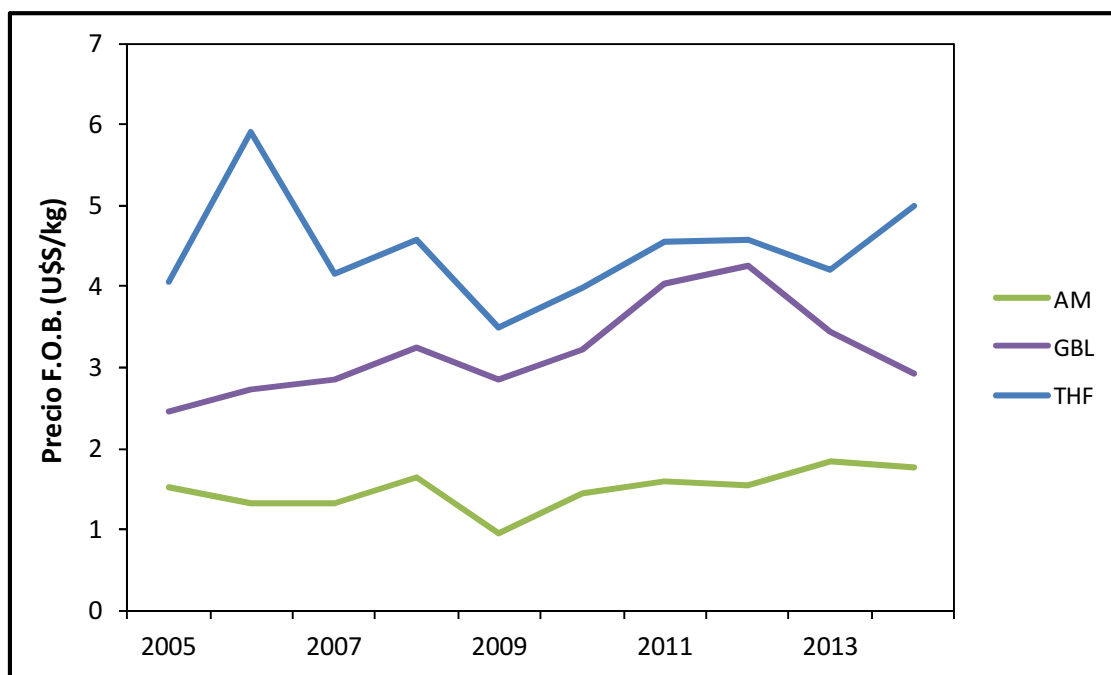


Figura I.4. Evolución de los precios FOB de exportación (AM) y de importación (GBL, THF) en el período 2005-2014 [15].

Además, es importante destacar que la materia prima para la producción de AM, el n-butano, es producido en grandes cantidades a nivel nacional, y gran parte del mismo se exporta a un precio relativamente bajo (entre 400 y 800 U\$/t, Tabla I.1) [14]. En consecuencia, por un lado, se cuenta con materia prima suficiente para la producción de AM, y por otro, parte del n-butano que actualmente se exporta pasaría a utilizarse para la manufactura de AM y/o GBL, de mayor valor agregado, lo que es claramente favorable desde el punto de vista económico.

En resumen, si bien la demanda local de GBL es significativamente menor que el nivel de exportación de AM, de utilizarse el mismo para producir GBL se podría cubrir la demanda interna y exportar el excedente. De esta forma, se producirían dos efectos: uno de sustitución de importaciones, y otro de exportación de un producto de mayor valor agregado que la materia prima. Ambos efectos tenderían al desplazamiento favorable de la balanza comercial. Además, al aumentar la demanda interna de AM, y además contar con otro producto exportable, se podrían reducir las fluctuaciones de su producción y aprovechar mejor la

Tabla I.1. Producción nacional, consumo interno, exportación y precio FOB de n-butano en el período 2009-2013 [14].

Año	2009	2010	2011	2012	2013
Producción (t)	1.154.785	1.128.203	1.110.648	1.061.878	1.004.445
Consumo petroquímico (t)	12.778	16.887	14.642	14.289	14.649
Otros consumos (t)	569.284	548.496	504.821	693.262	667.244
Exportación Total (t)	585.717	562.820	591.538	354.752	322.937
Precio medio exportación (FOB U\$\$/t)	418	637	816	792	801

capacidad instalada para su fabricación. Por otra parte, la producción local de GBL implicaría una contribución indudable al desarrollo industrial del país, y se incorporaría un nuevo producto a la oferta petroquímica nacional.

I.1.3. Obtención industrial de γ -butirolactona

Además de la hidrogenación de anhídrido maleico, en la actualidad existen dos procesos importantes para obtener GBL y/o THF a nivel industrial [2], que son la deshidrogenación de BDO y la hidrogenación de ésteres maleicos. A continuación se describe resumidamente cada uno de estos tres procesos, con el objetivo de justificar la elección del primero. En algunos trabajos se suele incluir 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 pueden ser convertidos en GBL en un proceso posterior.

I.1.3.a. Deshidrogenación de 1,4-Butanodiol

Este proceso se basa en el bien conocido Proceso Reppe, desarrollado en la década 1930-1940 por la BASF [16] y que se lleva a cabo a presión atmosférica. Inicialmente, se obtiene

butinodiol a partir de la reacción de condensación entre acetileno y formaldehído. El butinodiol así obtenido es posteriormente hidrogenado a BDO que luego es convertido, por deshidrogenación/ciclización en fase gas, a GBL y THF sobre un catalizador de Cu a temperaturas entre 180 y 240 °C, ya que la deshidrogenación en fase gas de BDO es una reacción endotérmica. Las etapas de este proceso se presentan en la Fig. I.5.

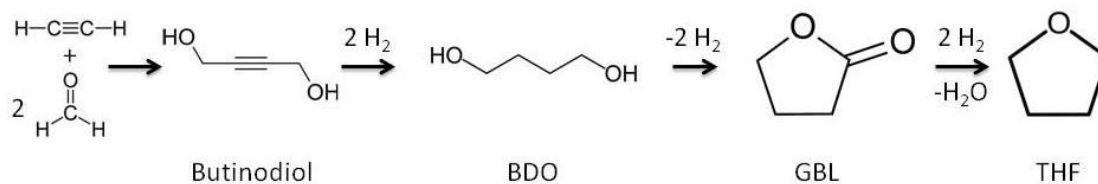


Figura I.5. Obtención de GBL por deshidrogenación de BDO.

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

I.1.3.b. Hidrogenación de ésteres maleicos

Constituye un proceso para producir principalmente BDO y THF, a partir de anhídrido maleico (AM) vía su éster dimetilmaleato (DMM). Este proceso permite obtener GBL, que es un intermediario del mismo. Fue desarrollado por Kvaerner Process Technology (KPT) [17] y también es llamado proceso Davy-McKee [18]. Las etapas principales de este proceso se muestran en la Fig. I.6. Inicialmente, 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 y 80 bar y a una temperatura entre 150 y 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, las que influyen sobre el equilibrio existente entre BDO y GBL. En las condiciones previamente descritas, el rendimiento en GBL puede variar entre 5 y 50%.

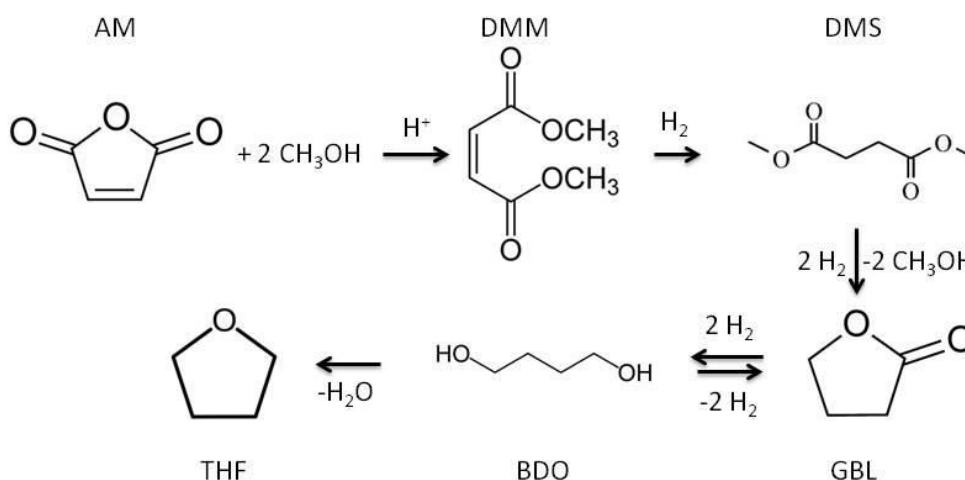


Figura I.6. Obtención de GBL por hidrogenación de ésteres maleicos.

Entre los problemas que presenta este proceso está el de utilizar ácidos fuertes como catalizadores, los cuales pueden ocasionar corrosión del equipamiento y son muy poco amigables con el medio ambiente. Además, presenta la dificultad adicional de requerir etapas de separación y reciclado del metanol, sin contar las altas presiones necesarias para hidrogenar el DMM.

I.1.3.c. Hidrogenación de anhídrido maleico

En el proceso de Mitsubishi Petrochemical [19,20], la obtención de GBL se realiza vaporizando el AM previamente fundido en una corriente de H₂ precalentado, y haciendo pasar la mezcla AM-H₂ resultante sobre un catalizador de Cu o Ni a una presión entre 60 y 120 bar y a una temperatura entre 160 y 280 °C. El esquema de reacción aceptado para estas condiciones de reacción se muestra en la Fig. I.7 (el mostrado en la Fig. I.1 corresponde a

bajas presiones). En una primera etapa, el AM se convierte por hidrogenación del doble enlace C=C a anhídrido succínico (AS), el que luego es hidrogenolizado a GBL. Dependiendo de las condiciones de reacción seleccionadas, la GBL formada puede ser posteriormente hidrogenolizada a BDO y THF. Los subproductos de reacción tales como propanol, butanol, AP, y/o ácido butírico, así como el THF y el BDO, son separados de la GBL por destilación.

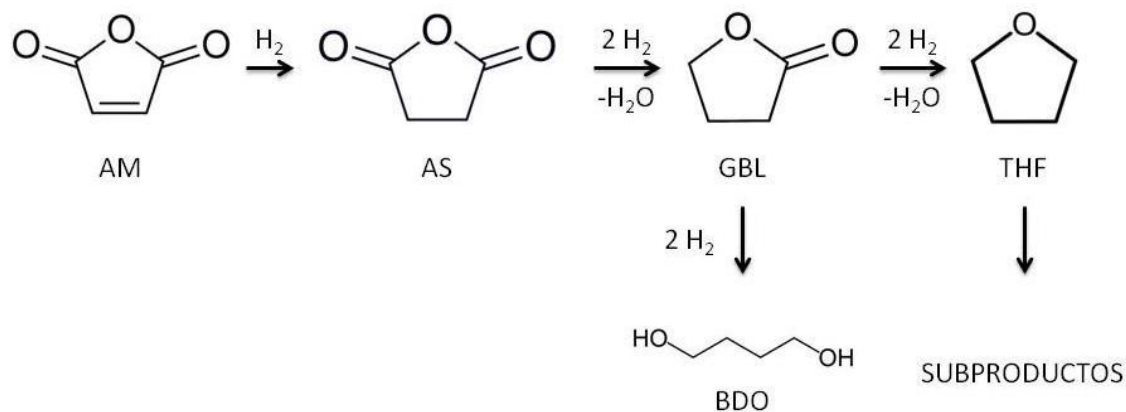


Figura I.7. Obtención de GBL por hidrogenación de anhídrido maleico.

En base a lo anteriormente expuesto, de entre todos los procesos mencionados, la ruta más directa y que presenta menos problemas operativos para la producción de GBL es la hidrogenación directa de AM. Sin embargo, la principal desventaja de este proceso a nivel industrial es el requisito de altas presiones de trabajo.

Se han hecho numerosos esfuerzos para superar esta limitación, lo cual ha dado origen a numerosas patentes en las que se propone llevar a cabo el proceso de hidrogenación de AM a bajas presiones [21-23]. En todos estos casos se utilizan catalizadores basados en Cu, modificados con Cr, Zn y/o Al. En general, en estos procesos no se obtienen resultados satisfactorios en términos de productividad, la temperatura de reacción es excesiva, los catalizadores poseen un contenido metálico demasiado alto o se usan relaciones catalizador/reactivo muy elevadas. Además, el uso de Cr en la formulación de los catalizadores es indeseable debido a su toxicidad y carcinogenicidad.

I.2. Objetivos

En el aspecto general, el objetivo de la presente tesis es el desarrollo de nuevos catalizadores sólidos eco-compatibles, basados en metales no-nobles soportados, que permitan la obtención selectiva de GBL por hidrogenación-hidrogenólisis de AM en fase gas a presión atmosférica. Se pretende obtener catalizadores con propiedades mejoradas respecto de los desarrollados hasta el momento, variando características fisicoquímicas que influyan de manera importante sobre la actividad y selectividad en las reacciones de interés como, por ejemplo: el tamaño y distribución de partículas metálicas, la interacción de las mismas con el soporte, los planos cristalográficos expuestos y la composición química, entre otras.

De acuerdo con trabajos previos [24,25], los metales nobles como Pd y Pt tienen una elevada capacidad hidrogenolítica resultando, en general, mucho más selectivos a ácido propiónico que a GBL. Además, teniendo en cuenta el elevado costo que supone usar catalizadores basados en estos metales a nivel industrial, se descartan entonces como posibles candidatos para la selección inicial. Se prepararán entonces catalizadores basados en metales no nobles con reconocida capacidad hidrogenante e hidrogenolítica como Cu, Ni y Co.

Las propiedades fisicoquímicas y texturales del soporte pueden afectar de manera muy significativa la estructura electrónica del metal, la dispersión metálica sobre el soporte, y los tipos de planos cristalográficos expuestos en la superficie. Por lo tanto, la actividad intrínseca de un determinado metal en la reacción de interés puede ser sustancialmente diferente según el soporte usado. Esto indica la importancia de comparar catalizadores basados en el mismo metal activo, y preparados por el mismo método, sobre distintos soportes. Entre los soportes a utilizar se pueden mencionar, por ejemplo, SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de distinta relación Si/Al. Además del soporte utilizado, el método de preparación también puede afectar sustancialmente la interacción de la fase metálica con el soporte, y, por consiguiente, sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas.

Por otra parte, se estudiará la posibilidad de modificar el comportamiento catalítico del metal seleccionado mediante la incorporación en pequeñas proporciones de un segundo metal a la formulación catalítica. La idea principal es que el segundo metal se encuentre en una interacción íntima con el primero, idealmente formando parte de la misma fase. Se intentará producir entonces un precursor que, luego de la activación en H₂, dé lugar a la formación de compuestos bimetálicos soportados, como por ejemplo Cu-Ni o Co-Ni.

El logro de los objetivos generales y el desarrollo de las ideas planteadas, dependerá del alcance de los siguientes objetivos específicos:

- a) Selección de un método de preparación de catalizadores metálicos soportados, que permita regular el grado de interacción metal-soporte y obtener un tamaño de partícula metálica pequeño, homogéneo y partículas accesibles a los reactivos;
- b) Selección de las condiciones de preparación óptimas para la obtención de los catalizadores deseados;
- c) Diseño y preparación por el método seleccionado de catalizadores monometálicos, basados en metales no nobles, que sean activos en las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis que ocurren en el proceso de interés;
- d) Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores preparados mediante diferentes técnicas de caracterización;
- e) Evaluación del desempeño de los catalizadores preparados y caracterizados, en la hidrogenación-hidrogenólisis de AM en fase gas, utilizando H₂ puro como agente hidrogenante;
- f) Correlación de las propiedades fisicoquímicas con la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores preparados, caracterizados y evaluados catalíticamente;

- g) Determinación de la influencia del método de preparación, de la interacción metal-soporte y del tamaño de partícula metálica sobre las propiedades catalíticas de los sólidos obtenidos;
- h) Determinación de la influencia de la adición de un segundo metal sobre la actividad, selectividad y estabilidad en la hidrogenación/ hidrogenólisis de AM en fase gas (catalizador bimetálico);
- i) Optimización de las condiciones de trabajo para producir la conversión de AM a GBL con la máxima selectividad, rendimiento y estabilidad posibles, empleando tiempos de contacto lo más bajos posible.

I.3. Análisis bibliográfico

Para poder cumplir con los objetivos anteriormente planteados, es necesario conocer el estado del arte sobre el tema, por este motivo, se llevó a cabo una revisión exhaustiva de la bibliografía científica relacionada. La información recopilada permitió conocer los diferentes catalizadores utilizados actualmente en la producción de GBL en fase gas, las distintas materias primas que se utilizan, y las condiciones de reacción empleadas.

Existen una gran variedad de trabajos sobre hidrogenación de AM y sus ésteres derivados, tanto en fase líquida como en fase gas, en sistemas continuos o discontinuos, y utilizando sistemas catalíticos muy diversos. Por lo expuesto en la Sección I.1.3 sobre los métodos industriales de obtención de GBL, se seleccionaron los trabajos en los que se realiza la hidrogenación de AM o sus ésteres en fase gas empleando procesos continuos, ya que al tratarse la GBL de un *commodity*, su producción industrial en un sistema discontinuo no sería económicamente viable.

La descripción de la bibliografía seleccionada se agrupa según el método de preparación de los catalizadores utilizados, atendiendo a los objetivos de la tesis descriptos previamente.

I.3.1. Hidrogenación de AM con catalizadores preparados por coprecipitación

La coprecipitación de iones en solución consiste en la precipitación simultánea de una mezcla de sales de los metales de interés, la cual puede ser llevada a cabo a pH aproximadamente constante o en un rango determinado, mediante el agregado de un agente precipitante. La solución a precipitar puede ser, por ejemplo, una mezcla de nitratos de los metales de interés (Cu, Zn, Cr, Al, etc.), y la solución precipitante carbonato, bicarbonato o hidróxido de Na o K. El sólido obtenido luego es lavado, secado y sometido a un tratamiento térmico a temperaturas elevadas. Con este método es posible producir, luego de la activación en flujo de gas reductor, catalizadores con partículas metálicas pequeñas y con una distribución homogénea de tamaños [26]. La desventaja del método de coprecipitación es que, luego de la reducción, gran parte del metal activo no es accesible para los reactivos, ya que queda interdisperso dentro de la matriz del óxido mixto que actúa como soporte.

Entre los avances en hidrogenación de AM en fase gas utilizando catalizadores preparados por coprecipitación, podemos citar en primer lugar los trabajos de Castiglioni *et al.* y de Messori *et al.* [27-31]. En estos trabajos se utilizan catalizadores con estructura cristalina tipo espinela, conteniendo Cu como metal activo y otro/s metal/es, por ejemplo Cr, Zn, Cd, Mg, Al o Ga, formando parte de la matriz de la fase óxido. Los experimentos de hidrogenación se llevaron a cabo alimentando una solución de AM disuelto en GBL, es decir, se alimenta el reactivo (AM) empleando el producto de interés (GBL) como solvente. Esta elección se justificó en base a que otros solventes reaccionan con el AM para formar el diéster respectivo. Los experimentos se llevaron a cabo en fase gas y a presión atmosférica, en el rango de temperaturas de 212-275 °C y una relación molar $H_2/(AM+GBL)$ entre 70 y 180. Además, es

importante notar que el tiempo de contacto utilizado (W/F_{AM}^0) fue siempre muy alto, en el orden de los $1000 \text{ g h mol}_{AM}^{-1}$.

En uno de los trabajos de Castiglioni *et al.* [27], la idea general es analizar la influencia de reemplazar parcialmente el Cu^{2+} de la estructura de la espinela no estequiométrica de cromita de Cu con otro metal divalente (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+}), con el objetivo de mejorar la actividad y estabilidad en la hidrogenación de AM. En las condiciones utilizadas en este trabajo la conversión de AM fue del 100%, salvo para el catalizador de Cu/Cd/Cr. El reemplazo parcial del Cu^{2+} presente en la fase espinela por Zn^{2+} mejora el rendimiento a GBL gracias a un aumento en la velocidad de hidrogenólisis de AS. En cambio cuando el metal que se incorpora es Mg^{2+} , la mejora de rendimiento en GBL se debe a la disminución de las reacciones de sobre-hidrogenólisis de la misma. Por otra parte, la incorporación de Cd^{2+} a la red provoca la desactivación del catalizador. Además, todos los catalizadores estudiados contienen Cr, el cual trae aparejados problemas medioambientales y de toxicidad según fue comentado previamente.

Otros catalizadores a base de cobre utilizados por Messori *et al.* [28] para obtener GBL fueron una espinela no estequiométrica de composición Cu-Zn-Mg-Cr (40:5:5:50) (CAT 1) preparada en laboratorio y un catalizador comercial de Cu-Mn-Ba-Cr (44:8:1:47) (CAT 2). Las condiciones de reacción fueron similares a las descritas anteriormente, pero se utilizaron diferentes tipos de alimentación de reactivos: AM y AS disueltos en GBL, los ésteres metílicos respectivos DMM y DMS (puros), y algunos de los productos de reacción puros, por ejemplo GBL, THF, ácido butírico, butanol y AP. En los experimentos con AM y AS disueltos en GBL, se observó que ambos catalizadores son más activos en la hidrogenación de AM que en la hidrogenólisis de AS. Esto es explicado por los autores en base a que la solución AM/GBL está más concentrada que la solución AS/GBL, por ser AS menos soluble en GBL que AM. Esto lleva a un incremento de la adsorción competitiva entre la GBL y el

AS al encontrarse la GBL en mayor concentración que cuando se alimenta AM. Al alimentar los ésteres metílicos, DMM y DMS, CAT1 y CAT2 fueron ligeramente más activos en la hidrogenación de DMS. CAT 2 fue más activo en la hidrogenación de ambos ésteres. Cuando se empleó la GBL pura 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, y que la mayoría de los productos secundarios indeseables provienen de la hidrogenólisis de la GBL y no del THF. En las experiencias con ácido butírico y propiónico se observaron altos niveles de conversión y la formación de butanol y butanal o propanol y propanal, cuando se parte del ácido butírico o propiónico respectivamente.

En un trabajo posterior [29], Castiglioni *et al.* prepararon 5 catalizadores basados en Cu y Cr adicionando Zn y Cd en distintas proporciones, y los caracterizaron detalladamente por varias técnicas. En las experiencias de actividad catalítica, se emplearon dos diferentes tipos de alimentación: GBL pura y solución AM:GBL = 60:40 p/p, con relaciones molares $H_2/(AM+GBL)$ de 69 y 170. En la hidrogenación de GBL, se forma THF y aparecen productos livianos al aumentar la temperatura. La sustitución parcial de los iones Cu^{2+} por otros iones divalentes disminuye la actividad, presentando una notable desactivación al incorporar Cd^{2+} . En la hidrogenación de AM disuelto en GBL, se observa una tendencia similar. Para los catalizadores que no contienen Cd^{2+} , al aumentar la temperatura disminuye el rendimiento a GBL por sobre-hidrogenólisis. El reemplazo parcial de Cu^{2+} por Zn^{2+} aumentó el rendimiento en GBL debido a una mayor actividad catalítica en la hidrogenólisis de AS. Un catalizador de Cu-Cr previamente tratado térmicamente en flujo con baja concentración de O_2 produjo una gran cantidad de GBL debido a la inhibición de las reacciones de sobre-hidrogenólisis. La conclusión fue que la fase de Cu metálico proveniente de la reducción de

una fase de Cu^{2+} con alta interacción con el soporte es más selectiva a GBL que la proveniente de la reducción de CuO con baja interacción con el soporte.

En otro trabajo, Castiglioni *et al.* emplearon sólidos con estructura tipo espinela en los que sustituyen el Cr por Al [30], lo que hace que estos catalizadores sean más atractivos desde un punto de vista ecológico. Particularmente, analizaron el efecto que tiene la presión mecánica empleada para obtener los pellets catalíticos, sobre el comportamiento de catalizadores de Cu-Zn-Al con estructura tipo espinela no estequiométrica. El reactor se alimentó con una solución de AM en GBL en relación 60:40 p/p. Los autores concluyeron que los catalizadores que tienen Al adsorben los reactivos más fuertemente y tienen menor resistencia mecánica que aquellos que son preparados a partir del Cr. También determinaron que una proporción atómica Cu:Zn = 1 reduce estos fenómenos.

En otra publicación, Castiglioni *et al.* [31] prepararon por el método de coprecipitación sólidos con estructuras tipo hidrotalcitas conteniendo Cu-Zn-M (M = Al, Cr o Ga) en distintas proporciones. Por descomposición térmica obtuvieron óxidos mixtos con estructura tipo espinelas no estequiométricas, de baja cristalinidad, en los que se detectó la presencia de CuO y ZnO segregados. El reactor se alimentó con una solución líquida de AM disuelto en GBL y una relación de $\text{H}_2/(\text{AM}+\text{GBL})$ alrededor 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 sobrehidrogenólisis, y baja formación de coque o depósitos carbonosos.

Por otro lado, Schlander y Turek [32] utilizaron catalizadores de Cu/ZnO con cargas de Cu entre 15% y 65%, preparados por el método de coprecipitación y caracterizados empleando diferentes técnicas. Los experimentos de actividad catalítica se llevaron a cabo a temperaturas

entre 200 y 240 °C y presiones en el rango de 2 a 35 bar. Los reactivos utilizados fueron DMM y GBL, vaporizados en una corriente de H₂ de manera de tener una relación H₂/reactivo de entre 25 y 60 y un tiempo de contacto del reactivo con el catalizador entre 170 y 400 g h mol⁻¹. Las condiciones de estado estacionario se alcanzaron después de 5 h de contacto del catalizador con los reactivos, pero no se analiza la causa del estado transiente. En la primera parte del trabajo, se probaron los catalizadores a tres presiones diferentes y se analizó la variación de la conversión de DMM. Para presiones mayores a 2 bar, se observó un máximo de actividad con el catalizador de 15 % de Cu. Esta muestra se utilizó en la segunda parte del trabajo, en la que se investigó la influencia de la presión y la temperatura en la hidrogenación de DMM. La mayor selectividad hacia GBL se logró a 240 °C y 10 bar, observándose simultáneamente pequeñas cantidades de THF y butanol. Al aumentar la presión hasta 35 bar, aumentó el rendimiento y la selectividad a BDO hasta un máximo del 6,6 %. A partir del cálculo de la constante de equilibrio entre BDO y GBL, se concluye que en las condiciones estudiadas es imposible obtener BDO puro.

Ohlinger *et al.* emplearon catalizadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ preparados por co-precipitación para estudiar la hidrogenación de DMM [33]. Los ensayos de actividad catalítica se llevaron a cabo en fase gas, en un reactor tubular de lecho fijo, a presiones entre 10 y 50 bar y temperaturas en el rango de 180 a 240 °C, con una relación molar H₂/reactivo entre 45 y 250, y tiempos de contacto entre 100 y 700 g h mol⁻¹_{DMM}. En las condiciones empleadas se observó la conversión completa del DMM a DMS, el cual posteriormente es transformado en GBL. Se verificó además que la superficie de Cu metálico expuesto fue menor en los catalizadores usados que en los catalizadores frescos; este efecto fue más importante cuanto menor fue la temperatura de calcinación durante la preparación de los catalizadores. Preliminarmente, se realizó un estudio termodinámico para establecer la relación H₂/reactivo mínima para cada par temperatura-presión que evite la condensación de reactivos y productos. Este estudio es de

importancia cuando se trabaja a elevadas concentraciones de reactivo (elevada presión de vapor) y/o altas presiones.

Zhu *et al.* [34] intentaron avanzar en la dilucidación del mecanismo de hidrogenación del AM para producir GBL. Los catalizadores utilizados fueron uno de CuZnAl preparado por coprecipitación y uno de Ni/Al₂O₃ preparado por impregnación a humedad incipiente. No se presenta ningún resultado de caracterización. Para las experiencias con el catalizador de CuZnAl, se utilizó un reactor a escala planta piloto, con condensación de productos en una trampa de hielo y recirculación de los gases no condensados. Los experimentos de actividad catalítica se realizaron a 275 °C, alimentando AM puro de manera que la relación molar H₂/AM fue de 50 y el tiempo de contacto $W/F_{AM}^0 \geq 1000 \text{ g h mol}^{-1}_{AM}$. Los autores observaron una desactivación del catalizador de Cu con el tiempo, la que atribuyeron sin ninguna prueba a la acumulación de CO en la corriente gaseosa de reciclo. Basándose en bibliografía, los autores proponen que el CH₄ observado en trabajos previos en los que se utilizan catalizadores de Ni, Co o Ru, proviene de la metanación del CO presente, y no es un producto directo de hidrogenólisis. Para comprobarlo, llevan a cabo la reacción en dos reactores escala laboratorio en serie, en el primero colocan el catalizador CuZnAl, y en el segundo el de Ni/Al₂O₃, con condensación intermedia en trampa de hielo, seguida de una trampa de silica gel. De esta forma verifican conversión total del CO a CH₄ sobre el lecho de Ni/Al₂O₃, confirmando que el CO es metanado a H₂ sobre catalizadores de Ni en las condiciones utilizadas.

En otro trabajo de Zhu *et al.* [35] los autores estudian la posibilidad de acoplamiento entre hidrogenación de AM y deshidrogenación de BDO para optimizar el uso de reactivos y energía. Se empleó el mismo catalizador de Cu-Zn-Al del trabajo previo [34], caracterizado 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, con $W/F_{AM}^0 \cong 1000 \text{ g h mol}^{-1}_{AM}$, y

presión total de 0,3 bar, en el que se estudiaron por separado las reacciones: 1) deshidrogenación de BDO, 2) hidrogenación de AM y 3) hidrogenación de AM y deshidrogenación de BDO acopladas. Se investigó la influencia de la temperatura en el rango de 190-260 °C y de la relación H₂/sustrato orgánico y velocidad espacial. Extrañamente, en todas las experiencias se lograron niveles de conversión cercanos al 100% y selectividades a la formación de GBL por encima del 90%, sin notarse variaciones significativas en la conversión de reactivo ni en la selectividad a GBL. Cuando se alimentó la mezcla AM+BDO, no se logró una mejora sustancial en la conversión ni en la selectividad hacia GBL, ni una disminución notable en la temperatura de reacción, lo que implicaría un ahorro de energía. La única ventaja de la reacción acoplada fue la baja producción de CO respecto a la hidrogenación de AM en ausencia de BDO, lo que permite trabajar durante más tiempo sin una desactivación apreciable.

Más recientemente, Hu *et al.* [36] investigaron la hidrogenación en fase gas de AM sobre catalizadores de Cu-Zn-Ti preparados por el método de coprecipitación. Prepararon en total 9 muestras variando la relación atómica entre los tres elementos constitutivos de los catalizadores. Las experiencias de actividad catalítica se realizaron en un reactor tubular de lecho fijo, a presión atmosférica, en un rango de temperaturas entre 225 y 280 °C, alimentando una solución de AM en n-butanol al 10% en peso, y con una relación molar H₂/AM de 200. El tiempo de contacto empleado fue aproximadamente de 250 g h mol_{AM}⁻¹. En algunos casos, se detectó como producto di-butil succinato (DBS). El análisis de los productos se realizó por cromatografía gaseosa luego de colectar y condensar el efluente del reactor durante una hora, con lo que se obtienen rendimientos y selectividades promedio y es imposible analizar la estabilidad de los catalizadores. Los autores determinaron que existe un efecto sinérgico entre el Zn y el Ti, ya que las muestras que contienen sólo Cu-Zn o Cu-Ti son menos activas que las que contienen los tres elementos. Además, los catalizadores con menor

contenido de Cu, en los que el CuO se encuentra interaccionando fuertemente con los demás componentes del catalizador, son más activos que los de mayor contenido de Cu.

Zhang *et al.* [37] hidrogenaron AM sobre catalizadores de Cu-Zn-Ce preparados por coprecipitación con un procedimiento similar al empleado en un trabajo previo [36]. Se prepararon seis muestras con diferente relación atómica de los elementos constituyentes, una de ellas sin Zn, las cuales fueron caracterizadas por diversas técnicas. Las experiencias de actividad catalítica fueron llevadas a cabo en un equipo y condiciones similares a las empleadas en [36], pero a 10 bar de presión. Se alimentó AM disuelto en n-butanol (12:88 en peso) vaporizado en una corriente de H₂, con relación molar H₂/AM de 50 y con un tiempo de contacto de aproximadamente 1500 g h mol_{AM}⁻¹. Uno de los objetivos del trabajo fue aprovechar la compensación de H₂ entre la hidrogenación del AM y la deshidrogenación del n-butanol, similar a lo buscado por Zhu *et al.* [35]. En [36] se obtuvieron rendimientos apreciables en BDO, por lo que es notable que a pesar de aumentar la presión respecto a dicho trabajo, no se detectó BDO entre los productos. El catalizador más activo y selectivo a GBL resultó ser el que no contiene Zn. Luego, analizaron la influencia de un parámetro al que llamaron H₂%, que resulta de dividir el H₂ producido por deshidrogenación del n-butanol con el consumido en la hidrogenación de AM, calculados a partir de los rendimientos en los distintos productos. En base a dichos cálculos, concluyeron que los catalizadores testeados son beneficiosos para la compensación de H₂ en el proceso acoplado. En este análisis no se tiene en cuenta que el H₂ gaseoso alimentado está en un exceso tal que el producido por la deshidrogenación del butanol es insignificante.

En un trabajo posterior, Zhang *et al.* [38], utilizaron 7 de los 9 catalizadores Cu-Zn-Ti utilizados en su trabajo anterior [36], más uno de composición diferente (sin Ti). Las caracterizaciones son las mismas que en [36] y las condiciones de reacción iguales que en

[37]. La principal diferencia en los resultados, es que al trabajar a presión más elevada, obtienen principalmente THF y no GBL como en [36].

En otro trabajo, Zhang *et al.* [39] evaluaron catalizadores en los que reemplazaron el Ti por Zr. Las condiciones de reacción son similares a las de [37], solamente que en lugar de n-butanol utilizaron etanol como solvente. Los autores encontraron que: 1) la presencia de ZnO incrementa la selectividad a GBL, 2) la presencia de ZrO₂ promueve la hidrogenación de GBL a THF. Con uno de estos catalizadores, se realizaron experiencias variando la presión de trabajo y se verificó que al aumentar la presión, aumentó la velocidad de hidrogenólisis de GBL a THF.

Yu *et al.* [40] estudiaron la hidrogenación directa de AM sobre 5 catalizadores de Cu-CeO₂-Al₂O₃, preparados por el método de coprecipitación, variando la relación atómica entre Cu, Ce y Al. Los catalizadores fueron caracterizados por técnicas diversas, y las experiencias de actividad catalítica se realizaron en un reactor de lecho fijo en fase gas, a presión atmosférica y en un rango de temperaturas entre 220 y 280 °C. La alimentación de reactivo se realizó mediante la vaporización de una corriente de AM disuelto en GBL (20% en peso) con una relación molar H₂/AM de 9, y un tiempo de contacto $W/F_{AM}^0 \geq 1000 \text{ g h mol}_{AM}^{-1}$. Llevando a cabo la reacción a 220 °C se realizó un *screening* de los catalizadores, lo que permitió determinar que: 1) la presencia de Ce en el catalizador mejora la actividad y selectividad a GBL; 2) el aumento del contenido de Cu disminuye la actividad catalítica y la selectividad a GBL; 3) el incremento del contenido de Al conduce a un aumento de la actividad catalítica y de la selectividad a GBL. Se seleccionó la muestra con relación Cu:Ce:Al 1:1:2 para estudiar el efecto de la temperatura de reacción y la velocidad espacial de AM. Luego, se realizó un estudio de la desactivación-regeneración del catalizador. La muestra usada en reacción se analizó por TG-DTA para determinar la temperatura de quemado de los depósitos carbonosos. Luego de 10 horas de reacción, el catalizador usado se regeneró *in-situ* en corriente de aire a

la temperatura determinada por TG-DTA. Luego se la redujo en flujo de H_2 y consecutivamente se llevó a cabo la reacción nuevamente, verificándose la recuperación total de la actividad inicial.

En otro trabajo de Yu *et al.* [41] se estudió la hidrogenación directa de AM sobre catalizadores de Cu-ZnO-SiO₂ preparados por el método de coprecipitación seguido de gelificación a partir de un sol de SiO₂, variando la relación atómica entre Cu, Zn y Si. A una de las muestras así obtenidas se le agregaron promotores (Mg, Ca, Ba, Ce, Co, Cr, o Fe) en una proporción atómica del 10% respecto al contenido de Cu. Las muestras fueron caracterizadas por diferentes técnicas, y las experiencias de actividad catalítica se realizaron en un reactor de lecho fijo en fase gas, a presión atmosférica y en un rango de temperaturas entre 220 y 280 °C. La alimentación de reactivo se realizó mediante la vaporización de una corriente de AM disuelto en GBL (20% en peso) con una relación molar H_2/AM de 30. Los tiempos de contacto son similares a los más altos utilizados en un trabajo previo [40]. La estrategia de estudio es similar a la del trabajo anterior: se realizó un *screening* de los catalizadores sin promotor a 220 °C, determinándose que el catalizador con relación atómica Cu:Zn:Si 1:1:1 es el más activo, selectivo y estable. Se seleccionó entonces dicha muestra para estudiar el efecto de la temperatura de reacción por un lado, y el agregado de un promotor por el otro, y se concluyó que la temperatura óptima es 220 °C y el mejor promotor es el Ba.

En un trabajo reciente de Yu *et al.* [42], se investigó la influencia del contenido residual de Na y humedad en los precursores de una muestra de Cu-CeO₂-Al₂O₃ sobre sus características fisicoquímicas y su desempeño catalítico en la hidrogenación de AM, en fase gas y a presión atmosférica. Las condiciones de reacción fueron similares a las empleadas en trabajos anteriores [40,41]: AM disuelto en GBL y un tiempo de contacto del orden de los 1000 g h mol_{AM}⁻¹. Los autores concluyeron que el contenido de Na residual proveniente de la

preparación y un alto contenido de humedad en el precursor, afectan seriamente la estabilidad del catalizador ya que favorece la sinterización de la fase activa durante los tratamientos térmicos.

En resumen, en todos los trabajos reseñados hasta aquí se utilizaron catalizadores preparados por el método de coprecipitación, en los que el Cu es el metal activo. Vale destacar que, para obtener rendimientos apreciables en GBL, en todos ellos se emplearon tiempos de contacto muy elevados, entre 200 y 1500 g h mol⁻¹. Esto evidencia la baja actividad intrínseca del Cu metálico en hidrogenación/hidrogenólisis de AM en fase gas. También podría estar indicando una limitada accesibilidad de los reactivos a la superficie de las partículas de Cu⁰.

I.3.2. Hidrogenación de AM con catalizadores preparados por el método de mezclado

Este método consiste en humedecer una mezcla de los óxidos de los componentes del catalizador en polvo, y someterlos a molienda en mortero, seguido de secado y calcinación. Normalmente por este método se obtienen catalizadores con baja interacción entre sus fases, y en el caso de catalizadores metálicos, un tamaño de partícula relativamente grande.

Entre los trabajos de hidrogenación de AM en fase gas utilizando catalizadores preparados por el método de mezclado, podemos citar el de Li *et al.* [43]. Los catalizadores monometálicos de Ni/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃ y Co/Al₂O₃ se prepararon por el método de mezclado. Para los bimetálicos Pt-Ni/Al₂O₃, Pt-Cu/Al₂O₃, Pt-Co/Al₂O₃, se empleó el método de mezclado seguido de impregnación húmeda con solución acuosa de H₂PtCl₆. Las muestras calcinadas que contienen Ni fueron caracterizadas por DRX y RTP. Las experiencias de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo, a 10 bar de presión, entre

100 y 210 °C. Se alimentó el AM disuelto en GBL (22% p/p) junto con H₂ gaseoso de forma que la relación molar H₂/AM fue de 50, y el tiempo de contacto aproximadamente 60 g h mol_{AM}⁻¹. Los resultados obtenidos a 210 °C indican que los catalizadores basados en Ni son más activos que los basados en Cu o Co. Sobre los catalizadores basados en Ni, se estudió la influencia del contenido de Pt (entre 0,1 y 0,5 %) y de la presión de trabajo, llegando a la conclusión de que el catalizador 0,3%Pt-5%Ni/Al₂O₃ es el que presenta mayor conversión de AM y selectividad a AS. Además, se determinó que, en términos de rendimiento a AS, la presión óptima de trabajo es 10 bar. Finalmente, se determinó que el agregado de Pt aumenta la estabilidad de los catalizadores basados en Ni.

Guo y Shi [44] hidrogenaron AM para obtener AS, empleando catalizadores de Ni soportados sobre diatomita (Di), γ -Al₂O₃ (Al), y dos arcillas: bentonita (Be) y atapulgita (At), todos con una carga metálica del 5 % en peso y preparados por el método de mezclado. El catalizador soportado sobre Di fue preparado también con cargas de Ni de 3, 7, 15 y 30 % en peso. Las muestras calcinadas fueron caracterizadas por RTP y DRX. También fue analizada por DRX la muestra Ni(7%)/Di reducida. La discusión de los resultados obtenidos en la caracterización no es muy clara y en algunas partes sería necesaria una revisión más rigurosa. Las experiencias de actividad catalítica se realizaron de forma similar a las descritas en un trabajo previo [43]. A partir de los resultados obtenidos a 180 °C y 10 bar, concluyeron que Di es el mejor soporte. Luego se investigó el efecto de la carga de Ni utilizando Di como soporte y finalmente de la temperatura de reacción. A partir del rendimiento en AS, los autores concluyeron que el catalizador con 7% en peso de Ni sobre diatomita es el mejor y que la temperatura óptima es 190 °C. Por último, se realizó una experiencia de estabilidad, con el catalizador Ni7/Di, a 190 °C y 10 bar, durante 37 horas. La conversión de AM, inicialmente del 100 %, y la selectividad a AS, caen bruscamente a partir de las 34 horas, dando por finalizada la experiencia sin que se llegue a evidenciar una actividad residual.

En los dos trabajos reseñados que utilizan catalizadores preparados por el método de mezclado, los autores utilizan Ni como metal activo principal, y logran una alta actividad en hidrogenación de AM utilizando tiempos de contacto al menos un orden de magnitud menores que en los trabajos en los que se utilizan catalizadores basados en Cu y preparados por el método de coprecipitación. De todos modos, en ninguno de los dos trabajos se obtienen rendimientos significativos en GBL, y además se requieren presiones del orden de los 10 bar para obtener altos rendimientos en AS, que es el producto primario.

I.3.3. Hidrogenación de AM con catalizadores preparados por impregnación

Los métodos de impregnación se basan en contactar el soporte con una solución de sales del o de los metales de interés, seguido de evaporación del solvente. De esta forma se produce la cristalización de la sal y su deposición sobre la superficie del soporte. La diferencia entre impregnación húmeda y a humedad incipiente, es que en la primera se utiliza un volumen de solución varias veces mayor que el volumen de poros del soporte, mientras que en la última se utiliza solamente el volumen necesario para producir el llenado de los poros y el “mojado” de toda la superficie del sólido. Cuando se utilizan estos métodos, puede o no haber interacción entre la superficie del soporte y los iones en solución durante la preparación, dependiendo de las condiciones, aunque en general la interacción es baja. Luego de la impregnación y secado, se somete la muestra a calcinación. Los precursores óxidos obtenidos de esta forma son similares a los obtenidos al usar el método de mezclado: partículas grandes de óxido depositadas sobre la superficie del soporte.

Lu *et al.* [45] utilizaron catalizadores basados en Cu(~10%) y/o Pd (máx. 0,09%) preparados por impregnación húmeda sobre un soporte de TiO₂-Al₂O₃. Este soporte fue preparado a su vez mediante precipitación-cristalización de la TiO₂ sobre γ -Al₂O₃ comercial.

Los autores se plantean como objetivo la obtención de ácido butírico, analizando principalmente la influencia de la relación Pd/Cu sobre la formación de este producto. Los ensayos de actividad catalítica se realizaron en un reactor de lecho fijo, alimentado con una solución de AM al 20% en propanol junto con una corriente de H₂ gaseoso, trabajando a presión atmosférica y una temperatura entre 200-280 °C. El tiempo de contacto utilizado estuvo en el orden de los 1000 g h mol_{AM}⁻¹. La evolución de GBL, ácido butírico, BDO, THF y butanol dependió de la relación Pd/Cu del catalizador y la temperatura de reacción. Para una relación atómica Pd/Cu = 3/100 se observó el efecto promotor del Pd que resultó en la formación de ácido butírico, llegando al 56 % a 280 °C. Mientras que, para una relación Pd/Cu menor al valor mencionado anteriormente, el producto más importante observado fue la GBL. El catalizador de Pd puro prácticamente no produjo ácido butírico.

Gao *et al.* [46] trabajaron sobre el acoplamiento entre la hidrogenación de anhídrido maleico y la deshidrogenación de un alcohol, en este caso etanol, en términos de H₂ y energía. Los catalizadores utilizados fueron basados en Cu, preparados por impregnación a humedad incipiente sobre tres soportes diferentes: Al₂O₃, ZrO₂ y ZnO, conteniendo 5- 20 % de CuO. Las muestras fueron caracterizadas empleando diferentes técnicas. Las experiencias de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo, a presión atmosférica entre 240 y 300 °C, alimentando una solución de AM en etanol al 5 % en peso, evaporado en una corriente de N₂, con un tiempo de contacto del orden de los 1000 g h mol_{AM}⁻¹. Se realizó un estudio bastante completo del sistema reaccionante que incluye un blanco alimentando sólo etanol sobre todos los catalizadores, blancos con soportes sin impregnar y resultados de la reacción acoplada. Cuando se alimentó sólo etanol vaporizado con N₂, se observó una mayor actividad de deshidrogenación que en la reacción acoplada, por lo que los autores postulan que ambas reacciones son competitivas. Los catalizadores más activos en la reacción acoplada fueron los soportados sobre Al₂O₃, lo cual es explicado en base a la mayor superficie de Cu⁰

expuesto y menor tamaño de cristalito. El trabajo finaliza proponiendo una ruta de reacción y calculando la compensación de H₂ (cociente entre los moles de H₂ obtenidos de la deshidrogenación de etanol y los consumidos por la hidrogenación de AM) y de energía obtenidas, en base a la estequiometría de las reacciones acopladas, las conversiones de cada reactivo y los calores de reacción correspondientes.

Huo y colaboradores [47] utilizaron catalizadores de Ni preparados por el método de impregnación a humedad incipiente sobre TiO₂ comercial. Se prepararon cuatro muestras, calcinando a diferentes temperaturas: 450, 600, 750 y 900 °C. Las muestras así obtenidas fueron caracterizadas por distintas técnicas. Al aumentar la temperatura de calcinación, disminuye notablemente el área superficial del soporte, y la temperatura de reducción se desplaza a valores más altos. Las experiencias de actividad catalítica se realizaron en un reactor tubular de lecho fijo, a 2 bar y 220-300 °C. El AM se alimentó disuelto en GBL en una concentración de 22% en peso, siendo la relación molar H₂/AM igual a 21 y el tiempo de contacto aproximadamente 200 g h mol_{AM}⁻¹. En la primera parte de este trabajo, la reacción se llevó a cabo a 220 °C, siendo el catalizador más activo el calcinado a menor temperatura. Sin embargo, los autores eligieron para los estudios siguientes el calcinado a 750 °C basándose en su alto rendimiento a AS. Luego se estudió la influencia de la velocidad espacial y de la temperatura, y se realizó una prueba de estabilidad del catalizador llevando a cabo la reacción durante 50 horas. La influencia de la velocidad espacial sigue una tendencia lógica, pero la influencia de la temperatura de reacción muestra una tendencia extraña: la conversión de AM decrece al aumentar la temperatura. La causa de este fenómeno no está discutida en el trabajo. La prueba de estabilidad muestra que la actividad del catalizador disminuyó luego de 36 horas, comprobándose que la actividad inicial se recupera mediante regeneración en flujo de aire a 400 °C durante 2 horas. Los autores presentan luego una breve discusión de los resultados, explicándolos en base a las propiedades redox del soporte, un posible efecto

electrónico del soporte sobre las partículas metálicas y hasta un protagonismo de los sitios ácidos de Lewis presentes en la superficie del soporte, pero sin tener en cuenta los distintos grados de reducción alcanzados en cada muestra, ni las superficies de Ni metálico expuesto, ni el hecho de que el AS y la GBL son producidos en serie.

En el grupo de investigación donde se desarrolló la presente tesis, se ha estudiado la hidrogenación de AM en fase gas, utilizando catalizadores preparados exclusivamente por impregnación a humedad incipiente (IHI) [24,48,51-53]. Los catalizadores utilizados están basados en Cu, Ni, Co, Pd o Pt, soportados sobre distintos óxidos aislantes. La hidrogenación de AM se realizó a presión atmosférica y a temperaturas comprendidas en el rango 170-240 °C. La alimentación de AM puro se realizó por arrastre con H₂ mediante un saturador, siendo la relación H₂/AM de alrededor de 90, y el tiempo de contacto en el orden de 12 g h mol_{AM}⁻¹, considerablemente inferior al informado en la mayoría de los trabajos sobre el tema. Los aspectos más importantes de estos trabajos se resumen a continuación.

Meyer *et al.* [48] utilizaron un catalizador de Cu/SiO₂ preparado por IHI, con una carga de Cu de 10% en peso, caracterizada mediante absorción atómica (contenido metálico), fisisorción de N₂ a -196 °C, RTP, DRX y descomposición de N₂O a 90 °C, y luego de la reacción, por OTP para determinar el contenido de coque depositado durante reacción. Las experiencias de actividad catalítica se llevaron a cabo a temperaturas entre 170 y 220 °C, y a dos relaciones catalizador/reactivo distintas (11,9 y 23,8 g h mol_{AM}⁻¹), siendo AS el principal producto detectado. En todos los casos, desde el inicio de la reacción, se observó una fuerte desactivación del catalizador. Luego de un tiempo, dependiendo de las condiciones de reacción, se alcanzó un estado cuasi-estacionario, lo que permitió aplicar un modelo cinético de desactivación con actividad residual (DMRA) [49,50]. En base a los resultados obtenidos en este modelado cinético, se propuso que la reacción principal es la hidrogenación del AM adsorbido sobre dos sitios metálicos, mientras que la desactivación se produce por la

adsorción fuerte de AM sobre un solo sitio. También se verificó que es factible regenerar el catalizador mediante un tratamiento en dos etapas: 1) una primera etapa en atmósfera oxidante, haciendo pasar una corriente de aire seco a 300 °C; 2) posterior tratamiento en atmósfera reductora con flujo de H₂ (100 %) a 300 °C.

En un trabajo posterior, Meyer *et al.* [51] utilizaron dos catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente sobre SiO₂, uno basado en Ni y otro en Co, ambos con una carga metálica del 10 % en peso. Las muestras fueron caracterizadas por plasma acoplado inductivamente (ICP), adsorción de N₂ a -196 °C, DRX, RTP y quimisorción de H₂. Los catalizadores después de reacción fueron caracterizadas por OTP. Los resultados de caracterización por DRX y RTP muestran la formación de fases de NiO o de Co₃O₄, con tamaño de cristalito grande (~10-11 nm) y temperaturas de reducción características de los óxidos correspondientes, lo que indica una baja interacción de éstos con el soporte. Las experiencias de hidrogenación de AM se llevaron a cabo entre 170 y 220 °C, en primer lugar variando el tiempo de contacto entre 5 y 25 g h mol_{AM}⁻¹. Los productos de reacción detectados fueron SA, GBL, PA y CH₄. A partir de estas experiencias, se propuso un esquema de reacción simplificado para la hidrogenación de AM en fase gas sobre estos catalizadores, diferente al esquema clásico previamente propuesto sobre catalizadores de Cu. Los catalizadores Ni/SiO₂ y Co/SiO₂ fueron comparados usando un tiempo espacial de 11,9 g h mol_{AM}⁻¹, determinándose que el catalizador basado en Ni fue más activo y estable que el basado en Co. Además, ambos catalizadores son mucho más activos que el basado en Cu [48]. A partir de las evoluciones de los distintos productos en el tiempo, se propuso que la GBL y el AP provienen de hidrogenólisis paralelas del AS, y que tienen lugar en dos sitios hidrogenolíticos diferentes. En ambos catalizadores se observa una desactivación leve, que se explica en base a la deposición de especies carbonosas sobre la superficie activa. La mayor

estabilidad de Ni/SiO₂ respecto a Co/SiO₂ se explica a partir del menor contenido de coque del primero respecto del último.

Regenhardt *et al.* [52] emplearon catalizadores basados en Ni con una carga metálica del 10 % sobre SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ y zeolita H-BEA. El objetivo es determinar la influencia del soporte sobre las características fisicoquímicas y la actividad de los catalizadores en la hidrogenación de AM en fase gas. Las muestras fueron caracterizadas por ICP, adsorción de N₂ a -196 °C, DRX, RTP, quimisorción de H₂ y desorción a temperatura programada de NH₃ (NH₃-DTP). Los resultados de caracterización permitieron determinar que el patrón de interacción Ni²⁺-soporte fue Ni/HBEA > Ni/SiO₂-Al₂O₃ > Ni/SiO₂. Los tres catalizadores resultaron muy activos en la hidrogenación de AM a AS, pero la actividad en la hidrogenólisis de AS así como la estabilidad dependió del grado de interacción Ni²⁺-soporte. Se encontró que Ni/HBEA es muy inestable en las condiciones de reacción, mientras que Ni/SiO₂-Al₂O₃ y Ni/SiO₂ presentaron una estabilidad mucho mayor. Se observó también una mayor selectividad a GBL cuando se usó SiO₂-Al₂O₃ como soporte que con SiO₂. Se propone que la estructura superficial del Ni metálico y, por lo tanto, su desempeño catalítico en la hidrogenólisis de AS a GBL, puede ser optimizada controlando la interacción Ni²⁺-soporte en el precursor.

Meyer *et al.* [53] estudiaron el efecto de la carga metálica en catalizadores de Ni soportados sobre SiO₂-Al₂O₃. Para esto, se prepararon por impregnación a humedad incipiente 5 catalizadores con cargas de Ni entre 2 y 12 %. Las muestras fueron caracterizadas por ICP, adsorción de N₂ a -196 °C, DRX, RTP, quimisorción de H₂, y NH₃-DTP. Los resultados de caracterización muestran que el tamaño de cristalitos de la fase de NiO formada luego de la calcinación no presenta una gran variación con la carga metálica, y que parte del Ni se encuentra formando una fase de Ni²⁺ interaccionando fuertemente con el soporte, especialmente en el caso de la muestra de 2 % de Ni. Las experiencias de actividad catalítica

se llevaron a cabo a 170 °C y un tiempo de contacto de 11,9 g h mol⁻¹. El catalizador de 2% de Ni sólo presentó actividad hidrogenante, y se desactivó rápidamente. Los catalizadores con una carga de Ni igual o mayor que 4 % fueron estables y todos presentaron actividad hidrogenolítica, la cual aumentó con la carga de Ni hasta un 10%. Estos resultados se explicaron en base a lo observado en la caracterización fisicoquímica: se propuso que la fase de Ni²⁺ que se encuentra interaccionando fuertemente con el soporte, es capaz de hidrogenar el AM pero no es activa en reacciones de hidrogenólisis, mientras que la fase de NiO que se forma cuando la carga metálica es 4 % o mayor, es activa tanto para la hidrogenación de AM como para la hidrogenólisis de AS a GBL y AP. Cuando la carga metálica aumenta del 8 al 10 %, se forma un nuevo tipo de sitio sobre la superficie de Ni, que aumenta notablemente la capacidad hidrogenolítica del mismo.

Regenhardt *et al.* [24,25] evaluaron catalizadores de Pt y Pd soportados sobre SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ y Al₂O₃, preparados por impregnación a humedad incipiente, en la hidrogenación de AM en fase gas a 240 °C y presión atmosférica, con el objetivo de verificar la factibilidad de obtener altos rendimientos en AP. Las muestras fueron caracterizadas por ICP, adsorción de N₂ a -196 °C, DRX, quimisorción de H₂, NH₃-DTP y FTIR de piridina adsorbida. Todos los catalizadores fueron muy selectivos a AP (selectividad mayor al 80 %). El patrón de actividad hidrogenolítica para los catalizadores basados en Pt fue: Pt/SiO₂ > Pt/Al₂O₃ > Pt/SiO₂-Al₂O₃, que es el opuesto al patrón de acidez de los soportes. De esta manera, se establece que el Pt no es intrínsecamente selectivo a la producción de GBL sino a la producción de AP, demostrándose de esta manera la factibilidad de producir este compuesto por hidrogenólisis de AM en fase gas empleando catalizadores basados en metales nobles.

En general, en los trabajos en los que se usaron los métodos de mezclado e impregnación, los tiempos de contacto fueron al menos un orden más bajos que cuando se usaron catalizadores de Cu preparados por coprecipitación, indicando claramente la menor actividad

específica de estos últimos en la hidrogenación de AM. Entre los trabajos que usan Ni como metal activo, los preparados por impregnación a humedad incipiente son más activos que los preparados por el método de mezclado, ya que los tiempos de contacto son menores y se llega a obtener GBL por hidrogenólisis de AS, en cantidades apreciables trabajando a presión atmosférica.

I.4. Análisis de la información recopilada y perspectivas

El análisis bibliográfico realizado es una clara evidencia de que el método de preparación de los catalizadores tiene una gran influencia sobre sus características fisicoquímicas y el desempeño en hidrogenación-hidrogenólisis de anhídrido maleico. En el grupo donde se llevó adelante el presente trabajo ya se produjo una tesis en la que se estudió en detalle el comportamiento de catalizadores metálicos soportados sobre distintos óxidos aislantes y con diferentes propiedades ácidas, preparados por impregnación a humedad incipiente, en la hidrogenación de AM en fase gas [54], que dio origen a las publicaciones descriptas anteriormente [24,25,48,51-53]. Los catalizadores preparados por este método, a pesar de presentar ventajas sobre los preparados por coprecipitación o por el método de mezclado, todavía presentan algunas limitaciones. El mayor rendimiento a GBL, utilizando un tiempo de contacto de 12 g h mol^{-1} , se obtuvo con Ni/SiO₂-Al₂O₃ a 220 °C, y fue del 55 % [52]. A partir de los resultados obtenidos, se observaron evidencias de que la interacción metal-soporte, y el tamaño de partícula metálica juegan un rol importante en el comportamiento catalítico de los metales estudiados en la hidrogenación-hidrogenólisis de AM a GBL. Partículas metálicas más pequeñas podrían aumentar la selectividad a GBL y la actividad hidrogenolítica global. La interacción metal-soporte puede influir sobre la densidad electrónica y los planos cristalográficos expuestos en la superficie metálica, pudiendo modificar profundamente la

actividad y selectividad de un determinado metal. Por lo tanto, es factible mejorar la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores formulados, preparándolos por un método alternativo que permita obtener una fase metálica altamente dispersa e interaccionando fuertemente con el soporte.

En base a la experiencia previa del grupo y a información obtenida de bibliografía, se propone emplear el método de precipitación-deposición para verificar esta posibilidad [55-59,64-76]. Este método se describe con más detalle en el apartado siguiente. La idea es modificar sustancialmente las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de la fase activa a través de un aumento importante de la interacción metal-soporte y de la dispersión metálica. El objetivo final es obtener catalizadores con un comportamiento catalítico mejorado para la conversión selectiva de AM en GBL en fase gas respecto de los preparados por impregnación que fueron empleados en la tesis desarrollada previamente [54].

I.4.1. Fundamentos del método de precipitación-deposición

Desde su desarrollo teórico en la década de los 70 [55], aunque existen registros de su uso desde alrededor de los años 40 [56], el método de precipitación-deposición para la preparación de catalizadores ha sido objeto de numerosos estudios fundamentales y aplicados [55-59,64-76]. Es conocido que la precipitación de un precursor en solución está gobernada por las curvas de solubilidad y supersolubilidad (Fig. I.8, curvas a y b). Si la concentración local del precursor alcanza un valor mayor al de la curva de solubilidad, se produce la precipitación en ese punto de la solución, formándose pocos núcleos que crecen lentamente dando lugar a la formación de partículas o cristalitas grandes si la concentración está entre ambas curvas, y mayor cantidad de núcleos que crecen poco, dando lugar a la formación de cristalitas o partículas más pequeñas al sobrepasar la curva de supersolubilidad. Si a su vez se

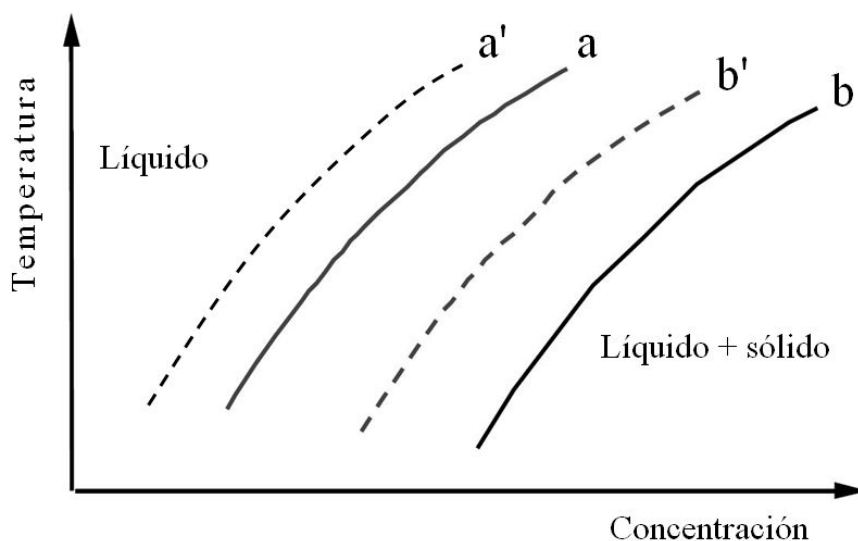


Figura I.8. Diagrama de fase cualitativo para un precipitado en equilibrio con su solución, en ausencia y en presencia de un soporte sólido. Curvas: (a) solubilidad y (b) supersolubilidad en ausencia de soporte; (a') solubilidad y (b') supersolubilidad en presencia de soporte.

tiene un soporte sólido en contacto con la solución, para lograr la precipitación exclusivamente sobre su superficie, se deben cumplir dos condiciones [57]:

- a) Debe existir una interacción entre el precursor metálico en solución y la superficie del soporte en suspensión. De esta forma, en presencia del soporte, se produce un desplazamiento de las curvas de solubilidad y de supersolubilidad del compuesto hacia menores concentraciones, respecto de la solución en ausencia de soporte (Fig. I.8, curvas a' y b').
- b) La concentración del precursor se debe mantener entre las curvas de solubilidad y supersolubilidad en presencia del soporte, es decir, entre las curvas a' y b' de la Fig. I.8, para evitar la precipitación del sólido en el seno de la solución.

En otras palabras, la interacción de la especie en solución con el soporte en suspensión disminuye la barrera de nucleación del precipitado, siempre que la nucleación sobre la superficie del soporte pueda proceder a un valor de concentración que se encuentre entre las curvas de solubilidad y supersolubilidad [58]. Por lo tanto, si la concentración se encuentra

entre ambas curvas de supersolubilidad (b' y b), el compuesto precipita exclusivamente sobre la superficie del soporte, como un gran número de cristalitas pequeños. Es importante destacar que la diferencia de concentración entre las dos curvas de supersolubilidad, b y b', está directamente relacionada con la intensidad de la interacción entre el precipitado y la superficie del soporte [59], que a su vez depende de la naturaleza de ambos y de las condiciones de preparación.

Por ejemplo, la interacción entre la especie metálica en solución y la superficie del soporte puede ser del tipo electrostático [60]: cuando la superficie del soporte posee una carga con un determinado signo, atrae a las especies en solución que se encuentran cargadas con el signo contrario, produciendo su deposición. Este modelo de interacción se denomina *modelo de capa difusa* [61], y está aceptado como una descripción acertada especialmente cuando el soporte es SiO₂.

Los soportes a utilizar en esta tesis son óxidos inorgánicos, cuyo carácter adsorptivo es gobernado por la naturaleza de su superficie funcional, en la cual se encuentran presentes grupos -OH. Estos grupos pueden reaccionar con ácidos y bases, por ejemplo en un medio acuoso la reacción sería con iones H⁺ y OH⁻, variando por lo tanto la naturaleza de la carga en la superficie del sólido con el pH de la solución. Estas reacciones se muestran de forma esquemática en la Fig. I.9: en medio ácido se protonan los grupos -OH de la superficie de

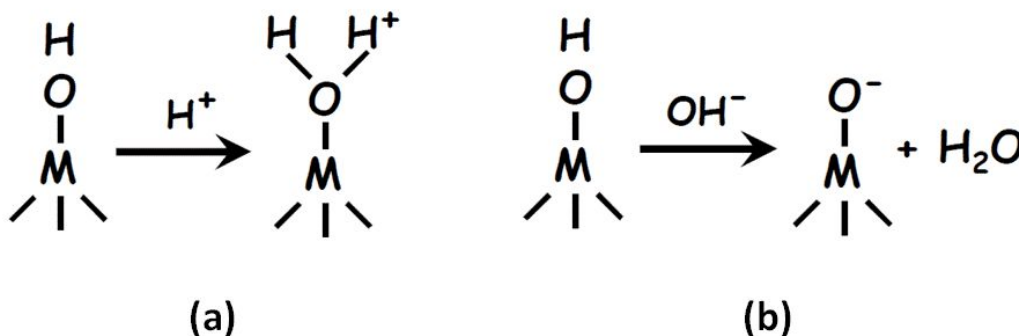


Figura I.9. Generación de carga en la superficie de un óxido inorgánico sólido. (a) medio ácido; (b) medio básico. M = catión metálico.

manera que ésta queda con carga positiva, mientras que en medio básico se desprotonan y ahora la superficie se torna negativa.

La extensión de la carga así generada depende básicamente de dos factores: 1) pH de la solución; y 2) punto isoeléctrico (IEP) del óxido en cuestión, siendo el IEP el pH al cual la superficie del sólido no posee carga. Se pueden dar entonces tres casos:

- $\text{pH} < \text{IEP}$. En este caso la superficie del óxido posee carga positiva (Fig. I.9-a) y puede interactuar con especies en solución que posean carga (-).
- $\text{pH} = \text{IEP}$. La carga en la superficie del óxido es neutra
- $\text{pH} > \text{IEP}$. En este caso la superficie está cargada negativamente (Fig. I.9-b) y puede interactuar con especies en solución que posean carga (+).

Para el caso de la SiO_2 amorfa, el punto isoeléctrico se encuentra generalmente en un valor de pH entre 1 y 3 [62], mientras que para un óxido mixto como la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede llegar a valores tan altos como pH 9. Es evidente que en el caso de la SiO_2 , fácilmente se puede obtener una superficie cargada negativamente, que interactúa electrostáticamente con iones de carga (+). La carga superficial lograda comienza a ser importante a partir de valores de pH de entre 7 y 8. Por lo tanto, según el modelo de capa difusa, la precipitación-deposición de sales de Ni^{2+} , Cu^{2+} o Co^{2+} en solución acuosa de $\text{pH} > 7$ sobre SiO_2 amorfa en suspensión sería un proceso relativamente simple de lograr.

En el caso de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, si se aplicara el modelo de interacción electrostática, para que los iones Cu^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} interactúen con su superficie, se debería obtener una carga negativa sobre la superficie, es decir, se debería trabajar a pH básico ($\text{pH} > \text{IEP}$). De todos modos, existe la posibilidad de producir la deposición de una especie en solución sobre un soporte, sin que exista una interacción electrostática fuerte. En el caso de los metales de transición del Grupo VIII (Fe, Co, Ni) y también en el caso del Cu, cuando están en solución acuosa éstos se encuentran formando complejos con moléculas de H_2O como ligandos. Uno o

más de estos ligandos puede ser intercambiado por los grupos -OH superficiales del soporte, formando un complejo anclado a la superficie, sin necesidad de una interacción electrostática fuerte [59,63]. Por lo tanto, dependiendo de las condiciones y de las especies en juego (complejo de ión metálico y soporte), la precipitación-deposición de Cu, Ni o Co en solución acuosa podría realizarse aunque el pH no sea significativamente mayor al IEP.

I.4.2. Implementación del método de precipitación-deposición

Para llevar a cabo la precipitación-deposición de un catión metálico sobre la superficie de un sólido, se debe partir de una suspensión en la que se encuentra el soporte junto con la solución que contiene el precursor disuelto. La suspensión es agitada vigorosamente, mientras se añade el agente precipitante de forma controlada y gradual. Generalmente, de acuerdo con la literatura existente hasta el momento, la conversión del compuesto metálico soluble en un precursor de menor solubilidad y luego en el precipitado final, se logra mediante un aumento gradual del pH de la solución [55-59,64-75]. Alternativamente, y dependiendo del sistema particular, la precipitación se puede llevar a cabo mediante: 1) una disminución del pH; 2) un cambio en el estado de valencia del precursor metálico a través de reacciones electroquímicas o el uso de agentes reductores; 3) la variación de la concentración de un agente complejante [55,56,64,76].

En muchos casos, el aumento del pH se logra mediante la descomposición de urea pre-disuelta (Ecs. I.1 y I.2) por aumento de temperatura y en otros casos se realiza mediante el agregado de una solución básica [59]. Cuando se realiza por descomposición de urea, el método se denomina Precipitación-Deposición Homogénea (*HDP, Homogeneous Deposition-Precipitation*). En cambio, cuando se agrega una solución básica, se considera que la precipitación-deposición es heterogénea y no se le asigna ninguna nomenclatura especial. El método HDP presenta como desventaja que la cantidad de precursor depositado sobre el

soporte depende del tiempo al que se debe mantener la suspensión a la temperatura necesaria para lograr la descomposición de la urea. Como consecuencia, la precipitación total del precursor suele requerir tiempos de preparación de varias horas, pudiendo tomar en algunos casos hasta varios días [73].



Una forma alternativa de producir la precipitación de la especie en solución sobre la superficie del soporte, sería aumentando la concentración de dicha especie, manteniendo el pH en un valor constante por adición simultánea del agente precipitante, y manteniendo también la temperatura constante. De hecho, todos los catalizadores en esta tesis fueron preparados de acuerdo a este método, el cual se describe detalladamente en el Cap. II (Sección II.2.3). Resumidamente, en la estrategia de preparación adoptada, se parte de una suspensión del soporte en polvo en agua ultrapura, agitada energicamente, adicionando gota a gota una solución ácida del metal a depositar, mientras se controla el valor de pH mediante el agregado simultáneo de una solución básica, por ejemplo $K_2CO_{3(aq)}$. La temperatura se mantiene en un valor constante mediante un baño termostático. En la Fig. I.10 se presenta un esquema en el que se pueden apreciar las diferencias fundamentales entre el método HDP y el método de precipitación-deposición a pH constante.

De esta forma, en un principio la concentración de la sal del metal a depositar aumenta lentamente, describiendo una trayectoria horizontal en la Fig. I.8, hasta alcanzar el valor de la curva de supersolubilidad b' a la temperatura de preparación. Luego de este punto, la adición de solución ácida no resulta en un incremento de la concentración de la solución, sino en la precipitación-deposición del precursor sobre la superficie del soporte. Si la solución ácida no está demasiado concentrada, y si su adición se realiza de forma lenta, manteniendo la agitación energética, es posible lograr que no se produzcan aumentos locales de concentración

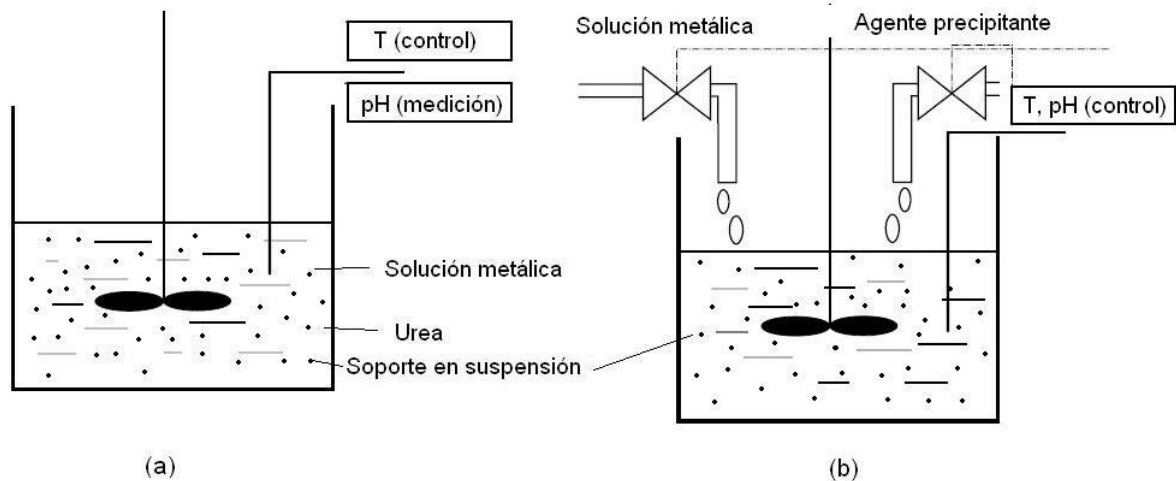


Figura I.10. Diferencias fundamentales entre los métodos de precipitación-deposición (a) homogénea y (b) a pH constante.

tan altos que alcancen el valor de supersaturación y produzcan la precipitación fuera del soporte. Es decir, se cumpliría con la condición (2) mencionada en la Sección I.4.1. La condición (1) de interacción entre el precursor metálico y el soporte, es decir, la separación entre ambas curvas de supersolubilidad, b y b' , depende de la naturaleza de ambos componentes y de las condiciones (temperatura, pH). Mediante esta técnica, el tiempo de preparación se puede regular, dentro de ciertos límites, mediante la velocidad de agregado de la solución ácida. La preparación termina cuando se agregó la cantidad predeterminada de solución.

Sorprendentemente, a pesar de su relativa simplicidad experimental, y la posibilidad de controlar de forma precisa variables importantes como la temperatura y el pH, no existen antecedentes bibliográficos sobre la realización de la precipitación-deposición manteniendo el pH de la suspensión en un valor constante. Más aún, en la literatura especializada, se ha calificado a la precipitación-deposición a pH constante como “una distorsión del prístino principio de la precipitación-deposición” [64]. También se ha criticado la técnica de adicionar componentes “gota a gota”, es decir, dejando caer las gotas de las soluciones metálicas o del agente precipitante sobre la superficie del líquido, argumentando que de esta manera es casi

imposible evitar la nucleación de la especie precipitante fuera de las partículas de soporte [55]. Por el contrario, a lo largo de esta tesis se demuestra, aplicando diferentes técnicas de caracterización, que es posible producir la precipitación-deposición de la especie deseada, exclusivamente sobre la superficie del soporte, trabajando a pH constante y agregando las soluciones ácida (sal del ión metálico a depositar) y básica (solución precipitante) gota a gota sobre la suspensión.

I.4.3. Resumen y justificación de las técnicas escogidas

Es posible alcanzar una interacción significativa entre los iones metálicos y la superficie del soporte, cuando se emplea el método de precipitación-deposición, si se controlan adecuadamente las condiciones durante la precipitación de los iones metálicos. Esto posibilitaría la obtención de catalizadores con las siguientes características: 1) partículas metálicas muy pequeñas depositadas sobre la superficie del soporte; 2) como consecuencia, obtención de elevadas áreas metálicas expuestas; 3) partículas homogéneamente distribuidas en tamaño, incluso cuando se utilizan altas cargas metálicas; 4) alta interacción con el soporte. Con el método de coprecipitación de iones en solución, es también posible obtener catalizadores con tamaño de partículas muy pequeño, con distribución homogénea y elevada interacción con el soporte, pero parte de estas partículas metálicas se encuentran ocluidas y no son accesibles para los reactivos. Por otra parte, tanto el método de impregnación a humedad incipiente como el método de mezclado, tienden a producir catalizadores con una distribución heterogénea de tamaño de partículas metálicas, con un tamaño promedio grande, y con baja interacción con el soporte. Esquemáticamente, las diferencias entre los catalizadores preparados por los métodos reseñados pueden visualizarse en la Fig. I.11.

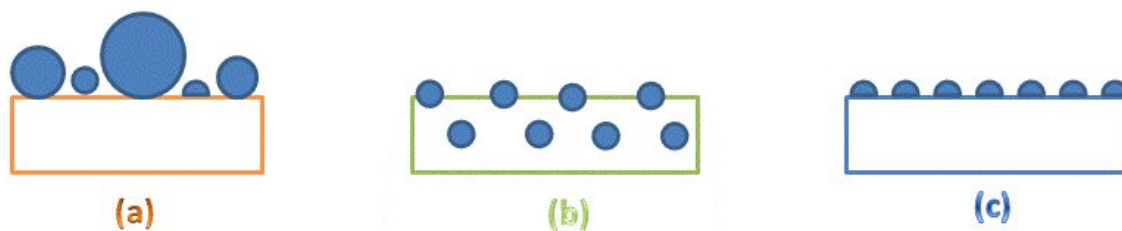


Figura I.11. Representación esquemática de catalizadores metálicos soportados preparados por: (a) Impregnación a humedad incipiente o mezclado, (b) coprecipitación de iones en solución, (c) precipitación-deposición. Rectángulos blancos: Soporte, Esferas azules: Partículas metálicas.

Es importante destacar que no existen antecedentes bibliográficos en los que se utilicen catalizadores preparados por precipitación-deposición para la hidrogenación de AM, tanto en fase gas como en fase líquida. Por lo tanto, además de la forma de aplicar el método de precipitación-deposición, el uso de los catalizadores obtenidos por este método en la hidrogenación/hidrogenólisis de AM en fase gas constituiría otro aporte original de este trabajo.

Por último y desde el punto de vista del proceso, en la mayoría de los trabajos en los que se utiliza AM como reactivo, el mismo se alimenta disuelto en un solvente, por ejemplo GBL, que es el producto buscado y que a su vez puede ser hidrogenolizado. Utilizar uno de los productos de la reacción como solvente del reactivo alimentado, además de que podría competir con el mismo por los sitios activos del catalizador, claramente dificulta el análisis de la distribución de productos. En otros casos, el AM se hace reaccionar con un alcohol como el metanol para convertirlo en el diéster correspondiente antes de ingresar al reactor. Está claro que la alimentación de AM disuelto en un solvente y/o esterificado implica una desventaja desde el punto de vista del proceso, ya que requiere un mayor esfuerzo energético en la posterior etapa de separación de productos y de recuperación/reciclo del solvente utilizado. Trabajar a altas presiones también implica una desventaja desde el punto de vista energético, y de seguridad del proceso. Por lo tanto, en esta tesis se trabajará exclusivamente alimentando

el reactor con AM puro, vaporizado e incorporado directamente a la corriente de hidrógeno de entrada al reactor catalítico, y a presión atmosférica.

I.5. Bibliografia

- [1] K. Lohbeck, H. Haferkorn, W. Fuhrmann, N. Fedtke. *Maleic and Fumaric Acids*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed., Weinheim (2005).
- [2] W. Schwarz, J. Schossig, R. Rossbacher, H. Höke. *Butyrolactone*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed., Weinheim (2005).
- [3] Y. Yokoyama, T. Tsuji, M. Ue, T. Sato, Nippon Chemicon Corp, EP 543 311 (1991).
- [4] S. Chon et al., Samsung Electronics Corp., DE 19 720 413 (1997).
- [5] N. Wongittharom, C.-H. Wang, Y.-C. Wang, G. T.-K. Fey, H.-Y. Li, T.-Y. Wu, T.-C. Lee, J.-K. Chang, *Charge-storage performance of Li/LiFePO₄ cells with additive-incorporated ionic liquid electrolytes at various temperatures*, J. Power Sources 260 (2014) 268-275.
- [6] W. Himmele, E. Hofmann, H. Hoffmann, BASF, GB 1312463 (1973).
- [7] W. Reppe, *Äthinylierung*, Justus Liebigs Ann. Chem. 596 (1955) 1–4.
- [8] Mitsubishi Petrochemical, JP 8129881, 1981.
- [9] U.-R. Samel, W. Kohler, A. O. Gamer, U. Keuser. *Propionic acid and derivatives*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed., Weinheim (2005).
- [10] H. Gräffe, W. Körnig, H.-M. Weitz, W. Reiss, G. Steffan, H. Diehl, H. Bosche, K. Schneider, H. Kieczka, *Butanediols, butenediol, and butynediol*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed., Weinheim (2005).
- [11] H. Müller, *Tetrahydrofuran*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed., Weinheim (2005).
- [12] <http://www.scidesign.com/technologies/maleic-anhydride>
- [13] J. X. McDermott, Halcon R&D, US 4244878 (1981)
- [14] Instituto Petroquímico Argentino, *Información Estadística de la Industria Petroquímica y Química de Argentina*, 34 Ed. (2014).
- [15] www.scavage.org
- [16] M.V. Reppe, R. Keissner, General Aniline & Film Co., US 2232867 (1941).
- [17] M.W.M. Tuck, M.A. Wood, C. Rathmell, P.H. Eastland, *Butane to Butanediol: The emergence of a new process route*, AIChE Spring International Meeting (1994).
- [18] A. G. Hiles, M. W. M. Tuck, Davy McKee Ltd., US 5254758 (1993).
- [19] T. Asano, J. Kanetaka, K. Miyake, H. Sugiura, Mitsubishi Petrochem., US 3492314 (1970).
- [20] G. L. Castiglioni, C. Fumagalli, A. S. Alessandro, Lonza S.p.A., US 6492535 (2002).
- [21] B. Miya, F. Hoshino, M. Matuda, Kao Soap Co., US 3580930 (1971).

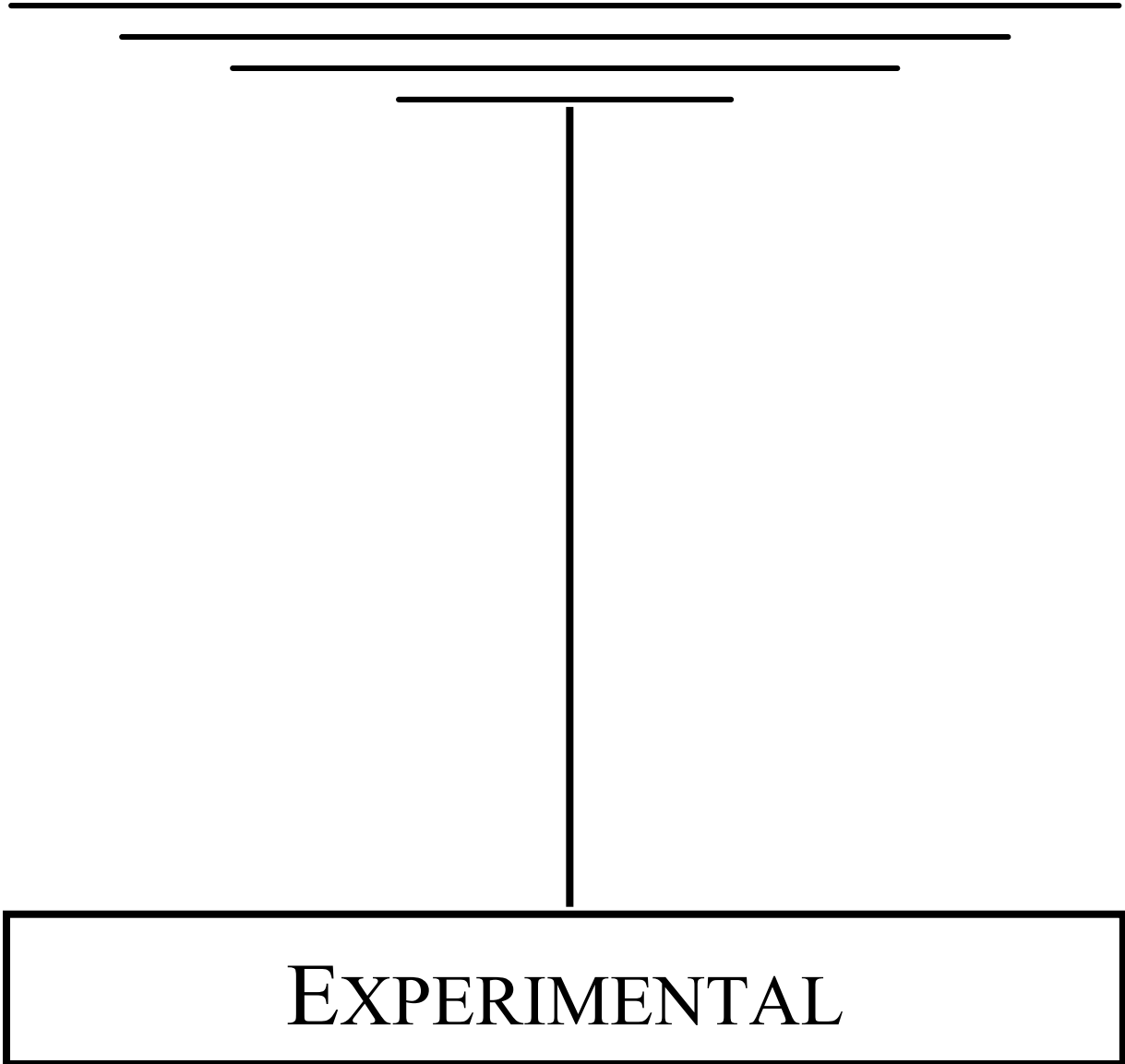
-
- [22] P. D. Taylor, W. De Thomas, D. W. Buchanan Jr., ISP Investments Inc., WO 91/16132 (1991).
- [23] G. L. Castiglioni, C. Fumagalli, Lonza S.p.A., US 6297389 (2001).
- [24] S. A. Regenhardt, A. F. Trasarti, C. I. Meyer, T. F. Garetto, A. J. Marchi, *Selective gas-phase conversion of maleic anhydride to propionic acid on Pt-based catalysts*, Catal. Commun. 35 (2013) 59-63.
- [25] C. I. Meyer, S. A. Regenhardt, A. J. Marchi, T. F. Garetto, *Proceso de obtención de ácido propiónico a partir de anhídrido maleico en fase gas*, Acta en Trámite AR P20110102350, INPI, Buenos Aires, 30/06/2011.
- [26] M. Nieva, M. Villaverde, A. Monzón, T. Garetto, A. Marchi, *Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts*, Chem. Eng. J. 235 (2014) 158-166.
- [27] G. L. Castiglioni, C. Fumagalli, R. Lancia, M. Messori, A. Vaccari, *Improved copper chromite catalysts for the hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone*, Chem. and Ind. 15 (1993) 510-511.
- [28] M. Messori, A. Vaccari, *Reaction pathway in vapour phase hydrogenation of maleic anhydride and its esters to γ -butyrolactone*, J. Catal. 150 (1994) 177-185.
- [29] G. L. Castiglioni, A. Vaccari, G. Fierro, M. Inversi, M. Lo Jacono, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, M. Gazzano, *Structure and reactivity of copper-zinc-cadmium chromite catalysts*, Appl. Catal. A 123 (1995) 123-144.
- [30] G.L. Castiglioni, A. Guercio, A. Vaccari, *Porosity-activity relationships in selective vapour phase hydrogenation of maleic anhydride on Al-containing catalysts*, J. Por. Mat. 2 (1995) 79-84.
- [31] G. L. Castiglioni, M. Ferrari, A. Guercio, A. Vaccari, R. Lancia, C. Fumagalli, *Chromium-free catalysts for selective vapor phase hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone*, Catal. Today 27 (1996) 181-186.
- [32] J. H. Schlander, T. Turek, *Gas phase hydrogenolysis of dimethyl maleate to 1,4-butanediol and γ -butyrolactone over copper/zinc oxide catalysts*, Ind. Eng. Chem Res 38 (1999) 1264-1270.
- [33] C. Ohlinger, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Improved processing stability in the hydrogenation of dimethyl maleate to γ -butyrolactone, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran*, Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 1453-1461.
- [34] Y. Zhu, G. Zhao, J. Chang, J. Yang, H. Zheng, H. Xiang, Y. Li; *New insight for reaction route of hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone*, Catal. Lett. 96 (2004) 123-127.
- [35] Y. Zhu, J. Yang, G. Dong, H. Zheng, H. Zhang, H. Xiang, Y. Li, *An environmentally benign route to γ -butyrolactone through the coupling of hydrogenation and dehydrogenation*, App. Catal. B 57 (2005) 183-190.
- [36] T. Hu, H. Yin, R. Zhang, H. Wu, T. Jiang, Y. Wada, *Gas phase hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone by Cu-Zn-Ti catalysts*, Catal. Commun. 8 (2007) 193-199.
-

- [37] D. Zhang, H. Yin, R. Zhang, J. Xue, T. Jiang; *Gas phase hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone by Cu-Zn-Ce catalyst in the presence of n-butanol*, Catal. Lett. 122 (2008) 176-182.
- [38] R. Zhang, H. Yin, D. Zhang, L. Qi, H. Lu, Y. Shen, T. Jiang, *Gas phase hydrogenation of maleic anhydride to tetrahydrofuran by Cu/ZnO/TiO₂ catalysts in the presence of n-butanol*, Chem. Eng. J. 140 (2008) 488-496.
- [39] D. Zhang, H. Yin, C. Ge, J. Xue, T. Jiang, L. Yu, Y. Shen, *Selective hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone and tetrahydrofuran by Cu-Zn-Zr catalyst in the presence of ethanol*, J. Ind. Eng. Chem. 15 (2009) 537-543.
- [40] Y. Yu, Y. Guo, W. Zhan, Y. Guo, Y. Wang, Y. Wang, Z. Zhang, G. Lu, *Gas-phase hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone at atmospheric pressure over Cu-CeO₂-Al₂O₃ catalyst*, J. Mol. Catal. A 337 (2011) 77-81.
- [41] Y. Yu, Y. Guo, W. Zhan, Y. Guo, Y. Wang, G. Lu, *Effect of promoters on Cu-ZnO-SiO₂ catalyst for gas-phase hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone at atmospheric pressure*, J. Molec. Catal. A 392 (2014) 1-7.
- [42] Y. Yu, W. Zhan, Y. Guo, G. Lu, S. Adjimi, Y. Guo, *Gas-phase hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone over Cu-CeO₂-Al₂O₃ catalyst at atmospheric pressure: Effects of the residual sodium and water in the catalyst precursor*. J. Molec. Catal. A 395 (2014) 392-397.
- [43] J. Li, W.P. Tian, X. Wang, L. Shi, *Nickel and nickel-platinum as active and selective catalyst for the maleic anhydride hydrogenation to succinic anhydride*, Chem. Eng. J. 175 (2011) 417-422.
- [44] S. Guo, L. Shi, *Synthesis of succinic anhydride from maleic anhydride on Ni/diatomite catalysts*, Cat. Today 212 (2013) 137-141.
- [45] W. Lu, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, Y. Wang, *Gas-phase hydrogenation of maleic anhydride to butyric acid over Cu/TiO₂/Al₂O₃ catalyst promoted by Pd*, Cat. Comm. 4 (2003) 177-181.
- [46] D. Gao, Y. Feng, H. Yin, A. Wang, T. Jiang, *Coupling reaction between ethanol dehydrogenation and maleic anhydride hydrogenation catalyzed by Cu/Al₂O₃, Cu/ZrO₂ and Cu/ZnO catalysts*, Chem. Eng. J. 233 (2013) 349-359.
- [47] W. Huo, C. Zhang, H. Yuan, M. Jia, C. Ning, Y. Tang, Y. Zhang, J. Luo, Z. Wang, W. Zhang, *Vapor-phase selective hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride over Ni/TiO₂ catalysts*, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 4140-4145.
- [48] C. I. Meyer, A. J. Marchi, A. Monzon, T. F. Garetto; *Deactivation and regeneration of Cu/SiO₂ catalyst in the hydrogenation of maleic anhydride. Kinetic modeling*, Appl. Catal. A 367 (2009) 122-129.
- [49] A. Monzón, E. Romeo, A. Borgna, *Relationship between the kinetic parameters of different catalyst deactivation models*, Chem. Eng. J. 94 (2003) 19-28.

-
- [50] T. F. Garetto, C. I. Vignatti, A. Borgna, A. Monzón, *Deactivation and regeneration of Pt/Al₂O₃ catalysts during the hydrodechlorination of carbon tetrachloride*, Appl. Catal. B 87 (2009) 211-219.
- [51] C. I. Meyer, S. A. Regenhardt, A. J. Marchi, T. F. Garetto; *Gas phase hydrogenation of maleic anhydride at low pressure over silica-supported cobalt and nickel catalysts*, Appl. Catal. A 417-418 (2012) 59-65.
- [52] S.A. Regenhardt, C.I. Meyer, T.F. Garetto, A.J. Marchi, *Selective gas phase hydrogenation of maleic anhydride over Ni-supported catalysts: Effect of support on the catalytic performance*, Appl. Catal. A 449 (2012) 81-88.
- [53] C. I. Meyer, S. A. Regenhardt, M. E. Bertone, A. J. Marchi, T. F. Garetto, *Gas-phase maleic anhydride hydrogenation over Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: Effect of metal loading*, Catal. Lett. 143 (2013) 1067-1073.
- [54] C. I. Meyer, *Síntesis de γ butirolactona por hidrogenación selectiva de anhídrido maleico mediante catalizadores metálicos soportados*, Tesis Doctoral, UNL, Santa Fe, 2009.
- [55] J. A. van Dillen, J. W. Geus, L. A. M. Hermans, J. van der Meijden, *Production of supported copper and nickel catalysts by deposition-precipitation*. In *Proc. of the 6th International Congress on Catalysis*, G. C. Bond, P. B. Wells, F. C. Topkins (Eds.) The Chemical Society, London, 1976.
- [56] K. P. de Jong, *Deposition precipitation onto pre-shaped carrier bodies. Possibilities and limitations*. In *Preparation of Catalysts V*, G. Poncelet, P. A. Jacobs, B. Delmon (Eds.) Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1991.
- [57] J. W. Geus, A. J. van Dillen, *Preparation of supported catalysts by deposition-precipitation*. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.), VCH, Weinheim, Vol. 1, p.428, 2008.
- [58] L. A. Hermans, J. W. Geus, *Interaction of Nickel ions with silica support during deposition-precipitation*, Stud. Surf. Sci. Catal. 3 (1979) 113-130.
- [59] J. W. Geus, *Production and thermal pretreatment of supported catalysts*, Stud. Surf. Sci. Catal. 16 (1983) 1-33.
- [60] Alexis Lycourghiotis, *Interfacial chemistry*. In *Synthesis of Solid Catalysts*, Krijn P. de Jong (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, p. 13, 2009.
- [61] W. Stumm, C. P. Huang, S. R. Jenkins, *Specific chemical interaction affecting stability of dispersed systems*, Croat. Chem. Acta 42 (1970) 223-245.
- [62] M. Kosmulski, *Chemical Properties of Materials Surfaces*, Marcel Dekker, 2001.
- [63] S. Boujday, J. F. Lambert, M. Che, *Amorphous silica as a versatile supermolecular ligand for Ni(II) amine complexes: toward interfacial molecular recognition*, Chem. Phys. Chem. 5 (2004) 1003-1013.
- [64] Catherine Louis, *Deposition-Precipitation Synthesis of Supported Metal Catalysts*. In *Catalyst Preparation: Science and Engineering*, John R. Regalbuto (Ed.), CRC Press, Boca Raton, p. 319, 2007.
-

- [65] A.J. Majewski, J. Wood, W. Bujalski, *Nickel-silica core@shell catalyst for methane reforming*, Int. J. of Hydrogen Energy 38 (2013) 14531-14541.
- [66] M. Montes, Ch. Penneman de Bosscheyde, B.K. Hodnett, F. Delannay, P. Grange, B. Delmon; *Influence of metal-support interactions on the dispersion, distribution, reducibility and catalytic activity of Ni/SiO₂ catalysts*, Appl. Catal. 12 (1984) 309-330.
- [67] A. Gil, A. Díaz, L.M. Gandía, M. Montes, *Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts*, Appl. Catal. A 109 (1994) 167-179.
- [68] S. Velu, S. K. Gangwal, *Synthesis of alumina supported nickel nanoparticle catalysts and evaluation of nickel metal dispersions by temperature programmed desorption*, Solid State Ionics 177 (2006) 803-811.
- [69] R. C. Reuel, C. H. Bartholomew, *The stoichiometries of H₂ and CO adsorption on cobalt: Effects of support and preparation*, J. Catal. 85 (1984) 63-77.
- [70] C. J. G. van der Grift, A. F. H. Wielers, A. Mulder, J. W. Geus, *The reduction behaviour of silica-supported copper catalysts prepared by deposition-precipitation*, Thermochim. Acta 171 (1990) 95-113.
- [71] I. Puskas, T. H. Fleisch, J. B. Hall, B. L. Meyers, R. T. Roginski, *Metal-support interactions in precipitated, magnesium-promoted cobalt-silica catalysts*, J. Catal. 134 (1992) 615-628.
- [72] J. A. Anderson, S. E. Falconer, M. Galán-Fereres, *Ni/sepiolite hydrogenation catalysts Part 1: Precursor-support interaction and nature of exposed metal surfaces*, Spectrochim. Acta Part A 53 (1997) 2627-2639.
- [73] P. Burattin, M. Che, C. Louis, *Characterization of the Ni(II) phase formed on silica upon deposition-precipitation*, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 7060-7074.
- [74] M. Nele, A. Vidal, D. L. Bhering, J. C. Pinto, V. M. M. Salim, *Preparation of high-loading silica supported nickel catalyst: simultaneous analysis of the precipitation and aging steps*, Appl. Catal. A: Gen. 178 (1999) 177-189.
- [75] T. Vralstad, H. K. Magnusson, J. Sjoblom, *Formation of a three-dimensional mesostructured cobalt smectite during deposition-precipitation functionalization of mesoporous SBA-15*, Microp. and Mesop. Mater. 106 (2007) 155-161.
- [76] L.-F. Chen, P.-J. Guo, M.-H. Qiao, S.-R. Yan, H.-X. Li, W. Shen, H.-L. Xu, K.-N. Fan, *Cu/SiO₂ catalysts prepared by the ammonia evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol*, J. Catal. 257 (2008) 172-180.

CAPÍTULO II



EXPERIMENTAL

CAPÍTULO II

EXPERIMENTAL

Contenidos

II.1. Gases, patrones y reactivos.....	II-3
II.1.1. Gases utilizados	II-3
II.1.2. Precursores metálicos	II-3
II.1.3. Reactivos y estándares cromatográficos.....	II-4
II.1.4. Soportes sólidos.....	II-4
II.2. Preparación de los catalizadores.....	II-4
II.2.1. Acondicionamiento de los soportes.....	II-5
II.2.2. Preparación de soluciones	II-6
II.2.3. Método de precipitación-deposición	II-7
II.2.3.1. Fundamentos del método	II-7
II.2.3.2. Equipo de precipitación	II-8
II.2.3.3. Descripción experimental del método	II-9
II.2.4. Tratamientos térmicos	II-10
II.2.4.1. Objetivo y conceptos importantes.....	II-10
II.2.4.2. Descripción del equipo de tratamientos térmicos	II-12
II.2.4.3. Procedimiento y condiciones experimentales.....	II-13
II.2.5. Resumen del procedimiento de preparación.....	II-14
II.3. Técnicas de caracterización empleadas.....	II-15
II.3.1. Contenido metálico por Absorción Atómica	II-16
II.3.1.1. Fundamento del análisis por A.A.	II-16
II.3.1.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	II-17
II.3.2. Fisisorción de N ₂ a - 196 °C	II-17
II.3.2.1. Fundamentos del método BET	II-18
II.3.2.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	II-19
II.3.3. Estructura cristalina por difracción de rayos X	II-21
II.3.3.1. Fundamentos de la técnica de DRX.....	II-21
II.3.3.2. Configuración y condiciones experimentales	II-23
II.3.3.3. Estimación del tamaño medio de cristalito	II-24
II.3.4. Reducción a temperatura programada	II-25

II.3.4.1. Descripción del equipo de RTP	II-26
II.3.4.2. Procedimiento experimental y condiciones	II-27
II.3.5. Quimisorción selectiva de gases.....	II-29
II.3.5.1. Quimisorción volumétrica estática de H ₂	II-30
II.3.5.1.a. Descripción del equipo volumétrico estático	II-30
II.3.5.1.b. Procedimiento y condiciones experimentales.....	II-32
II.3.5.1.c. Tratamiento de datos y cálculos	II-33
II.3.5.2. Quimisorción de N ₂ O por pulsos	II-34
II.3.5.2.a. Descripción del equipo.....	II-36
II.3.5.2.b. Procedimiento y condiciones experimentales.....	II-36
II.3.5.3. Determinación del tamaño de partícula a partir de la dispersión.....	II-40
II.3.6. Desorción de NH ₃ a temperatura programada.....	II-40
II.3.6.1. Descripción del equipo	II-42
II.3.6.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	II-42
II.3.7. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	II-45
II.3.7.1. Fundamentos de la técnica	II-46
II.3.7.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	II-47
II.3.7.3. Estimación del tamaño de partícula metálica	II-48
II.3.8. Microscopía electrónica de transmisión	II-51
II.3.8.1. Fundamentos de la técnica	II-51
II.3.8.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	II-52
II.3.9. Oxidación a temperatura programada.....	II-53
II.3.9.1. Descripción del equipo de OTP	II-53
II.3.9.2. Procedimiento experimental y condiciones	II-55
II.4. Actividad catalítica.....	II-56
II.4.1. Equipo de actividad catalítica.....	II-56
II.4.1.1. Descripción general del equipo.....	II-56
II.4.1.2. Detalles constructivos	II-59
II.4.2. Descripción de los ensayos catalíticos realizados	II-62
II.4.2.1. Condiciones generales de operación del equipo	II-62
II.4.2.2. Ensayos catalíticos realizados.....	II-63
II.5. Análisis cromatográfico	II-66
II.5.1. Condiciones de análisis	II-67
II.5.2. Calibración y cuantificación	II-68
II.6. Bibliografía	II-71

II.1. Gases, patrones y reactivos

II.1.1. Gases utilizados

- Hidrógeno – H₂ (marca Indura, grado 5.0).
- Nitrógeno – N₂ (marca Indura, grado 5.0).
- Aire (marca Indura, grado industrial).
- Helio - He (marca Air Products, grado BIP).
- Argón - Ar (marca AGA, grado 5.0).
- Mezcla H₂/Argón al 5 % en vol. de H₂ (marca AGA).
- Mezcla H₂/Argón al 5,2 % en vol. de H₂ (marca Indura).
- Mezcla O₂/N₂ al 2,12 % ($\pm 0,06\%$) en vol. de O₂ (marca Indura).
- Mezcla NH₃/He al 1% ($\pm 0,02\%$) en vol. de NH₃ (marca Indura).

II.1.2. Precursores metálicos

- Nitrato de níquel hexahidrato, Ni(NO₃)₂·6H₂O. Marca Anedra, reactivo analítico pureza 99%.
- Nitrato de cobre (II) trihidrato, Cu(NO₃)₂·3H₂O. Marca Anedra, reactivo analítico pureza 98%.
- Nitrato de cobalto (II) hexahidrato, Co(NO₃)₂·6H₂O. Marca Anedra, reactivo pro-análisis pureza 98%.
- Carbonato de potasio (K₂CO₃), Pro-análisis (ACS), marca Cicarelli.
- Óxido de cobre (CuO), Pro-análisis (ACS), marca Aldrich.

II.1.3. Reactivos y estándares cromatográficos

- 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%).

II.1.4. Soportes sólidos

- Sílice (SiO_2). Marca Sigma-Aldrich Grade 62, mesh 60-200. Pureza 99,7%.
- Sílice-alumina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Marca Sigma-Aldrich Grade 135.

II.2. Preparación de los catalizadores

La obtención de los catalizadores que se emplearon en esta tesis estuvo dada por las siguientes etapas consecutivas:

- 1) Preparación
- 2) Tratamiento térmico (calcinación)
- 3) Activación

Luego de la preparación y secado se obtiene un sólido llamado *precursor hidratado*, el cual luego del tratamiento térmico da lugar al denominado *precursor calcinado*. El

catalizador final es obtenido en la etapa de activación (reducción) ya que la fase activa es la fase metálica.

En este trabajo se utilizaron principalmente catalizadores metálicos soportados que fueron preparados por el método de precipitación-deposición [1] a pH constante (PD). Tal como fue descrito en el Cap. I (Secciones I.4.1 y I.4.2), este método consiste en la deposición y posterior precipitación del elemento activo (Cu, Ni o Co) sobre un soporte (SiO₂ o SiO₂-Al₂O₃) que se encuentra suspendido en agua deionizada, por agregado simultáneo de las soluciones que contienen el precursor del elemento activo (solución ácida) y el agente precipitante (solución básica). La particularidad de este método es que pequeños cristales de carbonato o hidróxido del metal de interés precipitan de la solución exclusivamente en la interface sólido-líquido entre la solución y la superficie del soporte, por nucleación heterogénea. Esta fase altamente dispersa en el precursor conduce, luego de la activación, a una fase metálica compuesta por partículas pequeñas y con una distribución homogénea de tamaños [2].

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 y de homogeneizar la superficie del mismo entre las distintas preparaciones [3]. Este acondicionamiento consistió en una calcinación en un reactor de flujo, con un caudal de aire de 60 cm³·min⁻¹, y con un programa de temperatura que se muestra en la Fig. II.1.

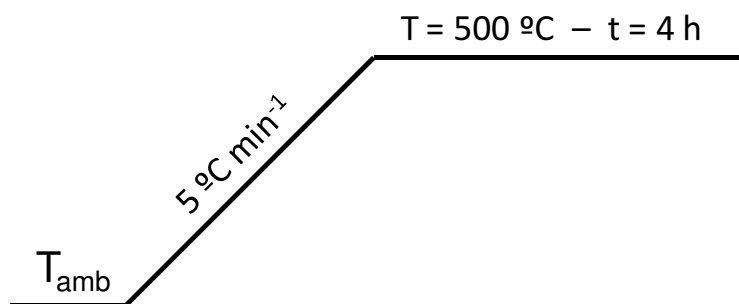


Figura II.1. Programa de temperatura para el acondicionamiento de los soportes.

II.2.2. Preparación de soluciones

Se prepararon soluciones acuosas concentradas de las sales de los metales de interés (soluciones madres). Por dilución de las mismas se obtuvieron luego las soluciones que fueron utilizadas en la preparación de los precursores catalíticos. Todas las preparaciones y diluciones se realizaron utilizando agua deionizada (conductividad $\epsilon < 1 \mu\text{S cm}^{-1}$). Debido principalmente a la higroscopicidad de las sales utilizadas, que puede inducir a un error en la pesada, la concentración exacta de las soluciones madres se determinó por espectroscopía de absorción atómica (A.A.). Los datos correspondientes a la preparación de las soluciones madres de Cu, Ni y Co se presentan en la Tabla II.1.

Se preparó también una solución de K_2CO_3 de concentración 0,5 M, por pesada directa. Esta solución se utilizó como precipitante durante la precipitación-deposición de las muestras

Tabla II.1. Preparación de soluciones madres de Cu, Ni y Co.

Sal metálica	Conc. teórica (M)	Peso de sal sólida (g)	Volumen final (cm^3)	Conc. real (M)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3	72,7	100	2,66
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3	87,4	100	2,42
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3	87,4	100	2,66

de Cu, Ni y Co, debido a su pH elevado (aproximadamente 11,5). Esta solución no se analizó para conocer su concentración exacta debido a que no se trata de un parámetro crítico.

II.2.3. Método de precipitación-deposición

II.2.3.1. Fundamentos del método

El proceso químico que ocurre durante la preparación involucra un agente precipitante, el cual transforma el precursor activo (nitratos del metal en solución) en una forma insoluble que se genera lentamente en solución (hidroxisilicatos, carbonatos o hidróxidos del metal) y cuya concentración se eleva homogéneamente. Cuando ocurre la nucleación, el precipitado se deposita exclusivamente sobre el soporte, siempre que la velocidad de nucleación sea mayor en la superficie del soporte que en el seno de la solución. Esto se consigue gracias a que la precipitación sobre el soporte necesita una menor supersaturación que la que se requiere para la formación de una nueva fase directamente del líquido. Es necesario por lo tanto que se conserve la homogeneidad de la solución, manteniendo la supersaturación en un nivel constante. Lo último se consigue con el agregado constante y controlado del agente precipitante y con una agitación vigorosa lo cual redistribuye rápidamente el agente precipitante favoreciendo una precipitación homogénea. La precipitación se produce entonces en la interfase entre la solución y la superficie del soporte [1,2].

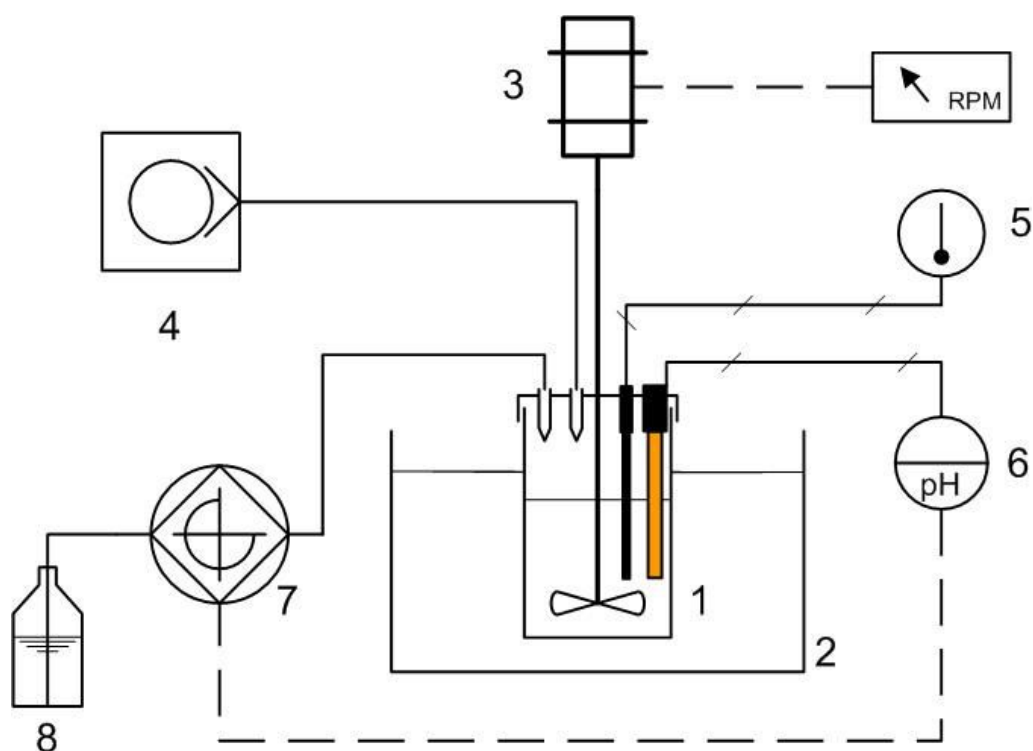
Luego de la etapa de preparación se realiza una digestión durante una hora, durante la cual se produce la estabilización de la estructura de los cristales. Para que el anterior sea un proceso homogéneo es necesario mantener el pH, la temperatura y la agitación en niveles constantes.

Las soluciones de nitratos a utilizar en la precipitación-deposición se preparan a partir de soluciones madres con contenidos de metal perfectamente determinados, según fue descrito

en la sección anterior (en adelante, solución ácida). Típicamente, se preparan 50 cm³ de solución ácida, con una concentración del elemento activo calculada en función de la carga metálica deseada en el catalizador final. En el caso de las muestras bimetálicas, se prepara una solución con los iones de ambos metales presentes, en una concentración que depende de la relación metálica buscada. Como agente precipitante se utiliza la solución de K₂CO₃ 0,5 M (en adelante, solución básica).

II.2.3.2. Equipo de precipitación

El equipo utilizado para la preparación por precipitación-deposición se compone de un reactor de vidrio de capacidad aproximada de 1 L, el mismo posee una tapa que permite la colocación de las boquillas de goteo de las soluciones, los sensores de pH y de temperatura, y el agitador mecánico. La agitación se realiza a través de un agitador de 4 palas inclinadas, construido en vidrio para asegurar sus propiedades inertes, conectado a un motor de corriente continua de velocidad variable (100 a 2000 rpm). La temperatura se controla a través de un baño termostatzado, y se mide con un sensor envainado en vidrio en contacto con la suspensión. La solución básica se agrega a velocidad constante, gota a gota, mediante una bomba jeringa con capacidad de 50 cm³. El agregado de la solución ácida se realiza a través del sistema de control automático de pH: el sensor electroquímico en contacto con la suspensión está conectado a un controlador electrónico si-no, que actúa energizando una bomba peristáltica de velocidad regulable que aspira desde el depósito de solución ácida, produciendo el goteo de la misma sobre la suspensión. La Fig. II.2 muestra un esquema del equipo de preparación.



- | | |
|--------------------------------|-------------------------------|
| 1- Reactor de vidrio | 5- Indicador de temperatura |
| 2- Baño termostático | 6- Controlador de pH |
| 3- Motor de velocidad variable | 7- Bomba peristáltica |
| 4- Bomba jeringa (sol. básica) | 8- Depósito de solución ácida |

Figura II.2. Equipo de precipitación a pH controlado.

II.2.3.3. Descripción experimental del método

La operación del equipo se realiza de la siguiente manera:

1. Carga de una masa conocida de soporte previamente calcinado en el reactor, junto con 400 cm³ de agua deionizada.
2. Armado del equipo: colocación de agitador y tapa, ubicación en el baño termostático, calibración y configuración de pHímetro.
3. Carga de la bomba jeringa con solución básica y la línea de la bomba peristáltica con solución ácida (el depósito de solución ácida contiene 50 cm³ de la misma).

4. Comienzo de la preparación al encender la bomba jeringa. A partir de este punto el equipo se conduce de forma automática, siendo el pH controlado mediante la adición de solución ácida.
5. Comienzo de la digestión. Una vez que toda la solución ácida es consumida, se deja el equipo a temperatura y con la agitación encendida durante una hora.
6. Detención de la agitación en el reactor y filtrado de la suspensión resultante bajo vacío en un embudo Büchner, seguida de lavado con 500 cm³ de agua deionizada.
7. Secado del sólido resultante en estufa durante toda la noche a una temperatura de 80 – 90 °C.

II.2.4. Tratamientos térmicos

II.2.4.1. Objetivo y conceptos importantes

El tratamiento térmico (calcinación) tiene como principal objetivo descomponer los componentes termolábiles presentes en el precursor hidratado obtenido luego del secado, obteniendo de esta manera el llamado precursor calcinado [4,5]. Estas transformaciones estarán fuertemente influenciadas por la presencia de compuestos químicos formados entre el precursor metálico y el soporte durante la etapa de precipitación-deposición [2]: dependiendo de la estabilidad de las especies formadas, éstas pueden o no convertirse en los óxidos correspondientes, de forma total o parcial. Además se busca que el sólido obtenga las características estructurales y texturales que se desean en el catalizador final. En líneas generales, el precursor hidratado sufre la transformación deseada en dos etapas:

1. *Calcinación de la sustancia precursora*: esta etapa se realiza en atmósfera de aire y temperatura programada, ocurriendo principalmente la pérdida de sustancias volátiles como H₂O, CO₂, NO_x, etc. Este proceso debe llevarse a cabo a velocidades de

calentamiento relativamente bajas, de manera que la eliminación de dichas sustancias no produzcan cambios estructurales ni texturales indeseados, como el colapso de la estructura porosa. Los principales objetivos de la calcinación son entonces: a) obtener una estructura determinada para los agentes activos o el soporte, b) ajustar la textura del sólido obtenido, sin afectar su resistencia mecánica.

2. *Estabilización*: Este proceso se realiza a continuación de la calcinación, manteniendo el flujo de gas y la temperatura final de la etapa de descomposición térmica por un período de tiempo dado. El objetivo es favorecer el acercamiento al equilibrio termodinámico en la fase sólida, para que las fases formadas se estabilicen.

Un segundo tipo de tratamiento térmico llevado a cabo en esta tesis, consiste en el denominado *reducción-pasivación*. Las especies de Ni^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+} presentes en los precursores calcinados pueden ser reducidos a su forma metálica, Ni^0 , Co^0 y Cu^0 respectivamente, en pasaje de hidrógeno a la temperatura adecuada. Estos metales no nobles pueden sufrir oxidación parcial o total cuando se exponen al oxígeno ambiente, especialmente cuando se encuentran en un estado altamente disperso. Por dicho motivo, en general se intenta producir la activación final in-situ, es decir, en el mismo equipo de reacción. De todos modos, para poder estudiar las muestras reducidas en equipos que no poseen la capacidad de reducción in-situ, se realizó un procedimiento de reducción en pasaje de H_2 a alta temperatura, seguido de pasivación en aire diluido en N_2 a temperatura ambiente. De esta forma, se logró estabilizar la fase metálica formada en la reducción, a través de la formación de una fina capa superficial de óxido que actúa como pasivante. Este tratamiento permitió evitar la oxidación masiva de las partículas metálicas del catalizador reducido al entrar en contacto con el oxígeno del aire.

II.2.4.2. Descripción del equipo de tratamientos térmicos

El equipo utilizado para el tratamiento térmico de los precursores catalíticos se muestra en la Fig. II.3. El mismo consta de un tren de selección, purificación y control de caudal de gases, con dos líneas que permiten el tratamiento de dos muestras en paralelo. Las mismas se colocan en el interior de dos reactores con sus correspondientes hornos y sistemas de control-programación de temperatura, lo que permite tratar térmicamente los precursores catalíticos en la atmósfera y las condiciones deseadas.

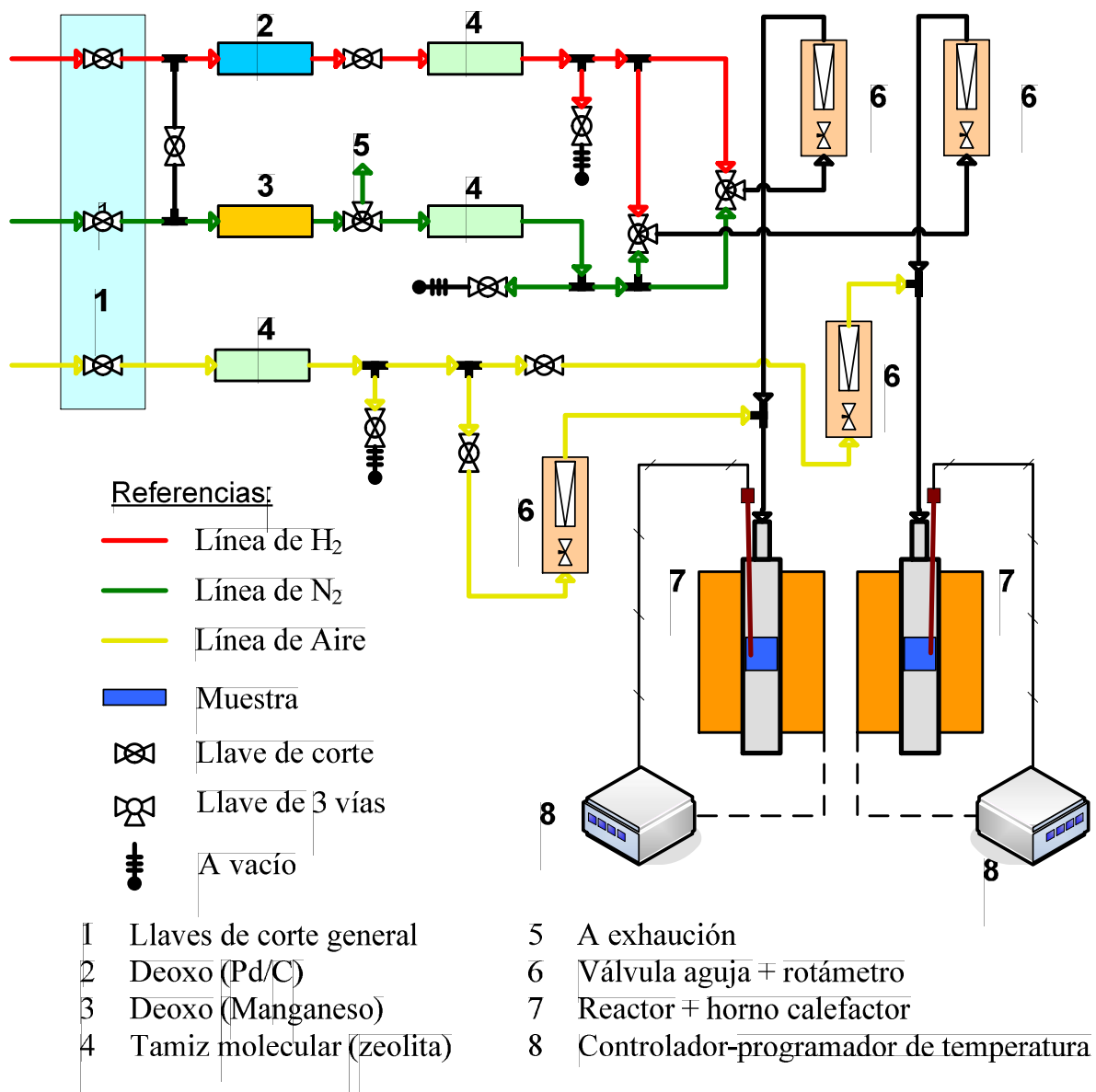


Figura II.3. Esquema del equipo de tratamientos térmicos.

Este equipo posee entrada de tres gases: aire, nitrógeno e hidrógeno. Los gases aire y N_2 se emplean para tratamientos de descomposición y calcinación de precursores, mientras que el H_2 se usa para procesos de activación (reducción) de catalizadores metálicos. Todas las líneas de gases cuentan con un cartucho de vidrio que contiene zeolita 3A (4) que elimina las trazas de agua que puedan contener. Las líneas de nitrógeno e hidrógeno están provistas además de sendos cartuchos de oxo (2, 3) que eliminan posibles trazas de oxígeno. Ambos tipos de cartucho son regenerados en forma periódica.

Ambas líneas de tratamiento poseen conexiones independientes de aire por un lado y de N_2 o H_2 por otro lado. El flujo de gases está regulado por llaves de tres vías en cada línea, y juegos de rotámetros y válvulas aguja (6), a través de los cuales es posible la regulación de caudales. Las muestras se colocan en reactores (7) que son del tipo de lecho fijo con flujo pasante de gas, construidos en vidrio o cuarzo. La temperatura del lecho de muestra se mide con termocuplas tipo K, conectadas a controladores-programadores de temperatura (8). El lazo de control se cierra con los hornos que rodean a los reactores (7).

II.2.4.3. Procedimiento y condiciones experimentales

El procedimiento de trabajo consistió en cargar el precursor hidratado o calcinado, según el caso, en un reactor de vidrio o cuarzo (dependiendo de la temperatura máxima a alcanzar) que se colocó en el horno del equipo de tratamientos térmicos. La operación de las llaves respectivas permitió seleccionar el gas a utilizar para realizar el tratamiento. A continuación se realizó uno de los siguientes tratamientos:

1) Calcinación

Todos los precursores hidratados preparados fueron sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera oxidante, reservando una alícuota para posteriores caracterizaciones. La finalidad

de este tratamiento es la estabilización térmica del compuesto metálico presente sobre el soporte (hidroxisilicatos, carbonatos o hidróxidos), para obtener una fase final estable en condiciones de reacción, en algunos casos con descomposición de dichos compuestos al óxido metálico correspondiente. Esta etapa se realizó en flujo pasante de $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ de aire con una rampa de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, hasta una temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ [6]. Este tratamiento fue similar al realizado a los soportes previo a la preparación (Fig. II.1).

2) Reducción-pasivación

El procedimiento consistió en la reducción de una alícuota del precursor calcinado en flujo de H_2 y a la temperatura adecuada a cada muestra, seguida de enfriamiento en atmósfera de H_2 hasta temperatura ambiente. Luego se produjo un barrido en N_2 puro durante 15 min para eliminar el H_2 de la fase gas y el adsorbido sobre la superficie del sólido. Por último se hizo circular por el lecho aire diluido en N_2 , de forma de obtener una concentración de O_2 cercana al 2 %. Esta oxidación controlada se llevó a cabo durante aproximadamente 30 min.

Las muestras sometidas a este tratamiento se denominarán “muestras reducidas”, o “muestras reducidas-pasivadas”, para diferenciarlas de los catalizadores utilizados en reacción y que son activados in-situ previo a las experiencias de actividad catalítica. Las condiciones específicas de reducción (temperatura, velocidad de calentamiento, caudal de gas, etc.) para cada muestra se detallan en el Cap. III (Sección III.4.1) para las muestras monometálicas, y en el Cap. V (Sección V.3) para las bimetálicas.

II.2.5. Resumen del procedimiento de preparación

A modo de resumen, en la Fig. II.4 se muestran esquemáticamente las etapas de preparación de los precursores hidratados y calcinados, incluyendo todos los pasos descriptos en la presente Sección II.2. Las etapas de tratamiento térmico en aire tanto del soporte como

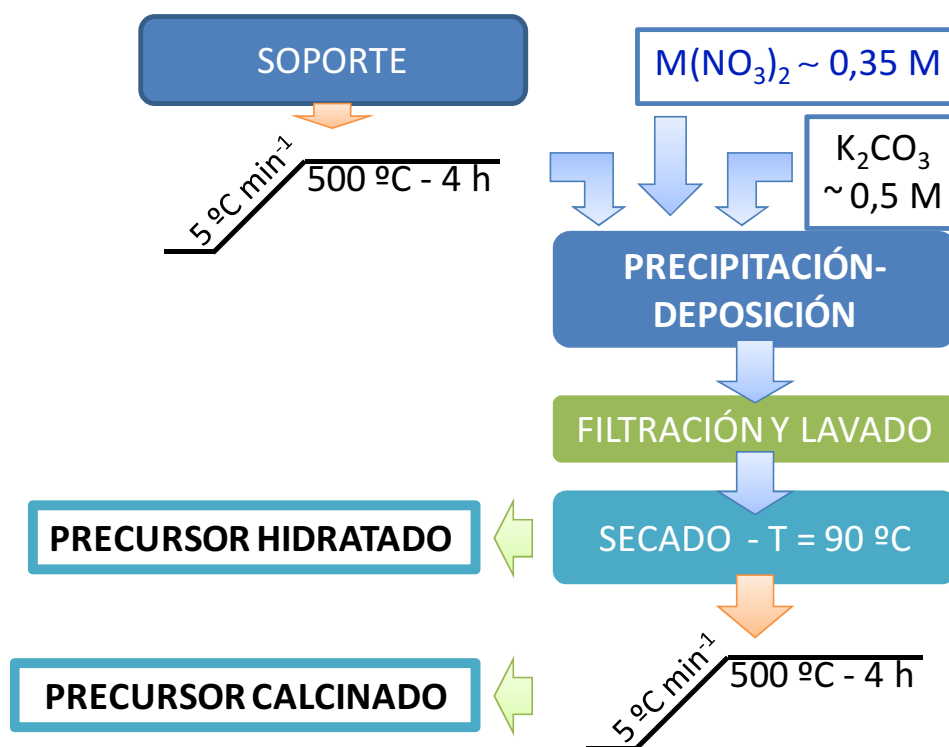


Figura II.4. Representación esquemática de las etapas en la preparación de los precursores.

de los precursores hidratados están ilustradas como sucesiones meseta-rampa-meseta. Además se visualiza fácilmente en qué etapa se obtiene cada tipo de precursor mencionado.

II.3. Técnicas de caracterización empleadas

Los precursores y catalizadores preparados y empleados en este trabajo fueron caracterizados por las siguientes técnicas (según el caso): espectroscopía de absorción atómica (A.A.), fisisorción de N_2 a -196 °C para determinación de superficie específica (S_g), volumen de poro total (V_p) y tamaño medio de poro (d_p), difracción de rayos X (DRX), quimisorción selectiva de gases (QSG), reducción a temperatura programada (RTP), oxidación a temperatura programada (OTP), desorción-descomposición a temperatura programada de NH_3 (DTP- NH_3), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

II.3.1. Contenido metálico por Absorción Atómica

II.3.1.1. Fundamento del análisis por A.A.

La espectroscopía de A.A. se basa en vaporizar una solución por medio de una llama, de modo de obtener idealmente un “gas atómico”, con los átomos constituyentes de la muestra en estado no excitado [7]. A través de la llama se hace pasar un haz de radiación electromagnética, de longitud de onda correspondiente a las líneas espectrales de absorción propias del elemento a analizar. Parte de la radiación es absorbida por los átomos de dicho elemento, mientras que el resto se transmite a través de la llama. La absorción de radiación depende de la población de átomos en la llama, que a su vez es proporcional a la concentración de la solución atomizada en la llama. La radiación transmitida es medida por el detector, previo paso por monocromador. La radiación absorbida es cuantificada a través de la diferencia entre las señales transmitidas, en presencia y en ausencia del elemento analizado.

La ley de Lambert-Beer sirve como base para el análisis cuantitativo mediante medidas de absorción atómica y molecular de radiación [7]. Esta ley, que es aplicable únicamente a radiación monocromática, establece que la cantidad de energía absorbida es una función exponencial de la concentración de la sustancia absorbente y de la longitud de la trayectoria de la radiación a través de la muestra. Matemáticamente, la ley se expresa según la Ec. II.1.

$$A = a b c \qquad \text{Ec. II.1}$$

donde:

- A: Absorbancia de la muestra.
- a: Absortividad ($\text{L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$).
- b: Longitud de la trayectoria de absorción (cm).
- c: Concentración de la especie absorbente presente en la muestra (g L^{-1}).

II.3.1.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Previo a la determinación por medio 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 exacta del catalizador y realizarle un ataque químico mediante una solución adecuada de ácidos inorgánicos, dependiendo de la composición de la muestra. Esta mezcla se calentó mediante microondas en un digestor marca Milestone modelo Start D, hasta lograr la disolución total de la muestra sólida. Luego de la digestión se realizaron las diluciones adecuadas para el análisis, con agua ultrapura. Las determinaciones de concentración se realizaron por atomización por llama, en un espectrómetro marca Perkin Elmer modelo PinAAcle 9T, mediante el método de curva de calibrado con estándares acuosos certificados.

El contenido metálico informado está expresado en mg de metal por gramo de muestra, y se calcula a partir del valor de la masa de catalizador, las diluciones respectivas y el resultado de A.A.

II.3.2. Fisisorción de N₂ a - 196 °C

A partir del análisis de una isoterma de adsorción física de N₂ sobre un sólido poroso, efectuada a la temperatura de ebullición del gas, pueden determinarse las propiedades texturales del sólido. En el caso de la presente tesis, se realizaron las isotermas completas de adsorción de N₂. Se utilizó el método BET (Brunauer–Emmett–Teller) para determinar la superficie específica, y el método BJH (Barret-Joyner-Halenda) para modelar la distribución de tamaños de poros. A partir de dicha distribución, se determinaron el volumen de poro total (V_p) y el diámetro medio de poro (D_p) que son los valores que se reportan para los soportes y los precursores calcinados.

II.3.2.1. Fundamentos del método BET

El modelo de isoterma de Langmuir está desarrollado considerando que el gas se adsorbe hasta formar una monocapa de moléculas. El modelo de BET es una generalización de la teoría de Langmuir para considerar adsorción en multicapa, y se basa en las siguientes suposiciones [8]:

1. Homogeneidad superficial (ausencia de adsorción preferente sobre un punto de la superficie).
2. Ausencia de interacción lateral (las moléculas adsorbidas no interaccionan con las vecinas de la misma capa).
3. Adsorción en multicapas (se completa una capa antes de comenzar a formarse la siguiente).
4. El calor de adsorción es diferente para la primera capa (monocapa) que para las siguientes, en las que se considera condensación del adsorbato.

La expresión matemática de la isoterma de BET puede transformarse en una forma lineal, que se presenta en la Ec. II.2. Si se representan gráficamente los valores experimentales de $P/[V(P_0-P)]$ en función de P/P_0 , se obtiene una recta de cuya ordenada al origen y pendiente se puede calcular el volumen de gas correspondiente a la monocapa. La forma lineal de la ecuación de BET se cumple generalmente en el rango $0,05 < P/P_0 < 0,3$.

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

donde:

- V: Volumen normal de gas adsorbido a la presión P de adsorbato (Ncm^3)
- P_0 : Presión de saturación del N_2 a la temperatura de trabajo (KPa)
- V_m : Volumen normal de gas requerido para formar una monocapa (Ncm^3)
- P/P_0 : Presión de adsorbato relativa a la presión de saturación.
- C: Constante relacionada con el calor de adsorción

El ajuste de los datos con una recta permite obtener la pendiente α y la ordenada al origen β (Ecs. II.3 y II.4), y a partir de los mismos se determina V_m con la Ec. II.5.

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

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

$$V_m = (\alpha + \beta)^{-1} \quad \text{Ec. II.5}$$

Una vez determinado V_m se puede calcular la superficie específica del sólido según la Ec. II.6.

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

donde:

- S_g : Superficie específica del sólido ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).
- V_m : Volumen normal de gas requerido para formar una monocapa (Ncm^3).
- v_m : Volumen molar del gas ideal ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$).
- N_0 : Número de Avogadro ($\text{moléculas mol}^{-1}$).
- w : Masa de sólido (g).
- σ : Área proyectada ocupada por la molécula de N_2 adsorbida ($1,62 \cdot 10^{-19} \text{m}^2$).

II.3.2.2. Procedimiento y condiciones experimentales

La medición de las isothermas de adsorción física de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ se realizó en un sortómetro marca Micromeritics, modelo ASAP 2020 (Accelerated Surface Area and Porosimetry). La superficie específica de las muestras se determinó aplicando el método BET descrito en el apartado anterior. La distribución de tamaños de poro (DTP) se determinó por el método BJH [9], y a partir de la misma se calcularon el volumen de poro total (V_p) y el

diámetro medio de poro (D_p), que son los valores que se reportan en esta tesis. Ambas determinaciones se realizaron para los soportes utilizados y los precursores calcinados, y fueron hechas automáticamente por el software de adquisición/procesamiento del equipo.

Para la determinación experimental de las isothermas, una masa conocida de muestra se cargó en uno de los reactores del equipo y fue desgasada a 250 °C en vacío. Luego el conjunto muestra-reactor fue pesado nuevamente para determinar la masa de la muestra desgasada. A continuación, el equipo determinó automáticamente la isoterma de forma volumétrica, según el método ingresado por el usuario. El método volumétrico consiste en introducir sucesivas cargas de N_2 gaseoso en el reactor a presiones crecientes, dejando transcurrir tiempo suficiente entre cargas para lograr el equilibrio de adsorción en cada punto. El volumen de gas adsorbido se calcula en función de la presión de equilibrio del gas. Aplicando la ecuación de BET en su forma linealizada, Ecs. II.2 a II.6, se determina la superficie específica del sólido, y aplicando el modelo BJH se determina la DTP y el volumen total y diámetro medio de poros.

Los resultados obtenidos por esta técnica de caracterización (llamados propiedades texturales) se utilizaron principalmente para verificar que el método de preparación no modifique en forma significativa las propiedades texturales características del soporte elegido. Esto se realizó mediante la comparación de los valores obtenidos para los precursores calcinados con los obtenidos para los soportes. Además, comparando las propiedades texturales de las distintas muestras entre sí se verifica que las mismas sean similares, principalmente desde el punto de vista de la superficie específica, para no introducir esta variable en los análisis de resultados.

II.3.3. Estructura cristalina por difracción de rayos X

La cristalografía por difracción de rayos X (DRX) en polvos está ampliamente aceptada y utilizada como una técnica de caracterización de materiales, para obtener información sobre la estructura a escala atómica de diversas sustancias en una variedad de estados [10]. En el caso de la presente tesis, el interés por el uso de esta técnica radica en la posibilidad de identificar las especies químicas formadas en las distintas etapas de la vida del catalizador (preparación y tratamientos térmicos), y de estimar la cristalinidad de las mismas a través del cálculo de tamaño medio de cristalito. La principal limitación de esta técnica, que cobra importancia en la presente tesis, radica en la imposibilidad de generar reflexiones observables cuando los cristalitos poseen un tamaño menor a 4 nm [11].

II.3.3.1. Fundamentos de la técnica de DRX

El fundamento de la técnica de difracción de rayos X radica en que un cristal es una repetición infinita en el espacio de una unidad estructural mínima que posee una distribución regular y ordenada de átomos, iones o moléculas, llamada “celda unidad”. Esta distribución ordenada en el espacio, permite definir “planos” de átomos separados por distancias características, que son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X. Al ser irradiados, los electrones presentes en los átomos constituyentes del cristal oscilan y generan rayos X con la misma longitud de onda que el haz incidente. Dos ondas estarán completamente en fase si la diferencia de longitud de sus caminos ópticos es cero o un múltiplo de la longitud de onda. Los rayos dispersados (o reflejados) que no están en fase entre sí dan lugar a una interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a una interferencia constructiva, caso en el cual sus intensidades se suman y originan un haz de difracción detectable. Dicha condición se denomina condición de Bragg, y se representa

esquemáticamente en la Fig. II.5. En dicha figura, la diferencia de camino óptico entre el haz 1-1' y el haz 2-2' es igual a la sumatoria de la longitud del segmento \overline{ML} con el segmento \overline{LN} , si dicha sumatoria es un múltiplo de la longitud de onda de la radiación, entonces 1 y 2 están en fase.

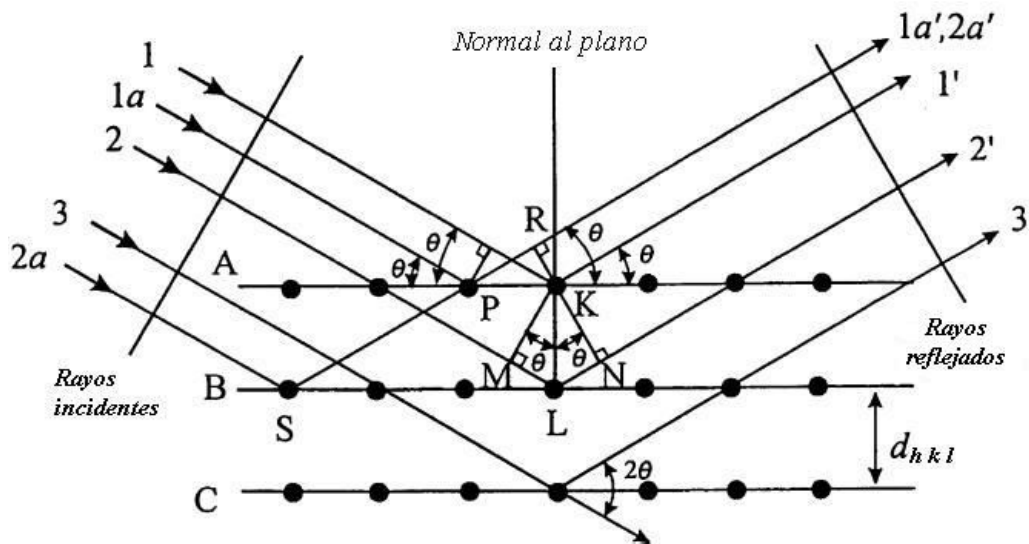


Figura II.5. Diagrama esquemático de la difracción de rayos X por un cristal (condición de Bragg)

La condición de Bragg se expresa matemáticamente por la Ec. II.7, conocida como la Ley de Bragg [11,12].

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad \text{Ec. II.7}$$

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 difracción.

Si se considera la reflexión de primer orden ($n = 1$), la diferencia en camino óptico entre los dos haces reflejados 1' y 2' en la Fig. II.5 es igual a λ , la diferencia entre 1' y 3' es igual a 2λ , etc. Entonces, si los rayos X reflejados por todos los planos se consideran en fase, la Ec. II.7 puede reescribirse según la Ec. II.8, en donde $d'_{hkl} = d_{hkl}/n$.

$$2 d'_{hkl} \sin(\theta) = \lambda \quad \text{Ec. II.8}$$

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 idénticos cuando se tiene en cuenta la ubicación y la intensidad de todas las líneas de difracción [13].

II.3.3.2. Configuración y condiciones experimentales

Las experiencias de difracción de rayos X cuyos resultados se presentan en esta tesis se realizaron en un difractómetro marca Shimadzu modelo XD-D1 en la configuración Bragg-Brentano en el formato θ - 2θ , que se representa en la Fig. II.6. 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 una serie de colimadores y un monocromador para llegar finalmente al detector. Durante la experiencia, la muestra se mueve desde un ángulo θ inicial a uno final, a la vez que el detector se mueve para ubicarse en el ángulo 2θ correspondiente mientras registra la señal.

Se obtuvieron los espectros de DRX tanto de los soportes utilizados como de las muestras correspondientes a todas las etapas de preparación: precursores hidratados, precursores calcinados y muestras reducidas-pasivadas. Previamente, la muestra a analizar se molió en un mortero de ágata a un tamaño de polvo apropiado para formar una pastilla que se colocó en el portamuestra del equipo. Los difractogramas se obtuvieron en el modo continuo con ángulos

de barrido en el rango de $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ con una velocidad de barrido de 2° min^{-1} para todas las muestras. La radiación utilizada correspondió a la línea de emisión K_α del Cu filtrada con Ni, cuya longitud de onda característica es de 0,15405 nm. Los difractogramas 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.

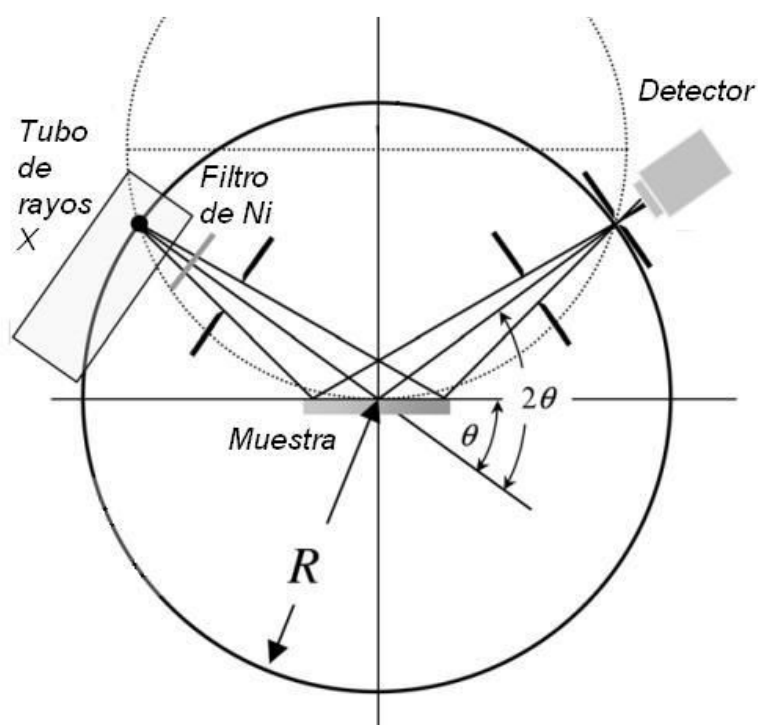


Figura II.6. Configuración del difractómetro en la geometría Bragg-Brentano.

II.3.3.3. Estimación del tamaño medio de cristalito

Una partícula de una muestra cristalina en polvo generalmente consiste en muchas unidades pequeñas denominadas “cristalitos”. Cuando el tamaño de los cristalitos es menor a 100 nm, se produce un fenómeno de ensanchamiento de las líneas de difracción, debido al limitado apilamiento de planos que producen el mismo pico. El ancho del pico en esta región es inversamente proporcional al tamaño de los cristalitos, siempre que se puedan considerar despreciables los efectos de microdeformaciones inducidas por imperfecciones en los

cristales. Si se consideran los picos de difracción a 2θ bajos, se puede sustraer directamente la contribución instrumental al ancho del pico, determinada con un monocristal patrón.

La determinación del tamaño medio del cristal se hace a partir de los datos que se obtienen del difractograma de rayos X mediante la ecuación de Scherrer (Ec. II.9) [10]. Ésta relaciona el ancho medio de un pico de difracción (FWHM ó ancho integral) 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. Es de hacer notar que el tamaño de cristalito calculado con la ecuación de Scherrer estima solamente la dimensión *perpendicular* a la familia de planos que originan el pico de difracción considerado.

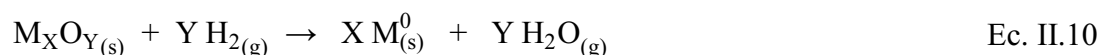
$$L = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Ec. II.9}$$

Donde:

- L: Tamaño medio del cristal (nm).
- K: Factor de forma del cristal, vale entre 0,7-1,7 (se asume $K = 0,9$)
- θ : Ángulo de difracción del pico de referencia ($^{\circ}$).
- B: Ancho integral del pico de referencia (rad).
- λ : Longitud de onda de los rayos X utilizados (nm).

II.3.4. Reducción a temperatura programada

La técnica de reducción a temperatura programada (RTP) consiste en exponer un sólido a una corriente de gas reductor, generalmente H_2 diluído en un gas inerte, mientras se produce un cambio controlado de temperatura en la muestra [14]. Simultáneamente, se monitorea la composición del efluente del reactor mediante un detector sensible a la concentración del gas reductor. Por ejemplo, si el metal está presente en la forma de su óxido, se tiene la siguiente reacción genérica de reducción:



Como resultado del experimento se obtiene el llamado perfil de reducción, que presenta uno o más picos, cada uno correspondiente a la reducción de una especie química particular presente en la muestra. Tanto la posición, como la forma y el tamaño de cada uno de estos picos, brindan información importante sobre la especie que se reduce. La temperatura correspondiente a la máxima velocidad de consumo de H_2 (posición del pico) brinda información sobre la naturaleza y el entorno químico de la especie que se reduce. La forma del pico (ancho, simetría, etc.) brinda también información sobre la especie química que se reduce, indicios de su tamaño de partícula, etc. El área del pico de consumo de H_2 es proporcional a la cantidad de metal reducido, lo que permite calcular el grado de reducción de la muestra, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción.

II.3.4.1. Descripción del equipo de RTP

Las experiencias de RTP de los precursores calcinados se realizaron en un equipo Micromeritics Autochem II, de operación automática. El mismo posee suministro de gases (Ar, N_2 y mezcla $H_2(5\%)/Ar$), con controladores de flujo másico para cada línea, un sistema de válvulas de corte y de 6 vías de operación remota que permite cortocircuitar diversos sectores del equipo, y una celda de conductividad térmica como detector (TCD) con una trampa refrigerada a su entrada para retener el agua de la corriente gaseosa. Los reactores son en forma de U y de sección variable, y se colocan en el puerto correspondiente mediante un sistema de tuercas y o-rings. El mismo cuenta con un sistema de control de temperatura que incluye: un horno calefactor, un controlador-programador de temperatura, y una termocupla de control externa al reactor. Además, dentro del reactor se ubica otra termocupla, en contacto con el lecho de muestra, que permite registrar la temperatura en función del tiempo durante la

experiencia. En la misma zona del reactor se cuenta con un sistema de enfriamiento rápido, que consiste en el ingreso de una corriente de aire frío al interior del cuerpo del horno.

El equipo está acoplado a una PC, desde la cual se realiza la programación de las experiencias, haciendo uso del software específico del instrumento. Desde el mismo se controlan la totalidad de las variables relevantes: flujo de gases, temperaturas, posición de las válvulas, pretratamientos, y la experiencia de RTP propiamente dicha, de la cual se puede controlar el caudal de gas, la velocidad de calentamiento, la temperatura final, etc.

II.3.4.2. Procedimiento experimental y condiciones

En primer lugar, se cargaron en el reactor aproximadamente 100 mg de muestra y se realizó un pretratamiento a la misma, para eliminar agua e impurezas adsorbidas. El pretratamiento consistió en calentar la muestra con una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en un flujo de N_2 de $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, y mantener durante 30 minutos a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Luego la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente en flujo de N_2 .

A continuación se realizó el RTP propiamente dicho: se cambió el flujo de N_2 por la mezcla de $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ con un caudal de $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ y se aguardó a que la señal del detector se mantenga estable durante 5 minutos. Luego se aplicó una rampa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta una temperatura final que dependió de la muestra analizada. Simultáneamente se adquirieron y registraron los datos de temperatura del lecho de muestra ($^{\circ}\text{C}$) y de señal del detector (mV) en función del tiempo.

La cuantificación del H_2 consumido se realizó en base a la integración del área bajo la curva correspondiente al perfil de reducción. Para ello se determinó un factor de calibración para el equipo, realizando la reducción a temperatura programada de una muestra estándar de CuO en las mismas condiciones que para las muestras analizadas. El valor del factor de calibración así calculado se presenta en la Ec. II.11.

$$f = 3,536 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ mV}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad \text{Ec. II.11}$$

Para evitar que se produzcan elevados gradientes de concentración de H_2 a través del lecho la reducción debe conducirse bajo condiciones diferenciales, sin embargo la diferencia de concentración de H_2 entre la entrada y la salida del reactor debe ser lo suficientemente grande para que sea detectable con una exactitud razonable. Existen dos números característicos que permiten verificar si los valores de las variables experimentales permitirán obtener perfiles de forma adecuada y comparables unos con otros. Monti y Baiker definieron un número característico K (s) cuya expresión se da en la Ec. II.12. A su vez, Malet y Caballero propusieron un número característico P (K) dado por la Ec. II.13.

$$K = \frac{S_0 \cdot 60}{F \cdot C_0} \quad \text{Ec. II.12}$$

$$P = \frac{\beta \cdot S_0}{F \cdot C_0} \quad \text{Ec. II.13}$$

donde:

- β : Velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).
- S_0 : Cantidad inicial de especies reducibles (μmol).
- F : Flujo volumétrico total de gas reductor ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).
- C_0 : Concentración de H_2 en la mezcla gaseosa ($\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Si el valor de β está entre 6 y 18 $^{\circ}\text{C} \text{ min}^{-1}$, K debe estar entre 55 y 140 s para obtener un perfil de reducción óptimo. A su vez, el valor de P debe ser menor a 20. De acuerdo a las condiciones experimentales utilizadas en esta tesis, en general los valores de K estuvieron entre 90 s y 100 s y los valores de P alrededor de 13 K. Por lo tanto, se corrobora que las experiencias se realizaron en las condiciones necesarias para obtener perfiles de reducción adecuados.

II.3.5. Quimisorción selectiva de gases

La quimisorción de gases es un método simple y que puede brindar una gran cantidad de información en la caracterización de catalizadores metálicos. El mismo involucra la medición de la cantidad de gas que se quimisorbe irreversiblemente en determinadas condiciones de presión y temperatura. El gas adsorbido se encuentra químicamente ligado a la superficie metálica, a diferencia de la adsorción física en la que se basa el método BET descrito en II.3.2. La adsorción química se da solamente sobre determinados sitios activos, en general para catalizadores metálicos se considera que cada átomo metálico expuesto en la superficie es un sitio activo para la quimisorción.

Uno de los usos de la quimisorción selectiva de gases es como medida de la cantidad de átomos metálicos expuestos en superficie. Para poder utilizar la técnica con este fin, se debe conocer la estequiometría de adsorción del gas en las condiciones experimentales utilizadas, es decir, se debe conocer de forma precisa la relación atómica adsorbato/metal en superficie. Esta relación estequiométrica se determina midiendo la adsorción de un gas específico sobre un patrón de metal puro con 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. Al ser un fenómeno estrictamente superficial y de naturaleza química, la quimisorción de gases también puede utilizarse como una evidencia del estado de la superficie metálica en un catalizador. Particularmente, la estequiometría de adsorción se puede ver afectada por factores como la estructura superficial de la fase metálica, la formación de compuestos bimetálicos, efectos de interacción fuerte metal-soporte, entre otros.

En esta tesis se utilizó la quimisorción de H_2 [15-17] utilizando la técnica volumétrica estática, para estudiar la superficie metálica de los catalizadores basados en Cu, Ni y Co. Para determinar la dispersión del Cu metálico se utilizó la quimisorción de N_2O , del cual se conoce la estequiometría de reacción [18]. En este caso se utilizó la técnica de quimisorción por

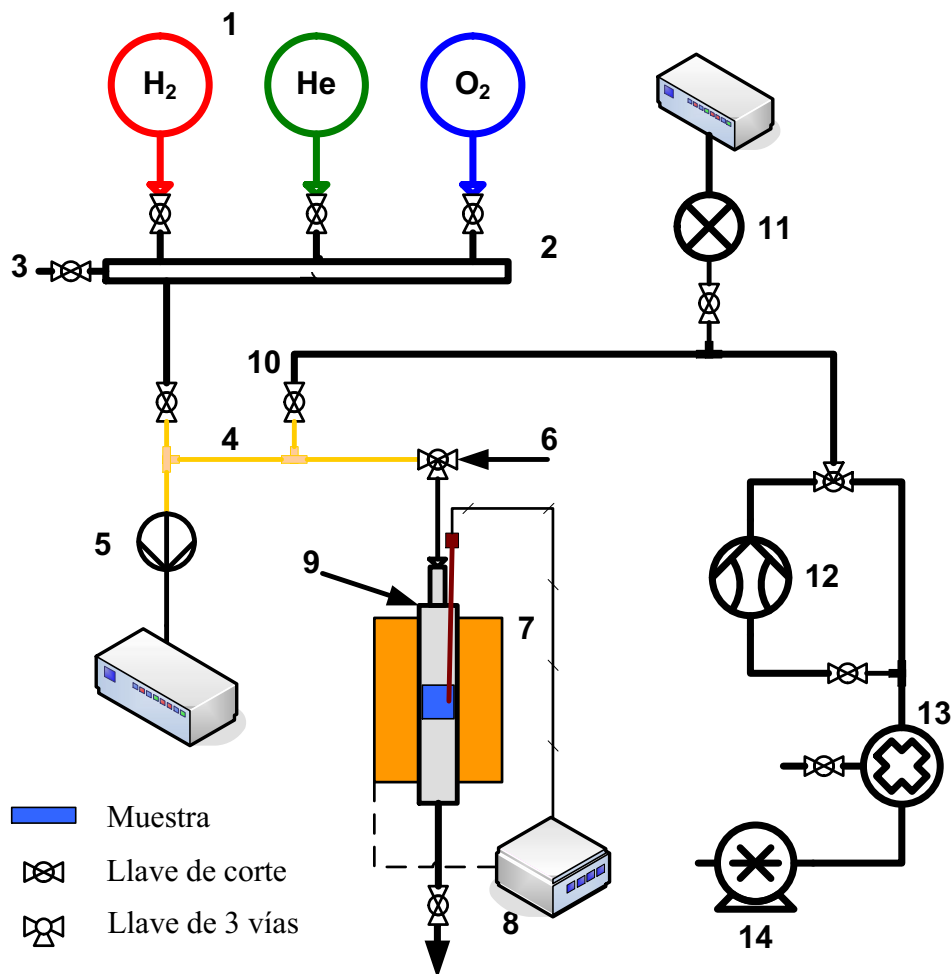
pulsos.

II.3.5.1. Quimisorción volumétrica estática de H₂

La quimisorción volumétrica estática consiste en expandir un gas desde un volumen conocido a otro volumen mayor, también conocido, en el cual se encuentra la muestra a estudiar. Se mide la presión del gas en ambos estados, y por diferencia entre la presión medida luego de la expansión y la que teóricamente debería alcanzarse de no haber adsorción, se determina la cantidad de gas adsorbido. Esto se repite un determinado número de veces a presión creciente para construir la isoterma de adsorción. Como el H₂ puede adsorberse en parte químicamente y en parte físicamente (sobre la superficie de muestra que no posee sitios activos para la quimisorción), se construyen dos isotermas con una evacuación intermedia de la muestra, por lo que en la segunda isoterma solamente se tiene adsorción física. Por diferencia entre la cantidad de hidrógeno quimisorbido de la primera isoterma (adsorción química + adsorción física) y la de la segunda isoterma (solamente adsorción física) se obtiene la cantidad de hidrógeno quimisorbido irreversiblemente.

II.3.5.1.a. Descripción del equipo volumétrico estático

La determinación del hidrógeno quimisorbido por mol de metal se realizó en un equipo volumétrico estático, esquematizado en la Fig. II.7. El mismo consta de un sistema de generación de vacío formado por una combinación de bomba mecánica de dos etapas VARIAN D90 (14) y una bomba difusora de aceite VARIAN M-2 (12), con trampa de aceite intermedia (13). El vacío se mide con un medidor MKS con lámpara de ionización (11). Los gases a utilizar (H₂ y He) se encuentran almacenados en sendos balones de vidrio de 5 dm³ de volumen (1). Estos balones están conectados a un manifold de vidrio (2) que se carga con el



- | | | | |
|---|---|----|----------------------------|
| 1 | Esferas de gas | 8 | Controlador de temperatura |
| 2 | Manifold | 9 | Reactor |
| 3 | Puerto para recarga de gases | 10 | Conexión a vacío |
| 4 | Sección de volumen muerto conocido | 11 | Lámpara de ionización |
| 5 | Medidor de presión | 12 | Bomba difusora |
| 6 | Ingreso de H ₂ para pretratamiento | 13 | Trampa de aceite |
| 7 | Horno calefactor | 14 | Bomba mecánica |

Figura II.7. Esquema del equipo volumétrico estático de quimisorción de gases.

gas a utilizar, previa evacuación total. La presión de gas en la sección de quimisorción se midió con un sensor MKS Baratron (5) que cuenta con un transductor de rango 0-1,3 bar.

El equipo dispone de un reactor tubular de cuarzo (9) en el que se carga la muestra. Una vez colocado en el equipo, el reactor queda acoplado al sistema de vacío (10), y al de admisión y medición de presión de gases (2, 4, 5). Para realizar la reducción in-situ de la muestra, se cuenta con un sistema de flujo de H₂ (6), y con un lazo de control de temperatura

que incluye un horno calefactor removible (7), un controlador marca Novus N1100 (8) y una termocupla tipo K que se coloca dentro de una vaina en el reactor.

II.3.5.1.b. Procedimiento y condiciones experimentales

Una vez cargado el reactor con la muestra de masa conocida y colocado en el equipo, la misma fue reducida *in-situ* en un flujo de H₂ de 60 cm³ min⁻¹ durante 1 hora, a una temperatura determinada que se alcanzó con una velocidad de 10 °C min⁻¹ desde temperatura ambiente. La temperatura de reducción se especifica en el Cap. III (Sección III.4.1) para las muestras monometálicas y en el Cap. V (Sección V.3) para las bimetálicas. Finalizada la reducción se cerró el pasaje de H₂ y la válvula de salida del reactor, sin cortar el calentamiento, y se evacuó la muestra durante dos horas a la misma temperatura de reducción, seguido de enfriamiento hasta temperatura ambiente y un vacío estable del orden de 6·10⁻⁴ torr.

Para determinar un punto de la isoterma, el procedimiento consistió en admitir una cantidad de H₂ a la sección de volumen muerto conocido (4) y medir el valor de presión (P₁) con el sensor (5). Luego se expandió el gas a la sección que incluye el reactor con la muestra pretratada, dejando estabilizar el sistema por 15 minutos antes de registrar la presión de equilibrio (P₂). La *isoterma total* se completa con 5 puntos, repitiendo este procedimiento a valores de P₁ crecientes en el rango de presiones iniciales de 0,01 a 0,15 bar. Una vez completada la isoterma total se evacuó el sistema hasta lograr un vacío estable del orden de 6·10⁻⁴ bar y se repitió la determinación de la misma, llamada en este caso *isoterma reversible*.

El volumen muerto del reactor que contiene la muestra (Fig. II.7) se determinó admitiendo He a la zona de volumen muerto conocido (4) y midiendo la presión alcanzada luego de expandir el gas a la zona de la muestra. El mismo fue determinado en cada experimento con la muestra cargada.

II.3.5.1.c. Tratamiento de datos y cálculos

Para estimar la cantidad de H₂ adsorbido en cada punto *i* de la isoterma, se realiza un balance molar (diferencial) del gas antes y después de la expansión. Dicho balance resulta en la expresión dada por la Ec. II.14.

$$V_{H_2i} = \frac{V_{MC} \cdot (P_{1i} - P_{2i}) - V_r \cdot (P_{2i} - P_{2i-1})}{P_{2i}} \quad \text{Ec. II.14}$$

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 (torr).
- P_{2i} : Presión de H₂ del punto *i* después de expandir (presión de equilibrio) (torr).

Los volúmenes de H₂ calculados con la Ec. II.14 fueron llevados a condiciones normales de presión y temperatura (NTP) mediante la Ec. II.15.

$$V_{NTPi} = \frac{V_{H_2i} \cdot P_{2i}}{T} \cdot \frac{T_{NTP}}{P_{NTP}} \quad \text{Ec. II.15}$$

donde:

- T_{NTP} : Temperatura NTP (273 K).
- P_{NTP} : Presión NTP (760 torr).
- T : Temperatura de la isoterma (K).
- V_{NTPi} : Volumen de H₂ adsorbido entre el punto *i* y el *i-1* en condiciones NTP (cm³).

La isoterma se representa según los volúmenes de H₂ adsorbido totales. Estos se calculan por sumatoria acumulativa de acuerdo a la Ec. II.16 (expresada por gramo de catalizador).

$$V_{H_2,n} = \frac{\sum_{i=1}^n V_{NTPi}}{m_c} \quad \text{Ec. II.16}$$

donde:

- m_c : Masa de catalizador cargada en el reactor (g).
 n : Número de punto de la isoterma.
 $V_{H_2,n}$: Volumen NTP de H_2 adsorbido por gramo de catalizador a P_{2i} ($cm^3 g^{-1}$).

Según el modelo de Langmuir, la cantidad de gas adsorbido en forma de monocapa corresponde a la extrapolación a presión cero de la zona lineal de la isoterma. Por lo tanto, se realizó un ajuste lineal de cada isoterma por la técnica de cuadrados mínimos. Así se obtuvieron la cantidad de gas adsorbido total y de gas adsorbido reversiblemente. De la diferencia entre estos dos valores se obtuvo la cantidad de gas quimisorbido irreversiblemente, por gramo de muestra. Según conveniencia, estos volúmenes de H_2 quimisorbido pueden expresarse como moles de H_2 , tanto por gramo de catalizador o por gramo de metal en la muestra.

En los casos en los que se conoce la estequiometría de quimisorción, y conocido el contenido metálico de la muestra por A.A., se pudo calcular la dispersión de la fase metálica mediante la Ec. II.17.

$$D (\%) = \frac{V_{H_2(P=0)} \cdot V_{H_2} \cdot PA}{w \cdot V_m} \cdot 100 \quad \text{Ec. II.17}$$

donde:

- $V_{H_2(P=0)}$: Volumen de H_2 quimisorbido por gramo de catalizador ($cm^3 \cdot g^{-1}$).
 V_{H_2} : Estequiometría de la quimisorción del H_2 ($mol_{metal} \cdot mol_{H_2}^{-1}$).
 PA : Peso atómico del metal ($g \cdot mol^{-1}$).
 w : Contenido metálico del catalizador ($g_{metal} \cdot g_{catalizador}^{-1}$).
 V_m : Volumen molar del gas ideal en condiciones PTN ($cm^3 \cdot mol^{-1}$).

II.3.5.2. Quimisorción de N_2O por pulsos

La técnica de quimisorción de gases por pulsos es conveniente para realizar mediciones rápidas en condiciones de flujo a presión total constante. En este método se introducen pulsos

de adsorbato en una corriente de gas inerte que fluye en forma continua a través del lecho de muestra. Simultáneamente se analiza el gas efluente del reactor, para determinar la concentración remanente de adsorbato en el mismo. Los pulsos se continúan realizando periódicamente hasta verificar concentración invariante de adsorbato en el efluente.

El procedimiento que involucra la adsorción de N_2O es el que ha sido usado más frecuentemente para determinar la dispersión y el área superficial de cobre metálico. Estrictamente, este método no es una quimisorción sino una titulación, ya que involucra una reacción de descomposición superficial: el N_2O , en un intervalo de temperatura de 20 - 120 °C, oxida selectivamente los átomos superficiales de Cu metálico mediante la reacción presentada en la Ec. II.18 [17].



La dispersión de Cu metálico puede calcularse entonces, determinando el consumo de N_2O , ó la cantidad de N_2 producido. Otra forma de calcular la dispersión, es mediante el denominado “método combinado” [19], que involucra la realización simultánea de experiencias de reducción a temperatura programada y es explicado en la sección II.3.5.2.b.

Uno de los inconvenientes que presenta el empleo del N_2O es la posibilidad de producir una oxidación de capas interiores de Cu^0 . Por lo tanto, es crítica la elección de la temperatura del experimento. En general, temperaturas entre 30 °C y 90 °C son las más frecuentes para realizar la adsorción de N_2O , sin embargo dentro de este rango de temperatura también se puede producir algo de oxidación interna de las partículas de Cu, lo cual podría conducir a una sobreestimación de la dispersión de cobre superficial [20]. Por otro lado, se debe tener en cuenta que la reacción de oxidación parcial involucra un producto compuesto por un átomo de O enlazado a dos átomos de Cu. Por este motivo, se podrían obtener valores bajos de dispersión en algunas muestras de Cu que presenten una superficie muy “abierta”, es decir, en

la cual dichos átomos no se encuentran lo suficientemente próximos para reaccionar con el N_2O .

II.3.5.2.a. Descripción del equipo

El equipo utilizado para realizar la técnica de titulación por pulsos se representa en la Fig. II.8. El equipo está alimentado por tres líneas de gases: Ar, H_2 (5 % en Ar) y N_2O . Cada una de las líneas de alimentación de gases pasa por un tamiz molecular de zeolita tipo 3A (1) para retener el H_2O que pudiera estar presente. Una válvula de 3 vías permite seleccionar entre Ar o H_2/Ar , cuyo flujo es controlado por un controlador de flujo másico (2). El flujo de N_2O se controla a través de un sistema de válvula aguja y rotámetro (3). Una válvula de 6 vías (4) cuyo *loop* es de volumen conocido, permite enviar pulsos de N_2O al reactor (7), construido en vidrio borosilicato o cuarzo y de forma tubular. El mismo es calefaccionado mediante un horno eléctrico (6) cuya temperatura se controla a través de un programador-controlador marca RKC modelo Rex-P90 (8) y una termocupla tipo “J”. El efluente del reactor posee una derivación a un tubo capilar (9) que es monitoreado continuamente mediante un espectrómetro de masas (MS) marca Balzers (10) acoplado a una PC que registra la información.

II.3.5.2.b. Procedimiento y condiciones experimentales

El denominado método combinado se basa en determinar el consumo de hidrógeno durante experiencias de reducción a temperatura programada (RTP) efectuadas inicialmente (cuando el Cu está presente como CuO) y después de una oxidación superficial del Cu a Cu_2O con N_2O [19]. Mediante la relación de consumos de hidrógeno (H_2 consumido para reducir Cu_2O/H_2 consumido para reducir CuO) y teniendo en cuenta la estequiometría existente entre

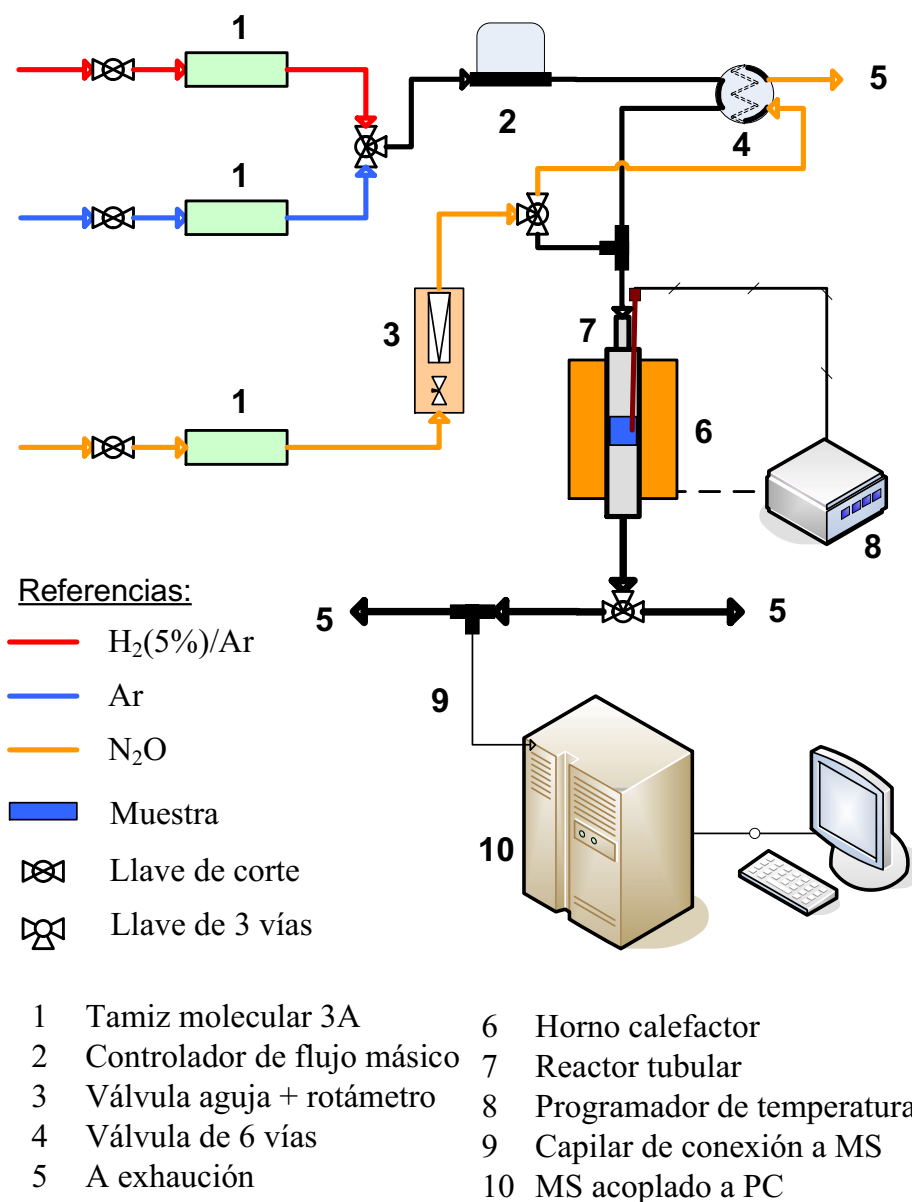


Figura II.8. Esquema del equipo utilizado en la titulación por pulsos de N₂O.

el Cu y el H₂ en cada reacción de reducción, es posible obtener una medida de la dispersión del Cu en los catalizadores.

El efluente del reactor fue muestreado continuamente mediante MS. El sistema de adquisición de datos permite seleccionar un conjunto de señales (m/e) de los fragmentos más importantes a registrar durante las distintas etapas de la experiencia. Las señales de los fragmentos seleccionados estuvieron en acuerdo con las especies gaseosas involucradas en las

reacciones de descomposición y de reducción más algunas otras que puedan dar evidencias adicionales, y son las siguientes:

$$m/e = 2 (\text{H}_2)$$

$$m/e = 30 (\text{NO})$$

$$m/e = 14 (\text{N}_2)$$

$$m/e = 32 (\text{O}_2)$$

$$m/e = 16 (\text{O}_2, \text{H}_2\text{O})$$

$$m/e = 40 (\text{Ar})$$

$$m/e = 18 (\text{H}_2\text{O})$$

$$m/e = 44 (\text{N}_2\text{O})$$

$$m/e = 28 (\text{N}_2)$$

El procedimiento general para realizar las experiencias fue:

1. Pretratamiento de la muestra en Ar. En esta etapa se calentó la muestra en flujo de Ar a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$, y se mantuvo a esa temperatura durante una hora, con el objetivo de eliminar agua e impurezas adsorbidas. Luego se enfrió hasta temperatura ambiente.
2. Reducción a temperatura programada. La etapa de RTP se realizó en flujo de $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ y una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. El calentamiento se cortó al verificar la reducción completa de la muestra (señal vuelve al nivel de base). Típicamente la temperatura máxima fue de alrededor de $300\text{ }^\circ\text{C}$.
3. Enfriamiento hasta la temperatura de oxidación parcial. Se enfrió el sistema hasta una temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$, seguida de barrido en flujo de Ar para eliminar el H_2 remanente en superficie.
4. Oxidación superficial con pulsos de N_2O . Una vez estabilizada la temperatura de la muestra en $90\text{ }^\circ\text{C}$, se enviaron pulsos de N_2O puro al reactor a través de la válvula de 6 vías. Las inyecciones se realizaron periódicamente cada 1 minuto, cada inyección duró 30 segundos. Este procedimiento se realizó hasta verificar área constante de los pulsos (señal de N_2O).

5. Cambio a H₂(5%)/Ar y enfriamiento a temperatura ambiente.
6. Reducción a temperatura programada. Durante esta experiencia de RTP solamente se reducen los átomos de Cu⁺ formados por la oxidación superficial por pulsos.

La determinación de la dispersión del cobre se basa en el cálculo del H₂ consumido para reducir totalmente el precursor calcinado (paso 2 del procedimiento), y el consumido en la reducción de la capa superficial de Cu₂O (paso 6 del procedimiento). La reacción de reducción total está dada por la Ec. II.19, y la de reducción del Cu₂O superficial por la Ec. II.20.



La cantidad (moles) de Cu²⁺ reducidos inicialmente son directamente proporcionales al área bajo la curva del primer perfil de RTP, ya que la estequiometría es de 1 mol de H₂ por cada mol de Cu²⁺. Por otro lado, la cantidad de Cu⁺ reducida en el segundo experimento de RTP es proporcional al doble del área bajo la curva del perfil, ya que 1 mol de H₂ reduce 2 moles de Cu⁺. Teniendo en cuenta esto, la dispersión de la fase de Cu metálico puede calcularse mediante la Ec. II.21:

$$D_{\text{Cu}} = \frac{2 * A_S}{A_T} \cdot 100 \quad \text{Ec. II.21}$$

donde:

- D_{Cu}: Dispersión de la fase metálica de Cu (%).
- A_T: Área bajo el perfil del primer RTP (A min⁻¹).
- A_S: Área bajo el perfil del segundo RTP (A min⁻¹).

II.3.5.3. Determinación del tamaño de partícula a partir de la dispersión

A partir de los datos de dispersión metálica se efectuó la determinación del tamaño de partícula metálica mediante un modelo de partícula semiesférica, en el cual se considera que el lado plano está apoyado sobre la superficie del soporte. Este modelo es adecuado para muestras con elevada interacción metal-soporte [21]. La expresión que relaciona la dispersión metálica con el diámetro d de la partícula está dado por la Ec. II-22:

$$d_p = \frac{6 \cdot PM \cdot c}{D \cdot \rho_M \cdot N_A} \cdot 10^9 \quad \text{Ec. II.22}$$

donde:

- d_p : Diámetro medio de partícula (nm).
- PM: Peso atómico del metal (g mol^{-1}).
- D: Dispersión metálica (%).
- ρ_M : Densidad del metal (g cm^{-3}).
- N_A : Número de Avogadro (átomos mol^{-1}).
- c : Densidad de átomos expuestos (átomos cm^{-2}).

La densidad superficial de átomos expuestos c varía ligeramente según el metal y el plano cristalino considerado, con valores que oscilan entre 1,2 y $1,6 \cdot 10^{15}$ átomos cm^{-2} para Cu, Co y Ni [22-24]. Teniendo en cuenta esto, se adoptó para el parámetro c un valor de $1,5 \cdot 10^{15}$ átomos cm^{-2} para todas las muestras. Cabe aclarar que la expresión deducida para el modelo de partícula semiesférica es la misma que para un modelo de partícula esférica, por lo tanto también resulta adecuado para muestras con baja interacción metal-soporte.

II.3.6. Desorción de NH_3 a temperatura programada

La técnica de desorción a temperatura programada (DTP) consiste en la adsorción de un gas sobre una muestra sólida en condiciones conocidas hasta saturación en dichas

condiciones, seguida de una desorción de dicho gas mediante el aumento programado de la temperatura en flujo de inerte. Durante la etapa de desorción se sigue cuantitativamente la evolución del gas que se desorbe utilizando un detector adecuado, previamente calibrado.

En función de las características químicas de la superficie del sólido a estudiar, se puede variar el adsorbato para analizar los distintos tipos de sitios activos presentes, siendo posible en general caracterizar su concentración y fuerza. Por ejemplo, para caracterizar sitios básicos es usual utilizar como adsorbato la molécula de CO_2 , mientras que para caracterizar sitios ácidos se utiliza la molécula de NH_3 , asumiendo una estequiometría de adsorción de una molécula de NH_3 por sitio ácido superficial.

Entre los soportes utilizados en este trabajo de tesis, se sabe que la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ suele presentar una concentración significativa de sitios ácidos superficiales, en su mayoría de naturaleza Lewis [25], cuya concentración y fuerza depende principalmente de la relación atómica Si/Al. Por lo tanto, para determinar si dichos sitios poseen influencia sobre las características de la fase metálica y sobre la actividad catalítica de las muestras evaluadas en reacción, se empleó la desorción a temperatura programada de amoníaco (DTP- NH_3) sobre las muestras monometálicas de Ni. Por otro lado, se conoce que el Ni en estado metálico es activo en la descomposición de NH_3 [26,27]. Por lo tanto, es probable que, simultáneamente a su desorción, se produzca la descomposición del NH_3 utilizado como adsorbato en N_2 e H_2 . Esta característica del Ni en relación con la molécula de NH_3 permite estudiar el comportamiento hidrogenolítico de las partículas de Ni^0 en paralelo con las características de los sitios ácidos presentes. Con dicho objetivo, durante las experiencias de desorción se monitoreó la evolución del NH_3 desorbido como también las de H_2 y N_2 formados por descomposición del mismo.

II.3.6.1. Descripción del equipo

El equipo utilizado para DTP-NH₃ es el mismo que el utilizado en las experiencias de quimisorción selectiva de N₂O, esquematizado en la Fig. II.8. Solamente se reemplaza el N₂O por una mezcla certificada NH₃(1%)/He y la mezcla H₂(5%)/Ar por H₂ puro para reducción de la muestra. Durante la etapa de adsorción, la mezcla NH₃(1%)/He se envía directamente al reactor (7) mediante una llave de 3 vías, puesto que no es necesario realizar pulsos como en el caso del N₂O. Para las experiencias de DTP-NH₃ se utilizaron exclusivamente reactores de cuarzo debido a las temperaturas alcanzadas en las etapas tanto de pretratamientos como de desorción.

II.3.6.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Las experiencias de DTP-NH₃ constaron de cuatro etapas:

1. Pretratamiento de la muestra a analizar.

Se cargaron aproximadamente 200 mg del precursor calcinado en el reactor de cuarzo. En flujo de H₂ (60 cm³ min⁻¹) se aplicó una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ hasta la temperatura de reducción adecuada a cada muestra, que se mantuvo durante 1 hora. La temperatura final de reducción para cada muestra fue la misma que la utilizada previo a las experiencias de actividad catalítica y se detalla en el capítulo de resultados correspondiente. En esta etapa, el efluente del reactor fue enviado a venteo mediante la llave de 3 vías a la salida del reactor. Finalizada la reducción de la muestra, se cambió el flujo de H₂ a Ar y se mantuvo a la temperatura de reducción durante 30 min con el objetivo de eliminar el H₂ adsorbido sobre la superficie metálica. Luego se enfrió hasta 100 °C siempre en flujo de He (60 cm³ min⁻¹).

2. Adsorción de NH₃ y barrido.

Una vez estabilizada la temperatura del reactor en 100 °C, mediante la llave de 3 vías a la salida del reactor se envió el efluente al espectrómetro de masas. Se confeccionó a través del sistema de adquisición de datos un registro de las señales de los fragmentos más importantes a seguir durante las etapas de adsorción y desorción de NH₃. Las señales que se midieron y los fragmentos más importantes que representan fueron las siguientes:

m/e = 2 (H ₂)	m/e = 18 (H ₂ O)
m/e = 4 (He)	m/e = 28 (N ₂)
m/e = 14 (N ₂ , NH ₃)	m/e = 32 (O ₂)
m/e = 16 (NH ₃)	m/e = 40 (Ar)
m/e = 17 (NH ₃ , H ₂ O)	m/e = 44 (N ₂ O)

La adsorción de NH₃ se realizó a 100 °C para minimizar la fisisorción. El procedimiento consistió en hacer pasar la mezcla NH₃/He a través del lecho de muestra durante aproximadamente 1 hora, con un caudal de 60 cm³ min⁻¹ medido mediante un rotámetro. La saturación de la superficie del sólido se verificó por la constancia en la señal correspondiente al fragmento m/e = 16 observada en el espectrómetro de masas. Cumplida esta etapa, se realizó un barrido con flujo de Ar (60 cm³ min⁻¹) para eliminar el NH₃ adsorbido físicamente en la superficie del catalizador, hasta verificar constancia en la señal m/e = 16.

3. Desorción de NH₃ a temperatura programada.

Por último, manteniendo el flujo de Ar de 60 cm³ min⁻¹, se realizó el DTP-NH₃ propiamente dicho, aumentando la temperatura en el reactor desde 100 °C hasta 800 °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 en función del tiempo.

Los datos de intensidad de las señales de los fragmentos relevantes (en particular, los fragmentos $m/e = 2, 16$ y 28) fueron graficados en función del tiempo y de la temperatura, dando como resultado los perfiles de DTP-NH₃ correspondientes a cada muestra.

4. Deteminación de la concentración y fuerza de los sitios ácidos.

Para determinar la concentración de los sitios ácidos presentes, es necesario conocer la velocidad de desorción de la molécula de NH₃ en cada punto del perfil de DTP. Para esto fue necesaria la determinación de un factor de calibración, determinado a partir de los valores de la señal $m/e = 16$ correspondiente a dos valores de concentración de NH₃. Se consideraron entonces los valores de dicha señal después de la adsorción (1% v/v de NH₃) y después del barrido con Ar (ausencia de NH₃), realizando así el equivalente a una curva de calibrado de 2 puntos, cuya pendiente está dada directamente por el cociente entre las diferencias de señales y de concentraciones. Para referirse a una velocidad de desorción, dicho cociente debe ser multiplicado por el flujo molar total. El factor se calculó entonces para cada experiencia, según la Ec. II.23.

$$f = \frac{0,01}{I_1 - I_0} \cdot F_T \cdot 10^6 \quad \text{Ec. II.23}$$

donde:

- f: Factor de calibración ($\mu\text{mol A}^{-1} \text{min}^{-1}$).
- I₁: Señal $m/e = 16$ correspondiente a 1% NH₃ (A^{-1}).
- I₀: Señal $m/e = 16$ correspondiente a 0% NH₃ (A^{-1}).
- F_T: Caudal molar total (mol min^{-1}).

Multiplicando el valor de señal $m/e = 16$ (A) en cada punto del perfil por el factor f ($\mu\text{mol A}^{-1} \text{min}^{-1}$), se obtiene un perfil de DTP-NH₃ expresado como velocidad de desorción ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{min}^{-1}$) en función del tiempo (min). La integración numérica de dicho perfil, dará como resultado la cantidad total de NH₃ desorbido durante la experiencia (μmol), que es igual

a la cantidad total de sitios ácidos presentes en el reactor. Conociendo la superficie específica de la muestra analizada, se determina la concentración superficial de sitios ácidos mediante la Ec. II.24.

$$[A]_S = \frac{A_{DTP}}{w_C \cdot S_g} \quad \text{Ec. II.24}$$

donde:

$[A]_S$: Concentración superficial de sitios ácidos ($\mu\text{mol m}^{-2}$).

A_{DTP} : Área bajo el perfil de DTP-NH₃ (μmol).

w_C : Masa de muestra cargada en el reactor (g).

S_g : Superficie específica de la muestra ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

La concentración de sitios ácidos puede expresarse también por gramo de muestra, simplemente quitando S_g de la Ec. II.24. Esto puede resultar útil al comparar muestras con diferentes valores de superficie específica.

II.3.7. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

La muestra Ni/SiO₂, las monometálicas (Cu y Ni) preparadas sobre SiO₂-Al₂O₃, y algunas composiciones bimetalicas Cu-Ni, tanto en su forma de precursor calcinado como reducidas, fueron analizadas por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). El objetivo fue obtener información sobre la naturaleza química de las especies del metal de interés en los precursores calcinados y en las muestras reducidas, sobre la concentración superficial de dicho metal, y sobre las interacciones metal-soporte y entre ambos metales en el caso de las muestras bimetalicas.

II.3.7.1. Fundamentos de la técnica

El requisito de interacción para el fenómeno catalítico se cumple en la interfase sólido-fluido, que implica fundamentalmente a los átomos superficiales del catalizador. A su vez, se puede decir que las propiedades catalíticas de un metal dependen fundamentalmente de sus propiedades electrónicas. Siendo XPS una técnica específica para el estudio de las propiedades electrónicas en la *superficie* de un material [28], no es para nada sorprendente su uso tan extendido en la caracterización de materiales catalíticos.

La técnica consiste en irradiar una muestra sólida con un haz de rayos X de una determinada energía. La interacción de un fotón con un electrón de un átomo de la muestra, provoca que el primero ceda su energía al segundo, provocando la fotoemisión si la energía del fotón es mayor que la energía de ligadura del electrón. La expresión que gobierna este fenómeno está dada por la Ec. II.25.

$$h\nu = E_C + E_L + \phi \quad \text{Ec. II.25}$$

donde:

- h ν : Energía cinética del fotón de rayos X (eV).
- E_C: Energía cinética del electrón fotoemitido (eV).
- E_L: Energía de ligadura del electrón al núcleo atómico (eV).
- ϕ : Función trabajo del espectrómetro (eV).

De esta forma, conocida la energía de la radiación incidente y la función trabajo del espectrómetro, y midiendo mediante un detector adecuado la energía cinética de los electrones fotoemitidos, se puede calcular la energía de ligadura de dicho electrón. En la práctica, el detector del espectrómetro barre un rango amplio de E_C, conformando así el espectro de XPS, cuya escala de energía puede interconvertirse entre E_C y E_B mediante el software del equipo.

De la Ec. II.25 surge que cualquier cambio en el entorno químico de un elemento de la muestra se reflejará en la E_C del fotoelectrón analizado, permitiendo obtener información sobre el estado de oxidación del elemento, formación de compuestos con otros elementos presentes, etc.

Por otro lado, la intensidad de una señal determinada será directamente proporcional a la concentración atómica superficial del elemento. Teniendo esto y algunas consideraciones geométricas en cuenta, es posible estimar el tamaño medio de partícula metálica relacionando las intensidades de las señales del metal y de un elemento del soporte con los de una muestra de tamaño de partícula metálica conocido [29].

II.3.7.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo Multitécnica Specs. Para el análisis de los precursores calcinados las muestras fueron evacuadas en una precámara bajo ultra alto vacío. Para el análisis de las muestras reducidas, se introdujeron en el equipo las muestras previamente reducidas-pasivadas (ver sección II.2.4), que fueron a su vez re-tratadas in-situ en flujo de $H_2(5\%)/Ar$ para eliminar la capa de óxido pasivante. Las condiciones del tratamiento in-situ se presentan en la Tabla II.2. Luego del tratamiento, las muestras reducidas fueron evacuadas bajo ultra-alto vacío a temperatura ambiente.

Para obtener los espectros el equipo utiliza una fuente dual Mg/Al trabajando a un voltaje de 15 kV y una intensidad de corriente de 10 mA, y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Al operado a 100 W para los precursores calcinados y a 200 W para las muestras reducidas. La presión durante las medidas fue siempre menor a $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Los espectros así obtenidos se analizaron utilizando el software Casa XPS, que permite

Tabla II.2. Condiciones de pretratamiento in-situ de las muestras reducidas analizadas por XPS.

Muestra	Atmósfera	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Cu/SiO₂-Al₂O₃	H ₂ (5%)/Ar	300	10
Todas las demás ^a	H ₂ (5%)/Ar	400	20

^a Todas las muestras de Ni o bimetálicas conteniendo Ni.

realizar distintos tratamientos de las señales, como ajustes de escala, deconvoluciones, cálculo y sustracción de la línea de base, etc. 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 fue posible calcular las relaciones atómicas superficiales, afectando las intensidades por los factores de sensibilidad experimentales correspondientes. Para realizar la asignación de las señales detectadas se utilizó como referencia interna una energía de enlace de 284,6 eV, correspondiente a la señal de fotoemisión C 1s (especies adsorbidas posiblemente provenientes de la contaminación ambiental). De esta manera se ubicaron las señales detectadas respecto a una misma referencia.

II.3.7.3. Estimación del tamaño de partícula metálica

El cociente de dos señales correspondientes a dos elementos en una misma muestra, cada una afectada por el factor de sensibilidad experimental (que tiene en cuenta variables instrumentales), da la concentración atómica superficial relativa de ambos elementos [30]. Esa relación puede hacerse extensiva a más de un elemento en el cociente, según Ec. II.26. Los factores de sensibilidad utilizados son específicos para la señal utilizada del elemento en cuestión.

$$\frac{C_a}{\sum_1^n C_i} = \frac{I_a/FS_a}{\sum_1^n I_i/FS_i} \quad \text{Ec. II.26}$$

donde:

- C_a : Concentración atómica superficial del elemento a (mol m^{-2}).
- C_i : Concentración atómica superficial del elemento i (mol m^{-2}).
- I_a : Intensidad de la señal del elemento a (CPS eV).
- I_i : Intensidad de la señal del elemento i (CPS eV).
- FS_a : Factor de sensibilidad experimental de la señal del elemento a.
- FS_i : Factor de sensibilidad experimental de la señal del elemento i.

En el caso particular de un catalizador metálico soportado, si se considera que la concentración atómica superficial del metal a es proporcional a su superficie expuesta, y teniendo en cuenta que la misma es a su vez proporcional al producto de la dispersión metálica por la carga metálica, se llega a la expresión dada por la Ec. II.27.

$$\frac{I_a/FS_a}{\sum_1^n I_i/FS_i} = \frac{k \cdot D_a^N \cdot CM_a^N}{\sum_1^n C_i} = R^N \quad \text{Ec. II.27}$$

donde:

- k : Constante de proporcionalidad geométrica.
- D_a^N : Dispersión metálica del elemento a en la muestra N (%).
- CM_a^N : Carga de a (en estado metálico) en la muestra N (% p/p).
- R^N : Cociente de intensidades de las señales entre el metal a y otros elementos $i=1,2,\dots,n$ en la muestra N.

Si se cuenta con las intensidades de las señales correspondientes a una muestra metálica soportada r de dispersión conocida, y se eligen adecuadamente los elementos integrantes de la sumatoria $\sum_1^n C_i$, de forma tal que se pueda considerar constante entre dicha muestra y una

muestra N de dispersión desconocida, se llega a la Ec. II.28. Para su deducción también se debe considerar que la constante de proporcionalidad k es la misma en ambas muestras.

$$\frac{R^N}{R^r} = \frac{D_a^N \cdot CM_a^N}{D_a^r \cdot CM_a^r} \quad \text{Ec. II.28}$$

donde:

- D_a^r : Dispersión metálica del elemento a en la muestra de referencia (%).
- CM_a^r : Carga metálica de a en la muestra de referencia (% p/p).
- R^r : Cociente de intensidades de las señales entre el metal a y otros elementos $i=1,2,\dots,n$ en la muestra de referencia.

Si se combina la Ec. II.28 con la Ec. II. 22, se llega a una expresión para calcular el tamaño de partícula metálica en la muestra incógnita N a partir del tamaño de partícula de la muestra de referencia r.

S. C. Fung definió de forma análoga pero más estricta el cociente de intensidades R^N , deduciendo también una expresión para calcular el tamaño de partícula metálica a partir del cociente entre los R^N [29]. Dicha expresión tiene en cuenta un factor de forma ψ que es función de la forma y tamaño promedio de las partículas metálicas, y del camino libre medio de los fotoelectrones emitidos por el elemento metálico, y también la diferencia de superficie específica entre ambas muestras. De todos modos, ψ tiene un valor muy cercano a la unidad cuando el tamaño de partícula es de 4 nm o mayor, por lo que puede en principio descartarse, mientras que algunas de las muestras analizadas en esta tesis poseen valores algo diferentes de superficie específica. Combinando entonces las Ecs. II.28 y II.22, e incorporando el factor de corrección por diferencias en superficie específica (según Ec. 5 de [29]), se llega a la expresión para calcular el tamaño de partícula metálica en la muestra incógnita, Ec. II.29.

$$d_{PNI}^N = d_{PNI}^r \cdot \frac{R^r \cdot CM_a^N \cdot S_g^N}{R^N \cdot CM_a^r \cdot S_g^r} \quad \text{Ec. II.29}$$

donde:

- d_{pNi}^N : Tamaño de partícula metálica de a en la muestra N (nm).
 d_{pNi}^r : Tamaño de partícula metálica de a en la muestra de referencia (nm).
 S_g^N : Superficie específica de la muestra N ($m^2 g^{-1}$).
 S_g^r : Superficie específica de la muestra de referencia ($m^2 g^{-1}$).

II.3.8. Microscopía electrónica de transmisión

II.3.8.1. Fundamentos de la técnica

La utilidad del microscopio óptico se ve limitada cuando queremos observar detalles de tamaño inferior al rango de longitudes de onda que abarca la luz visible en el espectro electromagnético (Ley de Abbe). Es entonces cuando entra en juego el microscopio electrónico, cuya capacidad de resolución es consecuencia de utilizar como fuente de radiación una emisión lineal de electrones [31]. Los electrones acelerados, como toda carga eléctrica en movimiento, producen una radiación electromagnética cuya longitud de onda es inversamente proporcional a la velocidad, resultando varios órdenes de magnitud inferior a la de la luz visible.

Todo microscopio electrónico basa su funcionamiento en tres componentes fundamentales:

1. Fuente de electrones. Se usan normalmente de tres tipos: filamento de W, filamento de LaB₆, o emisor de efecto de campo (FEG, Field-Emission Gun). Mientras en los dos primeros los electrones son expelidos por calentamiento, en el de efecto de campo son extraídos por un intenso campo eléctrico. Una vez libres, los electrones son acelerados sometiéndolos a una gran diferencia de potencial eléctrico.
2. Lentes electromagnéticas. Cumplen diversas funciones, a saber, afinar el haz, definiendo su tamaño y nivel de convergencia para irradiar la muestra (condensadoras),

formar la imagen inicial del especimen (objetivo) y proveer un aumento en la imagen inicial (intermedia y proyectora).

3. Sistema de detección. Capta los efectos del haz incidente sobre la muestra y los traduce en forma de una imagen visible.

Además, existen bobinas electromagnéticas que se encargan de desplazar longitudinalmente el haz de electrones cuando es necesario.

III.3.8.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Las observaciones de TEM fueron realizadas en un microscopio electrónico de transmisión marca Tecnai, modelo G2 20 S-Twin. Cuenta con una fuente de electrones de LaB₆ con un lente objetivo “SuperTwin®” con una aceleración total de 200 kV. El instrumento permite una resolución de hasta 2,4 Å. Los análisis de espectroscopía de dispersión energética de rayos X (EDS) y las micrografías HAADF-STEM fueron realizados en un microscopio Tecnai G2-F30 con una fuente de electrones del tipo FEG (Field-Emission Gun). Este microscopio está equipado con una resolución punto a punto de 0,2 nm y una resolución de línea de 0,1 nm, y fue operado a 300 kV.

Previo a la observación microscópica, el sólido es molido en mortero de ágata hasta obtener un polvo con tamaño de partícula lo más pequeño posible. A este polvo se le agrega agua ultrapura y se lleva a baño de ultrasonido por 30 s con el objetivo de formar una suspensión. Con un capilar se toma parte de esta suspensión y se deposita en el portamuestra, que consiste en un disco de 3 mm de diámetro, de malla de Cu de aproximadamente 200 mesh, que se encuentra recubierto con un film de Coloidon. Luego se recubre con un film de carbón y se deja secar. El haz de electrones se hace incidir del lado del film. El análisis de las muestras se hizo por microscopía electrónica de transmisión (TEM) convencional y por microscopía electrónica de barrido-transmisión en campo oscuro anular de alto ángulo

(HAADF-STEM) a través de contraste Z. Esta técnica discrimina las partículas de acuerdo al peso atómico: los elementos más pesados se ven más brillantes. Se analizaron con esta técnica las muestras de Ni (Ni/SiO₂ y Ni/SiO₂-Al₂O₃), por lo tanto en las micrografías las partículas de Ni se ven más oscuras (TEM convencional) o más brillantes (HAADF-STEM). Cuando se analizó por esta última técnica, pudo también analizarse mediante espectroscopía de dispersión energética de rayos X (EDS) la composición de una partícula, para corroborar que dicha imagen corresponda a una partícula del metal.

II.3.9. Oxidación a temperatura programada

La oxidación a temperatura programada (OTP) es una técnica utilizada para medir la cantidad y tipo de depósitos carbonosos formados sobre los catalizadores durante el transcurso de la reacción. Se basa en la oxidación de estos residuos carbonosos a CO₂ mediante una corriente de O₂ diluido mientras se aplica una rampa de temperatura. El CO₂ formado pasa por un reactor que contiene un catalizador de Ni/Kieselguhr que logra la conversión completa del CO₂ en CH₄. La corriente de salida del metanador es enviada a un detector (FID) donde se mide la variación de la concentración de CH₄ [32]. Paralelamente se registra la temperatura del reactor en función del tiempo.

II.3.9.1. Descripción del equipo de OTP

El equipo utilizado para realizar la oxidación a temperatura programada se muestra en la Fig. II.9. Consta de suministros de gases de línea (N₂, H₂ y Aire), y de mezcla O₂(2%)/N₂ para la oxidación. Todas las líneas cuentan con un cartucho de tamiz molecular (1). A través del reactor de oxidación (4) puede circular N₂ u O₂(2%)/N₂, mediante un controlador de flujo másico (2). El metanador (7) está constituido por un reactor de vidrio que contiene un lecho

catalítico de Ni/Kieselguhr. Al mismo ingresa el efluente del reactor de oxidación mezclado con H_2 a través de un rotámetro (3). La corriente de salida del metanador ingresa al GC-FID (8) que se encuentra acoplado a una PC que registra la señal en función del tiempo. Ambos reactores, el de oxidación y el de metanación, poseen un sistema individual de control y programación de temperatura.

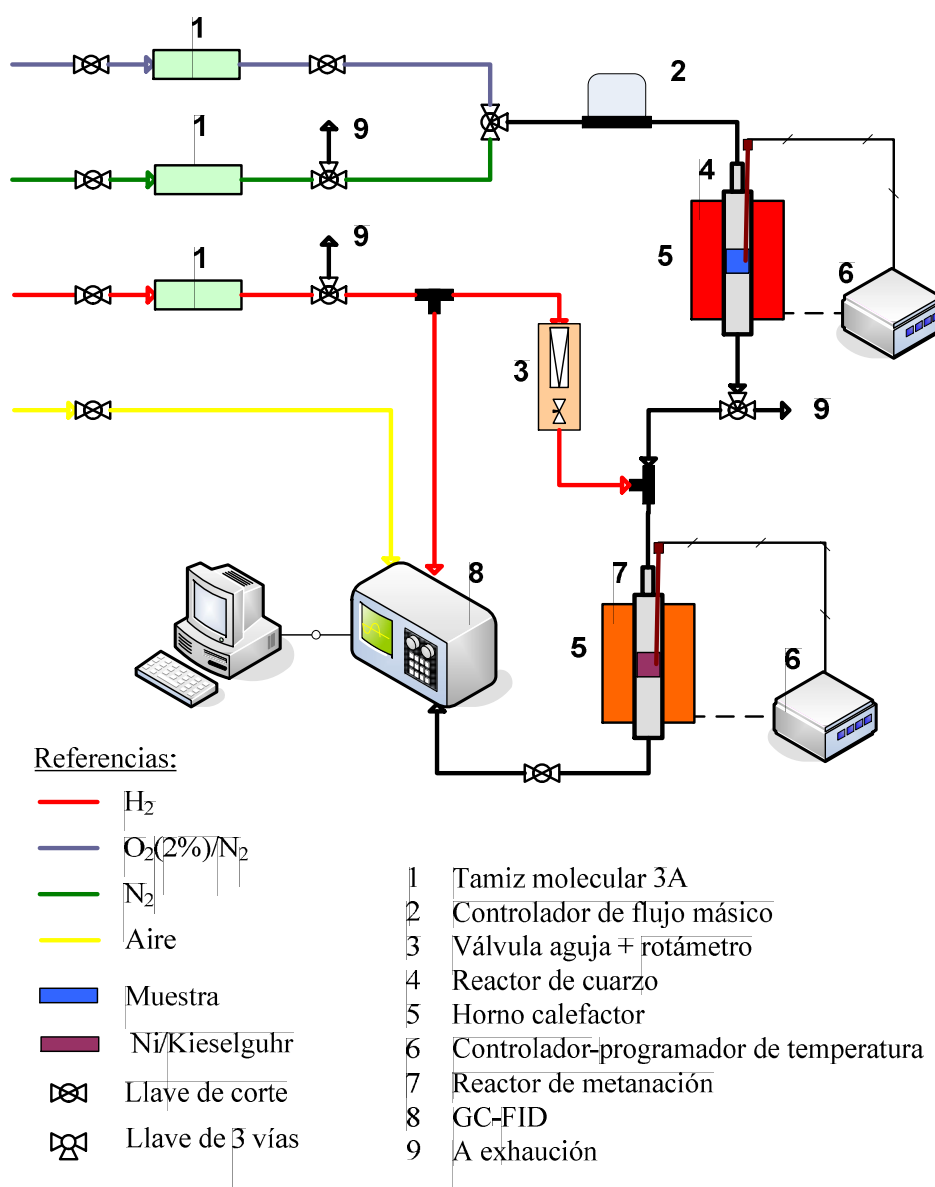


Figura II.9. Esquema del equipo de oxidación a temperatura programada.

II.3.9.2. Procedimiento experimental y condiciones

Previo al comienzo de cada experimento de OTP el metanador fue activado, llevándolo lentamente hasta 400 °C en una corriente de H₂ puro, y se mantuvo a esta temperatura por el resto del experimento. Luego se cargaron en el reactor aproximadamente 15 mg de una muestra de catalizador utilizado en actividad catalítica, se colocó el reactor en el equipo y se hizo pasar la mezcla de O₂(2%)/N₂ hasta que la señal detectada en el FID se mantuvo estable. Después se comenzó la rampa de calentamiento mientras se registró mediante el software específico la señal del detector FID (mV) y la temperatura del reactor (°C) en función del tiempo (s). El resto de las condiciones experimentales de operación del equipo se muestran en la Tabla II.3.

Tabla II.3. Condiciones experimentales en los experimentos de 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)	Ambiente
Velocidad de calentamiento (°C min ⁻¹)	10
Temperatura final del reactor (°C)	800

El factor de calibración se determinó realizando experiencias de OTP sobre distintas masas de una muestra de contenido de carbón conocido. El área bajo cada una de las curvas obtenidas es proporcional a la cantidad de carbón presente en las muestras. Por lo tanto, se construyó una curva de calibrado, y por regresión lineal se determinó su pendiente, la inversa de la cual es el factor de calibración $f = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ g}_{\text{carbón}} \text{ mV}^{-1} \text{ min}^{-1}$. El contenido de carbón de cada muestra incógnita se calcula entonces multiplicando el área de consumo de O₂ del perfil

de OTP por el factor f . 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.4. Actividad catalítica

II.4.1. Equipo de actividad catalítica

En base al análisis realizado en el Cap. I y de acuerdo a los objetivos de la presente tesis, se trabajó en un sistema continuo, en fase gas, con un reactor de lecho fijo. La alimentación del reactor consistió en AM puro vaporizado y arrastrado por una corriente de H_2 gaseoso que entra al reactor. Es decir, no se incorporó en la alimentación del reactor ninguna sustancia extraña que pudiera interferir o modificar el comportamiento del catalizador, por ejemplo mediante adsorción competitiva sobre los sitios metálicos, o de la misma molécula de AM.

II.4.1.1. Descripción general del equipo

En la Fig. II.10 se representa esquemáticamente el equipo de reacción, desde el ingreso de los suministros de gases (N_2 , H_2 y aire) hasta la salida a exhaustión de los productos de reacción y su inyección en el cromatógrafo de gases.

Cada una de las líneas de gases cuenta con una llave de corte general (1), luego de la cual se deriva cada uno para alimentar el equipo de reacción y el cromatógrafo de gases (11). Las líneas de N_2 e H_2 cuentan con un tren de purificación que consiste en un cartucho relleno con tamiz molecular de zeolita 3A (2) para retener el agua, y un cartucho de Mn (3) que retiene las trazas de O_2 presentes. Estos materiales pierden su capacidad de retención de impurezas al saturarse, por lo que deben ser regenerados periódicamente en las condiciones siguientes:

- Zeolita: En vacío, calentar a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ y mantener 3 horas
- Manganeso: En flujo de H_2 de $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, calentar a $4\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y mantener 1 hora.

Para posibilitar la regeneración de los cartuchos de zeolita, en ambas líneas se encuentra intercalada entre ambos cartuchos una llave de 3 vías (B, C) que permite conectar el cartucho de zeolita a una bomba de vacío. Para permitir el pasaje de H_2 por el cartucho de Mn instalado en la línea de N_2 , se previó la interconexión de ambas líneas de gases (llave A). El flujo de H_2 se reguló mediante una válvula aguja y un rotámetro (5) y los gases se desecharon a través de una salida directa a exhaustión (llave F) sin pasar por el resto del equipo. La calefacción de los cartuchos para su regeneración se realiza utilizando el mismo horno que calefacciona el saturador (6).

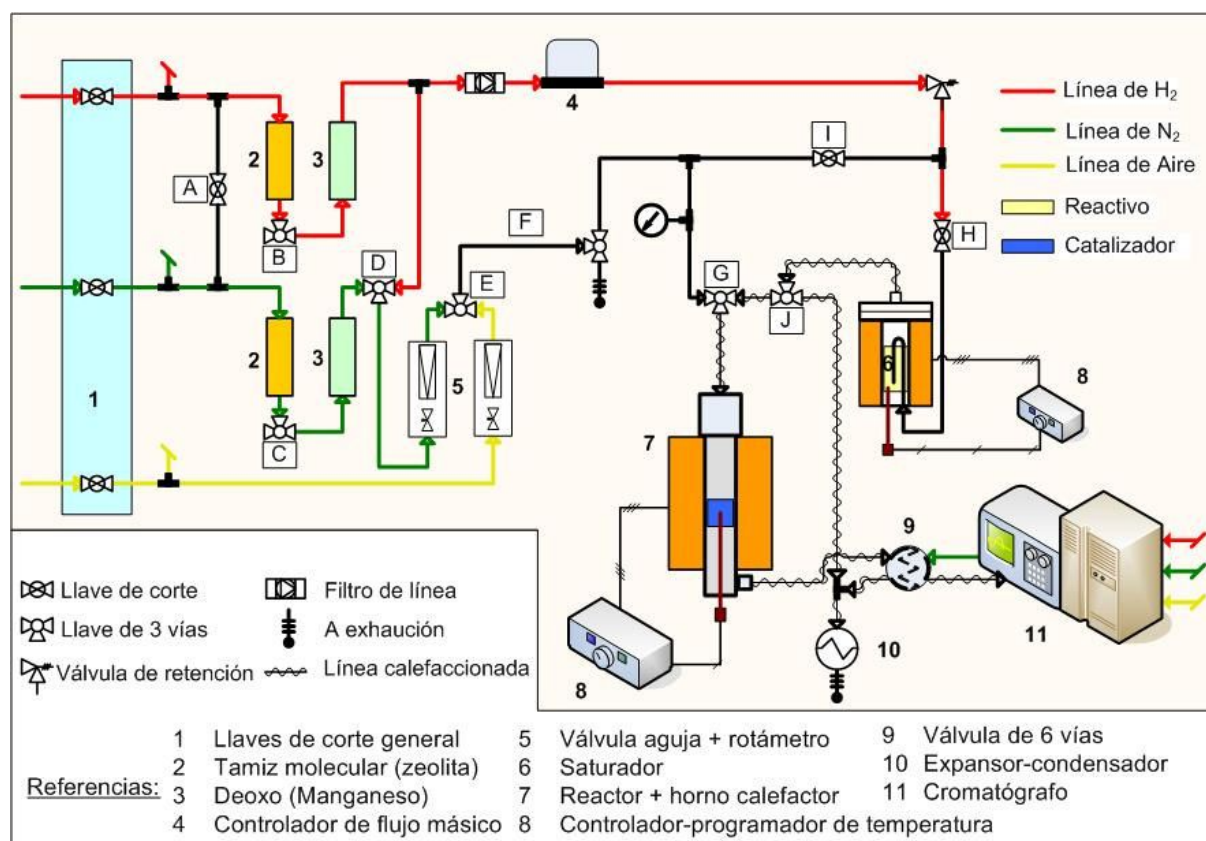


Figura II.10. Esquema del equipo de actividad catalítica.

La alimentación de AM al reactor se realizó mediante un saturador, que consiste en un cartucho de acero inoxidable bridado cuyo sello lo provee una arandela de aluminio. Cuenta con una vaina interna para la colocación de la termocupla de control, una conexión de entrada de H_2 y una de salida para la mezcla AM/ H_2 . El AM se carga pulverizado y se funde previo a cada experimento, la recarga debe hacerse aproximadamente cada 12-15 experimentos. La temperatura se controla con un lazo cerrado que consiste en una termocupla tipo K, un programador-controlador PID marca Novus (8) y un horno eléctrico. El control de la temperatura del AM fundido es crucial para los experimentos porque determina la presión de vapor que ingresará al reactor. El caudal de H_2 se controla mediante un controlador de flujo másico marca Aalborg (4), aguas arriba del mismo se encuentra un filtro de línea para evitar el ingreso de material particulado, y aguas abajo una válvula de retención para evitar el retorno de gases en caso de operación inadecuada.

A través del reactor (7) puede circular tanto N_2 o H_2 como aire a través de las válvulas D, E, F y G. Los caudales de N_2 y aire se regulan a través de válvulas aguja y rotámetros (5), mientras que el caudal de H_2 puede regularse de esa forma si se hace ingresar a través de la válvula D o con el controlador de flujo másico si se hace ingresar a través de la válvula I. La mezcla AM/ H_2 proveniente del saturador, ingresa al reactor a través de las válvulas H, J y G, o puede enviarse directamente a exhaustión sin pasar por el reactor. Previo a la salida de los gases al sistema de venteo, los mismos circulan por un condensador de vidrio, en donde los reactivos y productos se separan de la fase gaseosa y quedan retenidos. La temperatura de reacción fue monitoreada con una termocupla tipo "J", colocada en una vaina interna al reactor y conectada a un controlador-programador digital PID marca RKC modelo REX-P90 (8). Este controlador está acoplado al horno calefactor eléctrico constituyendo un sistema de control de lazo cerrado para mantener la temperatura de reacción constante.

El efluente del reactor se envía directamente a una válvula de muestreo de 6 vías (9). Dos de las vías son de entrada, dos de salida y dos de conexión del loop de muestra. Por las vías de entrada ingresan, por un lado, la corriente gaseosa de salida del reactor y por el otro, el carrier del cromatógrafo (N_2), análogamente a las vías de salida. Durante la reacción la válvula se encuentra en posición de “carga” (la corriente gaseosa de salida del reactor ingresa, circula por el loop y luego egresa). Para realizar la toma/inyección de muestra se acciona la válvula colocándola en posición de “inyección”. En esta posición se conecta la entrada de N_2 con el loop, cuyo contenido es arrastrado directamente a la columna del cromatógrafo (11) para su análisis. El análisis cromatográfico se describe con más detalle en la Sección II.5.

II.4.1.2. Detalles constructivos

En la Fig. II.11 se puede ver una foto de la vista general del equipo de reacción en la etapa de montaje. Las cañerías de conducción de gases son todas de diámetro externo de 3,2 mm (1/8”). Todos los elementos en contacto con gases, desde el ingreso a los cartuchos purificadores hasta la salida a exhaustión, son de acero inoxidable AISI 316, incluyendo los cartuchos, las cañerías, el reactor, los conectores, las válvulas y el saturador. Esto garantiza que el equipamiento no sufra un ataque químico por parte del reactivo o de los productos de la reacción, y que no interfiera en la reacción actuando como “catalizador”. Además este diseño permite realizar experiencias a presiones mayores a la atmosférica, solamente instalando un dispositivo tipo “back-pressure” a la salida del reactor.

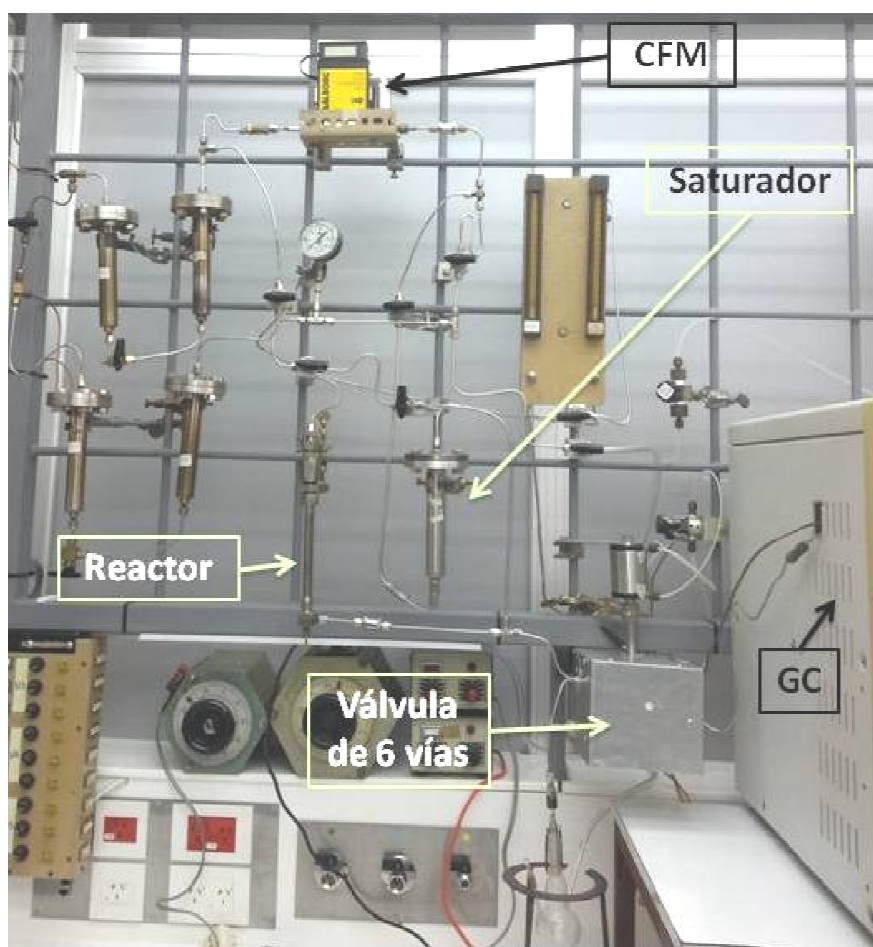


Figura II.11. Vista general del equipo de actividad catalítica en la etapa de montaje.

Todas las cañerías desde la salida de la mezcla H_2/AM del saturador hasta el condensador (10), pasando por el reactor, la válvula de muestreo y la línea de inyección al cromatógrafo, se encuentran calefaccionadas por mantas eléctricas y aisladas por tela de fibra de vidrio (ver Fig. II.10). La temperatura de las líneas se mantuvo entre 150 y 200 °C, con el objetivo de evitar la condensación del AM o de los productos que poseen temperaturas de ebullición y/o de fusión superiores a la temperatura ambiente.

En la Fig. II.12 se muestra una fotografía del reactor montado en el equipo y un corte longitudinal del mismo detallando las zonas más relevantes, mientras que en la Tabla II.4 se presentan las variables geométricas más importantes del reactor. El mismo consiste en un tubo vertical de acero inoxidable AISI 316 con conectores roscados en la zona inferior y superior.

En la parte inferior del reactor
soporte del relleno.

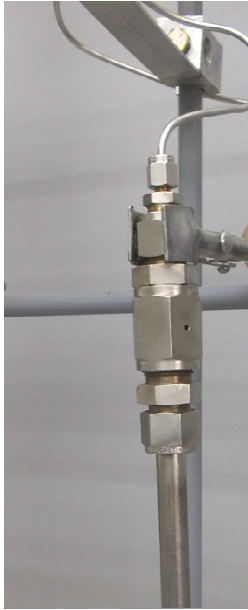


Figura II.12. (a) Fotografía
(b) Representación

La vaina para la termocupla
inferior hasta $2/3$ de su altura,
es anular. Para completar el volumen
de silicio (CSi) granulado, que
material contribuyó a la turbulencia
los perfiles de concentración
homogénea. El horno calefacta

Tabla II.4. Variables geométricas relevantes del reactor.

Variable	Magnitud
Diámetro interior del reactor	10 mm
Longitud del reactor	160 mm
Diámetro externo de la vaina	3,18 mm
Longitud total de la vaina	110 mm
Sección anular de flujo	70,5 mm ²

permiten su desarme rápido. Cuando está armado, la sección anular central se ajusta al diámetro exterior del reactor, lo que minimiza las pérdidas de calor.

II.4.2. Descripción de los ensayos catalíticos realizados

II.4.2.1. Condiciones generales de operación del equipo

Se describe la operatoria común a todas las experiencias de actividad catalítica realizadas.

El ciclo de operación del equipo de reacción consistió típicamente en:

1. Carga del reactor. Se colocó primero una cantidad de CSi hasta una altura tal que el lecho catalítico esté en contacto con el extremo de la termocupla. A continuación se cargó la masa de catalizador previamente pesada y por último se colocó otra altura de CSi hasta completar el volumen del reactor. La granulometría ASTM del catalizador fue de 35/80 y la del CSi mayor a N° 35.
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 una

hora. Después de esta etapa de activación los catalizadores fueron 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 vaporizado en la corriente de H₂ (inicio de la reacción). 5 minutos más tarde se inyectó la primer muestra en el cromatógrafo y luego se repite con una periodicidad de 15 minutos, hasta el final de la reacción (185 minutos).
4. Descarga del reactor. Luego de terminado el período de reacción se cortó la alimentación de ambos reactivos y se enfrió el reactor en flujo de N₂. Por último se descargó la muestra de catalizador utilizado, separándose del CSi mediante tamizado, y se conservó para su posterior caracterización.

II.4.2.2. Ensayos catalíticos realizados

En primer lugar, se aplicaron criterios experimentales para determinar las condiciones de operación del reactor que garantizaran el trabajo bajo condiciones de neto régimen químico, es decir, minimizando la resistencia a la difusión de materia intra y extrapartícula [33]. La ausencia de limitaciones difusionales en las condiciones de operación normales del reactor fue verificada en un trabajo previo [34], para un catalizador Ni(10%)/SiO₂-Al₂O₃ preparado por impregnación a humedad incipiente, que posee una actividad cercana a las obtenidas en esta tesis. Por un lado, para descartar limitaciones por transferencia de materia extrapartícula, se realizaron experiencias de actividad catalítica variando el caudal másico superficial de gas, y por otro lado, para descartar limitaciones difusionales en el interior de la partícula, se realizaron experiencias variando el diámetro de partícula, en ambos casos manteniendo el resto de las condiciones constantes. En la Tabla II.5 se resumen las condiciones utilizadas en los ensayos descriptos.

Tabla II.5. Condiciones operativas para verificar ausencia de limitaciones difusionales (datos de ref. [34]).

Parámetro	Valor o rango
Temperatura (°C)	170
Presión (bar)	1
Tiempo de contacto (g h mol ⁻¹)	11,9
Relación H ₂ /AM	130
Rango de caudales de gas (cm ³ min ⁻¹)	25 – 200
Rango de tamaños de partícula (mm)	0,18 – 1,4

En base a los resultados de las experiencias previamente descritas, se determinó que se debe trabajar con un caudal de gas mayor a 25 cm³ min⁻¹ y con un diámetro de partícula menor a 0,5 mm (malla 35), para evitar las limitaciones difusionales intra y extrapartícula. A continuación se describen los ensayos catalíticos realizados.

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

Una vez cargado el precursor catalítico en el reactor, fue activado *in-situ* en flujo de H₂ de 60 cm³ min⁻¹ durante una hora a la temperatura de reducción correspondiente. Esta temperatura fue dependiente del metal y se presenta en el Cap. III (Sección III.4.1) para las muestras monometálicas y en el Cap. V (Sección V.3) para las bimetálicas.

Los experimentos de evaluación de los catalizadores en reacción se realizaron a temperatura fija y a presión atmosférica durante un período de tres horas. Las condiciones que se usaron en general en estas experiencias se presentan en la Tabla II.6.

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. Esto permitió comparar el comportamiento de los diferentes catalizadores en la reacción de hidrogenación-

Tabla II.6. Condiciones operativas utilizadas en las experiencias de actividad catalítica.

Parámetro	Valor o rango
Temperatura (°C)	170 – 220
Presión (bar)	1
Masa de catalizador (mg)	50
Rango de tamaño de partícula (mm)	0,18 – 0,42
Caudal volumétrico total (cm ³ min ⁻¹)	150
Tiempo de contacto (g h mol ⁻¹)	11,9
Relación molar H ₂ /AM de alimentación	90

hidrogenólisis de AM. La evolución temporal de la conversión de reactivo y de los rendimientos a productos permitió además la comparación de los catalizadores en términos de su estabilidad en reacción.

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) mediante el procedimiento descrito en la Sección II.3.9. El análisis del contenido de residuos carbonosos junto con las evoluciones temporales de conversión de reactivo y rendimientos en productos, permitió explicar con cierto grado de detalle los mecanismos de reacción y desactivación.

b) Estudio de la influencia del tiempo de contacto en catalizadores de Ni.

Se eligió el catalizador Ni/SiO₂ como caso de estudio para evaluar la influencia del tiempo de contacto, por ser el catalizador más activo de los soportados sobre SiO₂. Se realizaron experiencias variando el tiempo de contacto, a temperaturas de reacción bajas, con el objetivo de obtener una conversión de AM menor al 100% y poder estudiar la distribución de productos en estas condiciones. Las condiciones experimentales utilizadas se resumen en la

Tabla II.7. Los resultados obtenidos en estas experiencias pueden ser de mucha ayuda para confirmar el esquema de reacción postulado, y sentar las bases para un futuro modelado cinético.

Tabla II.7. Condiciones utilizadas en las experiencias a distinto tiempo de contacto.

Parámetro	Valor o rango
Temperatura (°C)	130
Presión (bar)	1
Masa de catalizador (mg)	15 - 200
Rango de tamaño de partícula (mm)	0,18 – 0,42
Caudal volumétrico total (cm ³ min ⁻¹)	230
Tiempo de contacto (g h mol ⁻¹)	2 - 60
Relación molar H ₂ /AM de alimentación	90

II.5. Análisis cromatográfico

Como ya se describió previamente, la composición del efluente del reactor durante las experiencias de actividad catalítica se analizó a intervalos de tiempo regulares mediante cromatografía gaseosa en línea. Se utilizó un cromatógrafo Varian CP 3380 equipado con una columna Supelco MTO 0,1% SP-1000 y un detector de ionización de llama (FID). La señal de salida del detector fue registrada y procesada por un integrador gráfico Shimadzu CR-3A. Los compuestos detectados y cuantificados en el efluente del reactor fueron: anhídrido maleico (AM), anhídrido succínico (AS), γ -butirolactona (GBL), ácido propiónico (AP), tetrahidrofurano (THF) y metano (CH₄).

II.5.1. Condiciones de análisis

En primer lugar, se realizaron experiencias para optimizar las condiciones cromatográficas de manera de lograr la mejor separación posible del reactivo y los productos de la reacción, y para identificar los picos correspondientes a cada compuesto eluido de la columna. Para ello, se inyectaron algunos reactivos puros (THF y GBL), y mezclas líquidas preparadas a partir de reactivos grado analítico, de 2, 3 o 4 componentes. De esta forma fue posible determinar las condiciones óptimas de análisis e identificar cada componente a partir de su tiempo de elución. Las condiciones de análisis se muestran en la Tabla II.8 junto con los parámetros del equipo más relevantes. En la Fig. II.13 se presenta un cromatograma típico para ilustrar la capacidad de separación de la columna. En el mismo se pueden ver los tiempos de retención de cada uno de los compuestos analizados.

Tabla II.8. Condiciones de análisis cromatográfico.

	Parámetro	Valor
Columna	Longitud (mm)	1800
	Diámetro interno (mm)	2,1
	Temperatura (°C)	120
	Caudal de N ₂ (carrier) (cm ³ min ⁻¹)	60
	Presión en cabeza (bar)	5
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 (min)	14

Figura II.13. Cromatograma ejemplo. Tiempos de retención (min): AS 10,123, AM 6,092, GBL 4,182, AP 2,772, THF 1,317, CH₄ 0,55 (no se muestra).

II.5.2. Calibración y cuantificación

El detector FID posee un factor de respuesta que es función de su geometría, de la temperatura de operación y del compuesto analizado. El mismo representa la relación entre los moles de un compuesto particular que pasan por el detector, y la señal detectada por el integrador (área del pico). El factor de respuesta de cada una de las especies involucradas (reactivo y productos) se determinó relativo al THF, por ser éste un solvente común para todos ellos. Dicho factor de respuesta se calculó a partir de la Ec. II.30, y el valor para cada uno de los compuestos se presenta en la Tabla II.9.

$$f_i^{\text{THF}} = \frac{f_i}{f_{\text{THF}}} = \frac{A_{\text{THF}} \cdot X_i}{A_i \cdot X_{\text{THF}}} \quad \text{Ec. II.30}$$

donde:

f_i^{THF} : Factor de respuesta del compuesto i relativa al THF ($\text{mol mV}^{-1} \text{min}^{-1}$).

A_{THF} Área del pico del cromatograma para el THF (mV min).

X_{THF} Fracción molar del THF en la mezcla.

A_i : Área del pico del cromatograma para el componente i (mV min).

X_i : Fracción molar del componente i en la mezcla.

Tabla II.9. Factores de respuesta del FID relativos al THF.

Compuesto	f_i^{THF}
CH ₄	1,00
THF	1,00
AP	1,30
GBL	1,24
AM	1,70
AS	1,10

Los factores de respuesta determinados para todos los compuestos permitieron calcular la fracción molar de cada una de las especies a partir de las áreas de todos los picos del cromatograma, por el método de normalización de áreas. Dicho cálculo se realizó mediante la Ec. II.31.

$$y_i = \frac{n_i}{n_T} = \frac{f_i^{\text{THF}} \cdot A_i}{\sum_j f_j^{\text{THF}} \cdot A_j} \quad \text{Ec. II.31}$$

donde:

- y_i : Fracción molar del compuesto i en el efluente del reactor.
- n_i : Número de moles del compuesto i en el efluente del reactor (mol).
- n_T : Número de moles totales en el efluente del reactor (mol).

A partir de la fracción molar de cada uno de los componentes detectados en el efluente del reactor, fue posible calcular la conversión de AM (X_{AM}) según la ecuación II.32 [35]. Cada una de estas magnitudes se calcularon a partir de las Ecs. II.32 a II.34.

$$X_{AM} = \left(1 - \frac{F_{AM}}{F_{AM}^0}\right) \cdot 100 = (1 - y_{AM}) \cdot 100 \quad \text{Ec. II.32}$$

donde:

- X_{AM} : Conversión de AM (%).
- F_{AM} : Caudal molar de AM a la salida del reactor (mol min⁻¹).

F_{AM}^0 : Caudal molar de AM a la entrada del reactor (mol min^{-1}).

y_{AM} : Fracción molar de AM en el efluente del reactor.

A su vez los rendimientos en cada producto (Y_i) se calcularon haciendo uso de la Ec. II.33 dada a continuación:

$$Y_i = \frac{F_i}{F_{AM}^0} \cdot 100 = y_i \cdot 100 \quad \text{Ec. II.33}$$

donde:

Y_i : Rendimiento molar en el producto i (%).

F_i : Caudal molar del producto i a la salida del reactor (mol min^{-1}).

y_i : Fracción molar del producto i en el efluente del reactor.

Por último, la selectividad a cada producto (S_i) se calculó como la relación entre el rendimiento molar de dicho producto y la conversión de reactivo [35], según la Ec. II.34.

$$S_i = \frac{Y_i}{X_{AM}} \cdot 100 \quad \text{Ec. II.34}$$

II.6. Bibliografía

- [1] K. P. de Jong, *Deposition Precipitation*. In *Synthesis of Solid Catalysts*, K. P. de Jong (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, p. 111, 2009.
- [2] J. W. Geus, A. J. van Dillen, *Preparation of supported catalysts by deposition-precipitation*. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.), VCH, Weinheim, Vol. 1, p.428, 2008.
- [3] R. L. Augustine, *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*, Marcel Dekker, 1996.
- [4] B.J. Haber, J.H. Block and B. Delmon, *Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization*, Pure & Appl. Chem. 67 (1995) 1257-1306.
- [5] T.E. Holt, A.D. Logan, S. Chakraborti, A.K. Datye, *The effect of catalyst preparation conditions on the morphology of MgO catalyst supports*, Appl. Catal. 34 (1987) 199-213.
- [6] J.F. Le Page, *Applied Heterogeneous Catalysis*, Ed. Technip. (1979).
- [7] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, 5^{ta} Ed. McGraw - Hill (2001).
- [8] S.J. Gergg, K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press N.Y. (1982).
- [9] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Porosity and Density*, Kluwer Academic Publishers (2004).
- [10] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-ray diffraction crystallography: Introduction, examples and solved problems*, Springer-Verlag, Berlin (2011).
- [11] C. Suryanarayana, M. Grant Norton, *X-ray diffraction: A practical approach*, Springer Science+business media, N.Y. (1998).
- [12] C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Ed.CSIC Madrid (2002).
- [13] Powder Diffraction File, Fink Method JCPDS Pennsylvania-USA (1978).

-
- [14] N. Hurst, S. Gentry, A. Jones and B. McNicol, *Temperature Programmed Reduction*, Catal. Rev. 24 (1982) 233-309.
- [15] 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.
- [16] B. Nohair, C. Especel, G. Lafaye, P. Merécot, L.C. Hoang, J. Barbier, *Palladium supported catalysts for the selective hydrogenation of sunflower oil*, J. Mol. Catal. A 299 (1-2) (2005) 117-126.
- [17] M. Eberhardt, E.V. Benvenuti, C.C. Moro, G.M. Tonetto, D.E. Damiani, *NO decomposition on PdMo/ γ -Al₂O₃ catalysts*, J. Mol. Catal. A 201 (2003) 247-261.
- [18] M.A. Dandekar, M.A. Vannice, *Determination of the dispersion and surface oxidation states of supported Cu catalysts*, J. Catal. 178 (1998) 621-639.
- [19] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, K. Yuma, Y. Obata, *Distinction between Surface and Bulk Oxidation of Cu through N₂O Decomposition*, J. Catal. 196 (2000) 195-199.
- [20] J.W. Evans, M. Wainwright, A. Bridgewater, D.J. Young, *On the determination of copper surface area by reaction with nitrous oxide*, Appl. Catal. 7 (1983) 75.
- [21] M. Montes, Ch. Penneman de Bosscheyde, B.K. Hodnett, F. Delannay, P. Grange, B. Delmon; *Influence of metal-support interactions on the dispersion, distribution, reducibility and catalytic activity of Ni/SiO₂ catalysts*, Appl. Catal. 12 (1984) 309-330.
- [22] S. Guo, C. Chou, C. Wu, Y. Ye, S. Tsai, W. Lin, M. Lin, *Self-Limiting Size Distribution of Supported Cobalt Nanoclusters at Room Temperature*, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 1855036-1 – 185506-4.
- [23] C. Kiener, M. Kurtz, H. Wilmenr, C. Hoffmann, H. Schmidt, J. Grunwaldt, M. Mühler, F. Schuth, *High-throughput screening under demanding conditions: Cu/ZnO catalysts in high pressure methanol synthesis as an example*, J. Catal. 216 (2003) 110-119.
- [24] R. Kelley, D. Goodman, *Catalytic methanation over single crystal nickel and ruthenium: Reaction kinetics on different crystal planes and the correlation of surface carbide concentration with reaction rate*, Surf. Sci. Lett. 123 (1982) 743-749.
- [25] S. A. Regenhardt, A. F. Trasarti, C. I. Meyer, T. F. Garetto, A. J. Marchi, *Selective gas-phase conversion of maleic anhydride to propionic acid on Pt-based catalysts*, Catal. Commun. 35 (2013) 59-63.
-

-
- [26] J. Zhang, H. Xu, W. Li, *Kinetic study of NH₃ decomposition over Ni nanoparticles: The role of La promoter, structure sensitivity and compensation effect*, Appl. Catal. A 296 (2005) 257-267.
- [27] A.S.Chellappa, C.M.Fischer, W.J. Thomson, *Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/Al₂O₃ for PEM fuel cell applications*, Appl. Catal. A 227 (2002) 231-240.
- [28] L. Gucci, Z. Pászti, G. Petö, *Metal Nanoclusters: Electronic aspects and physico-chemical characterization*, in *Metal Nanoclusters in catalysis and materials science. The issue of size control*, B. Corain, G. Schmid, N. Toshima (Eds.), Elsevier B.V., Amsterdam (2008) 77.
- [29] S. C. Fung, *Application of XPS to the determination of the size of supported particles in a catalyst – Model development and its application to describe the sintering behavior of a silica-supported Pt film*, J. Catal. 58 (1979) 454-469.
- [30] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, L. H. Gale, *Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis*, Surf. Interf. Anal. 3 (1981) 211-225.
- [31] P. L. Gai, E. D. Boyes, *Electron microscopy in heterogeneous catalysis*, IoP Publishing (2003).
- [32] S. C. Fung, C. A. Querini, *A highly sensitive detection method for temperature programmed oxidation of coke deposits: Methanation of CO₂ in the presence of O₂*, J. Catal. 138 (1992) 240-248.
- [33] C. Perego, S. Peratello, *Experimental methods in catalytic kinetics*, Catal. Today 52 (1999) 133-145.
- [34] C. I. Meyer, *Síntesis de γ butirolactona por hidrogenación selectiva de anhídrido maleico mediante catalizadores metálicos soportados*, Tesis Doctoral, UNL (2009).
- [35] J.J. Carberry, *Chemical and catalytic reaction engineering*, McGraw-Hill (1976).

CAPÍTULO III

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN
DE MUESTRAS MONOMETÁLICAS

CAPÍTULO III

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS MONOMETÁLICAS

Contenidos

III.1. Introducción	III-3
III.2. Preparación y caracterización de los precursores hidratados	III-4
III.2.1. Preparación de los precursores hidratados	III-4
III.2.2. Caracterización de los precursores hidratados	III-6
III.3. Caracterización de los precursores calcinados	III-8
III.3.1. Contenido metálico y propiedades texturales.....	III-9
III.3.2. Difracción de rayos X	III-11
III.3.3. Reducción a temperatura programada.....	III-13
III.4. Caracterización de las muestras reducidas	III-19
III.4.1. Selección de las condiciones de reducción	III-19
III.4.2. Difracción de rayos X	III-22
III.4.3. Capacidad de quimisorción de H ₂ y dispersión metálica	III-25
III.5. Caracterización complementaria de las muestras de Ni	III-30
III.5.1. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.....	III-30
III.5.2. Microscopía electrónica de transmisión.....	III-35
III.5.3. Desorción-descomposición de NH ₃ a temperatura programada	III-42
III.6. Modelo de Precipitación-Deposición	III-48
III.6.1. Consideraciones previas: especies en solución	III-48
III.6.2. Planteo del modelo para las muestras de Ni.....	III-52
III.6.2.1. Nivel 1: Formación del hidroxisilicato superficial.....	III-52
III.6.2.2. Nivel 2: Crecimiento del hidroxisilicato en láminas	III-54
III.6.2.3. Nivel 2': Formación de hidroxicarbonatos e hidróxido de Ni superficiales....	III-55
III.6.3. Discusión	III-56
III.7. Conclusiones	III-60
III.8. Bibliografía	III-63

III.1. Introducción

En este capítulo, se describen y discuten la preparación y los resultados de caracterización fisicoquímica de las muestras monometálicas de Cu, Co y Ni preparadas por precipitación-deposición a pH constante sobre SiO_2 , y de Ni preparada por precipitación-deposición sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El objetivo que se persigue al preparar las muestras monometálicas sobre SiO_2 es obtener catalizadores que difieran solamente en el metal depositado, para posteriormente comparar el desempeño catalítico de estos con la menor influencia posible del soporte. De todos modos, a diferencia del método de impregnación a humedad incipiente, el método de precipitación-deposición puede derivar en la reacción de los iones metálicos depositados con la superficie del soporte, formándose de esta manera compuestos superficiales que dependerán de la naturaleza del soporte, del metal depositado y de las condiciones utilizadas [1]. En consecuencia, al emplear este método de preparación, puede generarse una interacción metal-soporte más o menos importante según el caso. Para determinar la naturaleza de dicha interacción en cada caso, se caracterizan las muestras obtenidas en cada una de las etapas de preparación: precursor hidratado, precursor calcinado y muestra activada por reducción.

Además, siempre empleando el método de precipitación-deposición, se preparó y caracterizó, siguiendo la misma secuencia, una muestra $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, con el objetivo de estudiar la influencia del soporte sobre las propiedades fisicoquímicas en cada etapa de la preparación de las muestras basadas en Ni, para posteriormente relacionarlas con su desempeño catalítico.

Por lo tanto, el objetivo final de este capítulo es conocer con el mayor grado de detalle posible las características de las muestras obtenidas en cada una de las etapas de la

preparación. En cada etapa, además, se comparan los resultados con la información disponible para muestras del mismo metal, carga metálica similar y el mismo soporte, pero preparadas por impregnación a humedad incipiente [2]. El objetivo es corroborar si se obtienen materiales significativamente diferentes al variar el método de preparación y, en el caso de confirmarse, determinar cuáles son las diferencias más importantes. Finalmente, a partir de los resultados obtenidos y de información bibliográfica disponible, se propone un mecanismo para la formación de los compuestos superficiales durante la precipitación-deposición a pH constante.

III.2. Preparación y caracterización de los precursores hidratados

Los precursores hidratados de Cu, Co y Ni se prepararon por el método de precipitación-deposición (PD) a pH constante sobre SiO₂ (S) o SiO₂-Al₂O₃ (SA), según la técnica descrita en el Cap. II (Sección II.2). A continuación se describen las condiciones específicas en la preparación de las muestras que se presentan en este capítulo.

III.2.1. Preparación de los precursores hidratados

A una suspensión de 10 g de soporte calcinado, vigorosamente agitada, se añadió de forma continua, gota a gota, una solución de K₂CO₃ de concentración 0,5 M (solución precipitante) con un pH aproximado de 12. De manera simultánea, se añadió, también gota a gota, una solución de M(NO₃)₂ de concentración aproximada 0,35 M y pH ácido, donde M = Cu, Co o Ni, de forma de controlar el pH de la suspensión en un valor cercano a 7,2. Es importante destacar que, para todas las muestras, el tiempo de precipitación aproximado fue de 2 h. Luego de la precipitación, la suspensión fue filtrada, lavada con agua desionizada y secada en

estufa a $T \leq 90$ °C. Las condiciones de preparación de los precursores se resumen en la Tabla III.1, donde también se introduce la nomenclatura a utilizar en el resto de este trabajo.

En los tres casos, el filtrado resultó transparente e incoloro, indicando a priori una precipitación-deposición completa de los iones Cu^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} en solución, lo que se verificó mediante análisis por AA de cada solución separada por filtración. El sólido seco presentó una apariencia similar a la del soporte, difiriendo solamente en el color, distintivo según el metal depositado. En la Fig. III.1 se observan fotografías de los sólidos obtenidos luego del secado en estufa.

Tal como se describió en el Cap. I (Sección I.4.1), el punto isoeléctrico de la SiO_2 amorfa se encuentra a un pH entre 1 y 3 [3], por lo que al conducir la precipitación a un pH cercano a 7, la superficie de la misma se encuentra cargada negativamente. Esta carga superficial permite la interacción con los iones metálicos en solución cargados positivamente, los que se agregan lentamente de manera de tener una baja concentración de éstos en el seno de la solución. Con este procedimiento, se satisfacen las condiciones fundamentales para que la nucleación y/o el crecimiento del precipitado se produzca sobre la superficie del soporte y no fuera de él, tal como se discutió anteriormente (ver Cap. I, Sección I.4.1).

Tabla III.1. Condiciones de preparación de las muestras monometálicas.

Precursor	Solución ácida	Solución básica	pH	Temperatura (°C)
Cu/S	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - 0,35 M			
Co/S	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - 0,37 M	K_2CO_3 - 0,5 M	7 – 7,4	64 – 66
Ni/S	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - 0,38 M			
Ni/SA	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - 0,38 M			

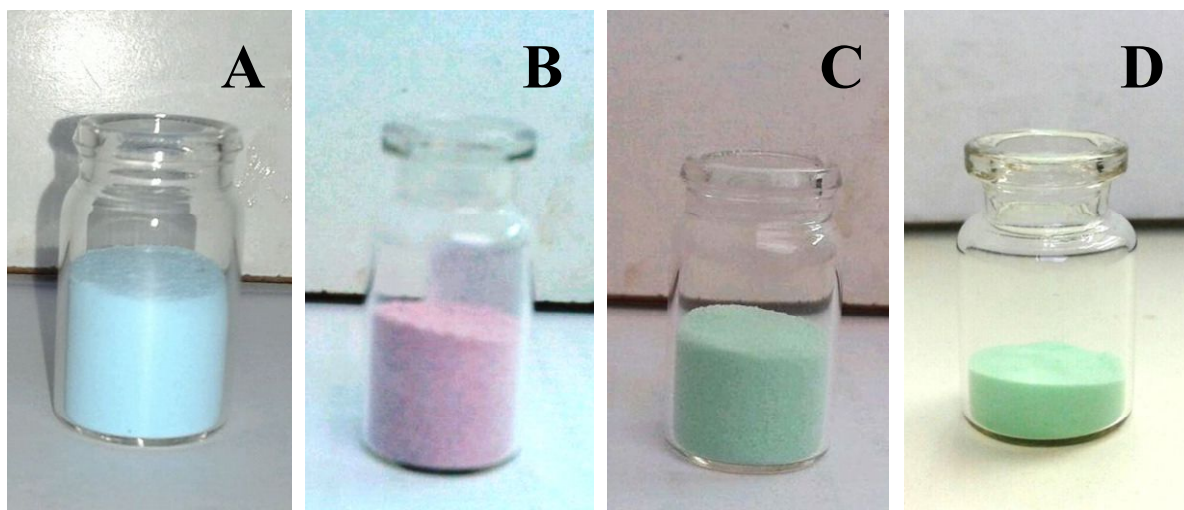


Figura III.1. Precursores hidratados obtenidos luego del secado en estufa. (A) Cu/S, (B) Co/S, (C) Ni/S, (D) Ni/SA.

III.2.2. Caracterización de los precursores hidratados

Los soportes calcinados y los precursores hidratados se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), según fue descrito en el Cap. II (Sección II.3.3). Los difractogramas correspondientes se muestran en la Fig. III.2. Para los soportes calcinados (Fig. III.2 a y f) solamente se observó un halo amorfo, con un pico ancho entre $2\theta = 15^\circ$ y 35° , aproximadamente. El halo amorfo del soporte también está presente en los difractogramas de todos los precursores hidratados (Fig. III.2 b-e).

En ambos precursores de Ni (Fig. III.2-d y e) se observaron dos señales anchas y poco intensas a $2\theta = 34,3^\circ$ y $60,1^\circ$, que pueden atribuirse a la formación de un filosilicato superficial de Ni 1:1 pobremente cristalizado (pecoraíta: $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, PDF-2-22-0754). Este compuesto ya ha sido observado por otros autores al preparar Ni/SiO₂ y Ni/SiO₂-Al₂O₃ por el método de precipitación-deposición [4-7], y su formación se debería a la reacción de los iones Ni²⁺ con la superficie del soporte [8]. La menor intensidad de las señales para Ni/SA podría indicar una cristalización aún más pobre de la fase hidroxisilicato [8], inducida por la mayor superficie específica del soporte o la presencia de Al en la estructura del óxido mixto.

El precursor de Co/S (Fig. III.2-c) también presentó dos señales anchas y poco intensas a $2\theta = 33,4^\circ$ y $59,2^\circ$, atribuibles a la formación de un hidroxisilicato superficial de Co ($\text{Co}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, PDF-2-21-0872) [9]. Por otro lado, el precursor de Cu/S (Fig. III.2-b) no presentó ninguna señal asignable a una fase cristalina, por lo que se infiere que se forma una fase superficial amorfa o con dominios cristalinos muy pequeños que se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica (4 nm) [10]. En este caso, el color azulado de la muestra podría deberse a la formación de una fase tipo silicato o hidroxisilicato de Cu (Crisocola: $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, PDF-2-27-0188, Plancheita: $\text{Cu}_8(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) o a un carbonato o hidroxicarbonato de Cu (Azurita: $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, PDF-2-11-0682). A partir de experiencias de precipitación en las mismas condiciones y en ausencia de soporte, se obtuvo como precipitado malaquita (hidroxicarbonato de Cu de color verde). Por lo tanto, se infiere que el Cu, al igual que el Ni y el Co, estaría reaccionando con el soporte para producir algún tipo de hidroxisilicato superficial, y no precipitando en forma de hidroxicarbonato.

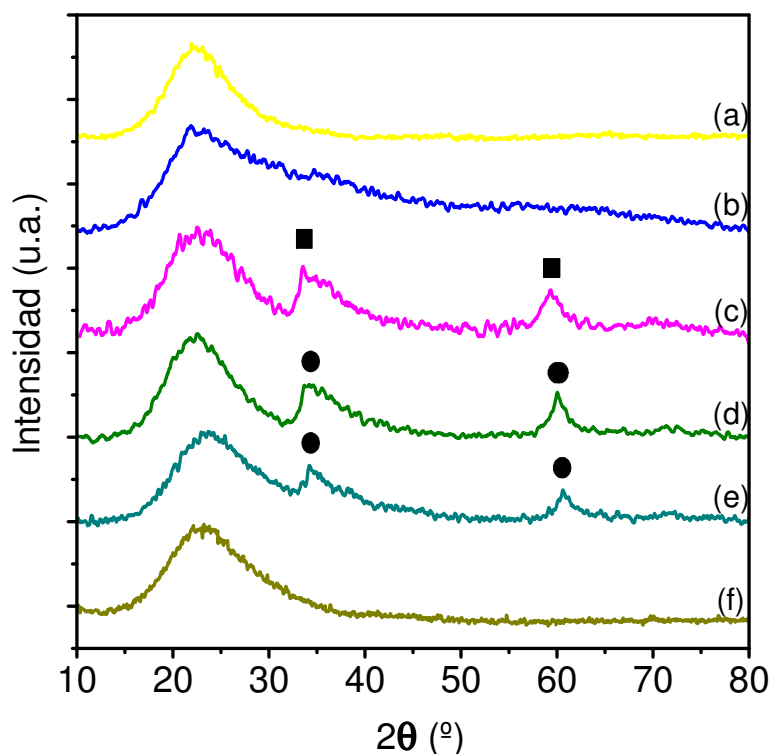


Figura III.2. Diffractogramas de rayos X de los precursores hidratados. (a) SiO_2 calcinada, (b) Cu/S, (c) Co/S, (d) Ni/S, (e) Ni/SA, (f) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada. ■ $\text{Co}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (PDF-2-21-0872), ● $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (PDF-2-22-0754).

En ninguno de los difractogramas correspondientes a los precursores hidratados de Cu, Co o Ni se detectaron picos asignables a especies tipo carbonatos o hidroxicarbonatos de dichos metales. La ausencia de picos de difracción asignables a estas fases, permite inferir que no hubo precipitación de los iones metálicos en forma de carbonatos o hidroxicarbonatos en el seno de la solución, es decir, fuera de la superficie del soporte. Esta suposición se encuentra respaldada por el hecho de que normalmente, en condiciones similares a las usadas en esta tesis, la precipitación de iones Cu^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} en el seno de la solución, conduce a la formación de carbonatos básicos o hidroxicarbonatos con una estructura más o menos ordenada y tamaños de cristalitos detectables por DRX [11], tal como se verificó experimentalmente para el caso de Cu^{2+} .

En definitiva, a partir de los resultados mostrados hasta el momento, puede asegurarse que por precipitación-deposición de los nitratos de Cu, Co o Ni a pH constante y en las condiciones utilizadas, se obtienen especies tipo hidroxisilicatos del metal correspondiente. Estos hidroxisilicatos se encuentran altamente dispersos sobre la superficie del soporte utilizado, cumpliendo con una condición necesaria (aunque no suficiente) para la obtención de una fase metálica altamente dispersa en el catalizador final.

III.3. Caracterización de los precursores calcinados

Para obtener los precursores calcinados, los precursores hidratados fueron calcinados en flujo de aire de $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ durante 4 horas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, con una rampa de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (Cap. II, Sección II.2.5). En la Fig. III.3 se muestran fotografías de los precursores calcinados obtenidos luego de la calcinación en aire.

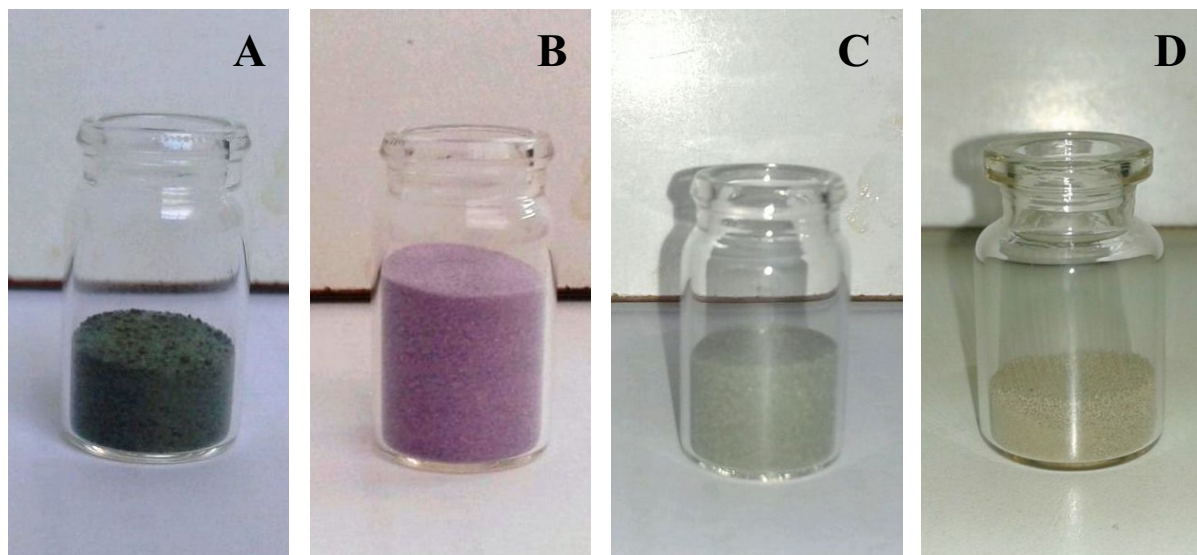


Figura III.3. Precursores calcinados obtenidos luego de la calcinación en aire a 500 °C. (A) Cu/S, (B) Co/S, (C) Ni/S, (D) Ni/SA.

Puede verse que las muestras sufren un cambio de color, que es más notorio para la muestra de Cu que para las otras tres. La muestra Co/S pasa de un rosa pálido a un rosa más oscuro, mientras que ambas muestras de Ni pasan de verde claro a verde oscuro. Cu/S en cambio, pasa de un celeste claro a un verde oscuro, indicando un cambio en el entorno de coordinación de los iones Cu^{2+} . El orden de importancia aparente del cambio de color es Cu/S > Ni/SA > Ni/S > Co/S. Suponiendo que el cambio de color se debe a la descomposición térmica de los hidroxisilicatos formados con cada catión metálico durante la calcinación, el patrón anterior estaría indicando un orden de menor a mayor estabilidad de los mismos.

III.3.1. Contenido metálico y propiedades texturales

Los precursores calcinados fueron analizados por espectrometría de absorción atómica (A.A.), para determinar el contenido del metal precipitado en cada muestra, y sus propiedades texturales (superficie específica, volumen total de poros y diámetro medio de poro) fueron determinadas por fisisorción de N_2 a -196 °C. Los resultados obtenidos con ambas técnicas se presentan en la Tabla III.2, junto con las propiedades texturales de los soportes.

Tabla III.2. Contenido metálico y propiedades texturales de los soportes y precursores calcinados

Precursor calcinado	[M]^a (% p/p)	S_g^b (m² g⁻¹)	V_p^c (cm³ g⁻¹)	d_p^d (nm)
SiO ₂	-	296	1,06	14,3
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-	467	0,67	5,5
Cu/S	11,1	262	0,83	12,7
Co/S	8,5	264	0,98	14,8
Ni/S	9,2	257	0,88	13,7
Ni/SA	9,4	404	0,55	5,4

^a Contenido de metal determinado por espectrometría de absorción atómica.

^b Superficie específica determinada por fisisorción de N₂ a -196 °C aplicando el modelo BET.

^c Volumen total de poros determinado por fisisorción de N₂ a -196 °C aplicando el modelo BJH.

^d Diámetro medio de poro calculado a partir de S_g y V_p.

La carga metálica en los cuatro precursores estuvo entre un 8,5 % y un 11 % en peso, valores correspondientes a las muestras Co/S y Cu/S respectivamente. Las propiedades texturales de los soportes sólidos sufrieron algunas variaciones luego de las etapas de precipitación-deposición y calcinación. En el caso de los precursores preparados sobre SiO₂, la superficie específica sufrió una caída de entre un 10 y un 13 % respecto al soporte. La caída del volumen de poros estuvo en cambio entre un 7 y un 20 %, siendo más importante cuanto mayor es la carga metálica. La disminución en el diámetro medio de poro sigue la tendencia de la disminución del volumen de poros; una posible explicación de este fenómeno es que las especies formadas durante la preparación y posterior calcinación de los precursores bloquean selectivamente y en forma parcial los poros de mayor tamaño, reduciendo su diámetro. De todos modos, entre los tres precursores las variaciones de S_g, V_p y d_p no son significativas, por lo que pueden considerarse con textura similar.

También se observa una disminución en S_g y V_p para la muestra Ni/SA respecto del soporte SiO₂-Al₂O₃, mientras que d_p no cambia. Esto podría ser explicado suponiendo que, en este caso, se produce un bloqueo de poros no selectivo durante el proceso de precipitación-

deposición. De todos modos, la disminución en S_g y V_p estuvo alrededor de solamente un 15% respecto de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada.

III.3.2. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de los precursores calcinados se muestran en la Fig. III.4. En general no presentan una diferencia sustancial con los de los precursores hidratados. El difractograma de la muestra Cu/S calcinada (Fig. III.4-a) no presenta ninguna señal atribuible a un compuesto cristalino. De todos modos, el cambio de color de azulado a verde oscuro de la muestra durante la calcinación indica que es altamente probable que el hidroxisilicato se haya descompuesto formando una fase de CuO altamente dispersa sobre el soporte, con un tamaño de partícula inferior al detectable por DRX. La descomposición de especies hidroxisilicatos de Cu(II) a CuO en atmósfera de aire a 450 °C fue observada previamente por otros autores [12].

En los difractogramas de las muestras Co/S y Ni/S (Fig. III.4 b-c) se observaron picos en las mismas posiciones y de características similares que en el caso de los precursores hidratados, aunque a simple vista parecen poseer menor intensidad. En el caso de la muestra Ni/SA (Fig. III.4-d), las señales correspondientes al filosilicato de Ni no parecen disminuir al calcinar el precursor, pero se observa la aparición de un pico ancho y poco intenso a $2\theta = 43,5^\circ$, coincidente con la señal más intensa del NiO (PDF-2-44-1159).

Para verificar el análisis cualitativo anterior, se determinó la intensidad por integración numérica de cada una de las reflexiones observadas, tanto para los precursores hidratados como para los calcinados de las muestras de Co y Ni; los resultados se muestran en la Tabla III.3.

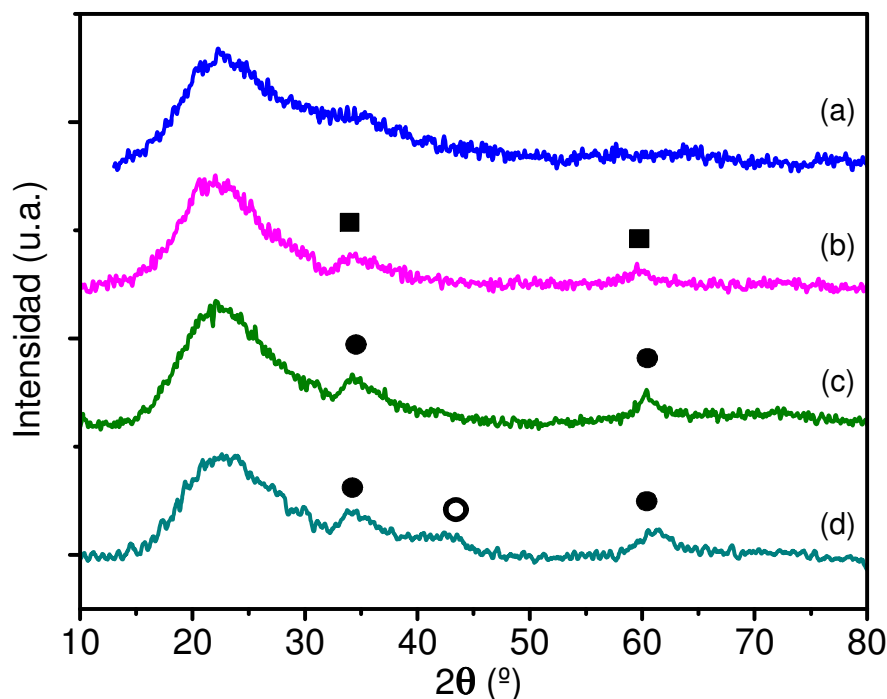


Figura III.4. Difractogramas de rayos X de los precursores calcinados. (a) Cu/S-PD, (b) Co/S-PD, (c) Ni/S-PD, (d) Ni/SA-PD. ● $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (PDF-2-22-0754), ■ $\text{Co}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (PDF-2-21-0872), ○ NiO (PDF-2-44-1159).

Tabla III.3. Intensidades de los picos de difracción de los precursores hidratados y calcinados.

Muestra	Fase detectada	ΣI^a (μV°)	
		Precursor hidratado	Precursor calcinado
Co/S	$\text{Co}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	9785	4243
Ni/S	$\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	9753	3631
Ni/SA	$\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	5515	4652
	NiO	n. d.	1643

^a Suma de las intensidades integradas de todos los picos detectados en el difractograma.

Se confirma entonces que la calcinación en aire a 500 °C de los precursores hidratados disminuye la cristalinidad de la fase de hidroxisilicatos en las muestras de Ni y Co soportadas sobre SiO_2 , a un valor menor a la mitad. Para la muestra Ni/SA, la disminución de la cristalinidad fue menos marcada, pero se observa la aparición de una fase de NiO. Una posible explicación sería la descomposición parcial de los hidroxisilicatos de Ni(II) o Co(II) a los óxidos correspondientes. En el caso de Co/S y Ni/S, esta fase tendría un tamaño de

cristalito muy pequeño, por debajo del límite de detección de la técnica, y una baja concentración superficial. En el caso de Ni/SA, se estaría descomponiendo la fracción no detectable por DRX de la fase hidroxisilicato de Ni. Otra posibilidad sería considerar que junto con la fase hidroxisilicato, precipita en baja proporción un compuesto tipo hidróxido o hidroxicarbonato de Co o Ni, no detectable por DRX debido a su baja concentración y/o tamaño de cristalito. Estos compuestos serían los que se descomponen durante la calcinación, generando la fase de óxido metálico. En este caso, la calcinación disminuiría la cristalinidad de los hidroxisilicatos pero sin provocar su descomposición.

Para comparar los precursores obtenidos por precipitación-deposición con los obtenidos por impregnación a humedad incipiente (muestras y datos obtenidos por Meyer en un trabajo previo [2]), se reportan en la Tabla III.4 las fases policristalinas detectadas en los precursores calcinados, y los tamaños de cristalito calculados mediante la ecuación de Scherrer [13] para ambos grupos de muestras. Los precursores preparados por impregnación a humedad incipiente se denotan con -I al final. En primer lugar, se observa que las fases policristalinas detectadas por DRX son distintas para ambos métodos de preparación. Cuando se preparan las muestras por PD, se observa principalmente la presencia de fases tipo hidroxisilicatos, poco cristalinos o de tamaño de cristalito muy pequeño, mientras que cuando se preparan por impregnación, la fase detectada por DRX luego de la calcinación es exclusivamente el óxido del metal correspondiente, y con tamaño de cristalito mucho mayor. De todos modos, como se comentó previamente, la no detección de una fase de óxido metálico en las muestras preparadas por PD sobre SiO₂, no permite asumir su ausencia.

III.3.3. Reducción a temperatura programada

Los precursores calcinados fueron analizados por reducción a temperatura programada (RTP), empleando las condiciones detalladas en el Cap. II (Sección II.3.4). Los perfiles de

Tabla III.4. Tamaño de cristal de los precursores calcinados obtenidos por PD comparados con los obtenidos por impregnación a humedad incipiente [2].

Muestra	Fase detectada	$\langle L \rangle^b$ (nm)	Índices de Miller (h k l)
Cu/S	-	< 4	-
Cu/S-I ^a	CuO (Tenorita)	17,2	111
Co/S	Co ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	5,5	034
Co/S-I ^a	Co ₃ O ₄	11,1	311
Ni/S	Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	6,8	-208
Ni/S-I ^a	NiO	10,4	012
Ni/SA	Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	~4	-208
	NiO	< 4	012
Ni/SA-I ^a	NiO	10,1	012

^a Datos de [2].

^b Tamaño medio del dominio cristalino en dirección perpendicular a la familia de planos considerada, estimada con la ecuación de Scherrer.

RTP para los cuatro precursores calcinados preparados por PD se presentan en la Fig. III.5. Para todas las muestras se cuantificó el consumo de H₂ según la metodología descrita en la Sección II.3.4, corroborando que durante la experiencia de RTP se redujo la totalidad del metal presente. Además, en la Tabla III.5 se comparan las temperaturas de inicio, máximo y final de los perfiles de RTP de las muestras preparadas por PD y por impregnación [2].

El perfil correspondiente al precursor calcinado Cu/S (Fig. III.5-a) dio como resultado un pico de reducción entre 250 y 330 °C con un máximo a 295 °C y un hombro incipiente a 310 °C. Este tipo de perfiles se han asignado previamente a la reducción una fase de CuO con estructura tipo tenorita, proveniente de la descomposición térmica de hidroxisilicatos de Cu con estructura tipo crisocola [14] y/o CuO con un rango amplio de tamaño de partícula [15]. Por otro lado, Cu/S-I se reduce a una temperatura aproximadamente 45 °C por encima de la muestra preparada por PD, lo que está en acuerdo con resultados previos, en los que se

observó que las muestras con mayor interacción CuO-soporte son más fácilmente reducibles [16]. Previamente se ha demostrado que la fase de CuO formada luego de la calcinación en muestras de Cu/SiO₂ preparadas por PD se reduce a menor temperatura que la fase hidroxisilicato original [12]. Del análisis de los resultados expuestos hasta el momento, se desprende que la fase de Cu²⁺ en el precursor calcinado de la muestra PD es CuO altamente disperso, proveniente de la descomposición térmica de la fase hidroxisilicato formada durante la precipitación-deposición.

El perfil correspondiente a la muestra Co/S (Fig. III.5.b) muestra un pico de reducción ancho, que comienza a los 650 °C y presenta un máximo de consumo de H₂ a 770 °C y un hombro a los 820 °C. Es importante notar que, aún a la máxima temperatura alcanzada en el experimento (900 °C), la señal aún no recuperó el valor de la línea de base. Este perfil de reducción es característico de especies hidroxisilicatos de Co con estructura tipo estevensita

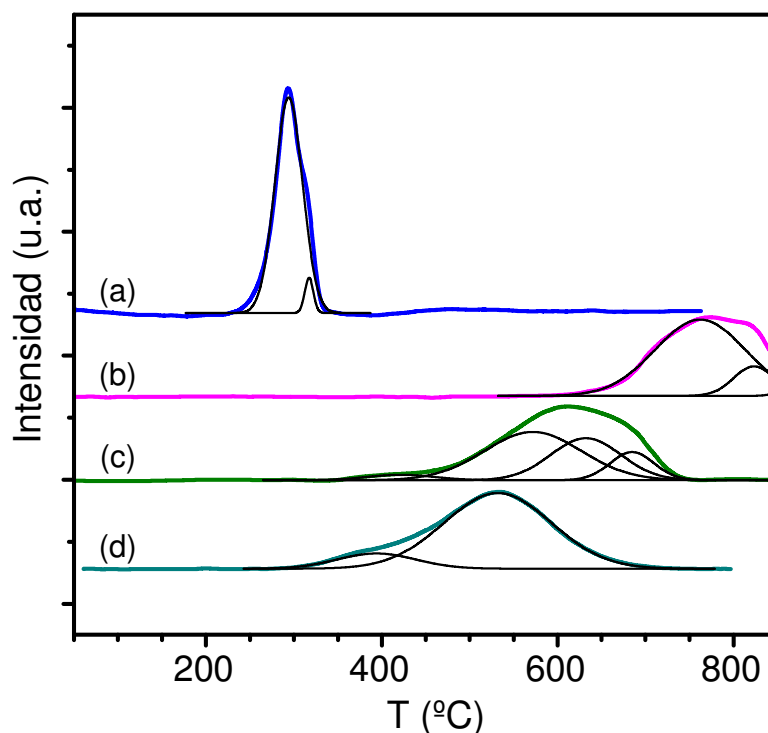


Figura III.5. Perfiles de reducción a temperatura programada de los precursores calcinados. (a) Cu/S, (b) Co/S, (c) Ni/S, (d) Ni/SA.

Tabla III.5. Temperaturas de reducción de las muestras PD comparadas con las muestras I [2].

Muestra	T_0^b (°C)	T_{max}^c (°C)	T_f^d (°C)
Cu/S	230	295	340
Cu/S-I *	270	340	400
Co/S	650	770	n.d.
Co/S-I ^a	250	300-350	450
Ni/S	350	610	750
Ni/S-I ^a	320	400	550
Ni/SA	300	535	720
Ni/SA-I ^a	230	380-520	600

n.d.: No determinado.

* Realizado con la muestra utilizada en [2].

^a Datos de [2].

^b Temperatura de inicio del pico de consumo de H₂.

^c Temperatura de máxima velocidad de consumo de H₂.

^d Temperatura del final del pico de consumo de H₂.

[9,17]. El perfil de RTP obtenido para Co/S-I es marcadamente diferente [2]. En primer lugar, las temperaturas de inicio, máximo y final de los picos de reducción se encuentran a temperaturas unos 350–400 °C mayores en el perfil de Co/S que en el de Co/S-I (Tabla III.5). El perfil de esta última muestra presenta dos picos superpuestos, pero claramente definidos, con máximos a 300 °C y 350 °C, asignables a la reducción de una fase tipo Co₃O₄ con estructura tipo espinela [2,18]. El primero de los picos corresponde a la reducción de Co₃O₄ a CoO, y el segundo a la reducción de CoO a Co⁰, siendo el área del primer pico de aproximadamente 1/3 del área del segundo. En el caso de la muestra Co/S, no es posible distinguir picos a T < 500°C en el perfil de RTP, confirmando la ausencia de especies CoO o Co₃O₄ y la formación de una única fase tipo hidroxisilicato de Co²⁺ muy estable, que no se oxida a Co³⁺ durante la calcinación. Esto está en acuerdo con las fases policristalinas detectadas por DRX para ambas muestras, y se puede considerar otra evidencia de que: a) no

hubo precipitación de especies hidroxicarbonato o hidróxido de Co^{2+} en el seno de la solución [19,20] ni sobre el soporte, y b) la fase hidroxisilicato de Co formada durante la precipitación/deposición es muy estable y no se descompone durante la calcinación.

El perfil de RTP de la muestra Ni/S (Fig. III.5-c) presenta una señal de consumo de H_2 muy ancha, que comienza a los 350 °C, con un máximo a los 610 °C y un hombro aproximadamente a los 670 °C. Además presenta un pico de baja intensidad alrededor de los 450 °C. El pico principal, con un máximo a 610 °C, corresponde a la reducción de los filossilicatos de Ni detectados por DRX. El pico a 450 °C es característico de la reducción de partículas de NiO con baja interacción con el soporte [21-23]. Esta fase de NiO no fue detectada por DRX, probablemente debido a su baja concentración y/o su tamaño de partícula muy pequeño. Como ya fue propuesto anteriormente, su presencia en la superficie de la muestra puede deberse a la descomposición parcial del hidroxisilicato de Ni a causa de la calcinación en aire a 500 °C, o de una fase de hidroxicarbonato o hidróxido de Ni depositada sobre el soporte en bajas concentraciones y con tamaño de cristalito menor al detectable por DRX. La muestra Ni/S-I presenta un único pico de reducción 200 °C por debajo de la muestra Ni/S (Tabla III.5), asignable a la reducción de una fase de NiO con baja interacción con el soporte, en acuerdo con las fases policristalinas detectadas por DRX para ambas muestras.

La muestra Ni/SA presentó también un pico ancho de consumo de H_2 (Fig. III.5-d), comenzando aproximadamente a los 300 °C, con un máximo a los 535 °C, y un pico pequeño alrededor de los 400 °C. El pico más pequeño es asignable a la reducción de partículas de NiO con baja interacción con el soporte. El pico principal puede ser asignado a la reducción de la fase filossilicato de Ni detectada por DRX [4]. La menor temperatura de reducción respecto a Ni/S indica que la fase filossilicato de Ni formada sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es menos estable que cuando el soporte es SiO_2 (ver Tabla III.4), probablemente debido a la formación de una estructura más desordenada. Esto último estaría indicando una menor interacción Ni^{2+} -

soporte, lo que está en acuerdo con la menor formación de NiO en Ni/S que en Ni/SA, tal como se determinó por DRX y RTP (Figs. III.2, III.4 y III.5). Las diferencias entre los precursores preparados por PD y por impregnación, son menos marcadas cuando el soporte es SiO₂-Al₂O₃ que cuando es SiO₂: si bien el máximo del pico principal está desplazado 155 °C a mayor temperatura para la muestra Ni/SA respecto a Ni/SA-I, ésta última presenta un segundo pico de reducción con un máximo a 520 °C, solamente 15 °C por debajo del máximo de Ni/SA. En este caso, la preparación por impregnación a humedad incipiente produciría la formación de especies tipo hidroxisilicato por interacción de los iones Ni²⁺ con el soporte, en menor cantidad y menos estables que cuando se prepara por PD. Es probable también que se forme aluminato de Ni superficial [24], que se reduce aproximadamente a esa temperatura [4], a diferencia de la espinela de aluminato de Ni que presenta temperaturas de reducción del orden de los 800 °C [25].

En definitiva, la comparación de los perfiles de RTP de las muestras preparadas por impregnación a humedad incipiente con los de las muestras preparadas por precipitación-deposición, están en acuerdo con lo observado al comparar los difractogramas de rayos X correspondientes. La preparación por PD produce especies tipo hidroxisilicato del metal por reacción del ión metálico con el soporte durante la preparación, con tamaño de cristalito pequeño (altamente dispersas) y más difíciles de reducir que las especies superficiales formadas en las muestras preparadas por impregnación. La alta interacción metal-soporte conduce a la formación de hidroxisilicatos que prácticamente no se descomponen durante la calcinación en aire a 500 °C, como en el caso de Ni/S y Co/S, o que el óxido formado no se aglomere y permanezca en la forma de una fase altamente dispersa, como en el caso de Cu/S. En cambio, la preparación por impregnación a humedad incipiente produce en todos los casos, luego de la calcinación, una fase soportada de óxido metálico con tamaño de cristalito grande.

Por último, para ambos precursores calcinados de Ni preparados por PD, los picos de reducción a $T \leq 450$ °C presentan una intensidad muy baja. Esto indica que, de haber precipitación de alguna fase de Ni^{2+} fuera del soporte durante la preparación, ésta es prácticamente despreciable [5].

III.4. Caracterización de las muestras reducidas

Es sabido que la fase activa para las reacciones de hidrogenación/hidrogenólisis es la fase metálica de Cu, Co o Ni. Por lo tanto, en este apartado se describen el procedimiento y las condiciones de reducción de las muestras, y los resultados obtenidos en la caracterización de las mismas por DRX y quimisorción de H_2 .

Para realizar las caracterizaciones de las muestras reducidas en equipos en los que no se cuenta con la posibilidad de realizar un procedimiento de reducción *in situ*, los precursores calcinados fueron reducidos *ex situ*, y luego las muestras reducidas fueron pasivadas en O_2 diluído, para evitar la reoxidación de la fase metálica formada. El procedimiento de reducción-pasivación utilizado fue descrito en el Cap. II (Sección II.2.5.3).

III.4.1. Selección de las condiciones de reducción

La reducción de las fases de Cu^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} , se logró exponiendo las muestras calcinadas a un flujo de H_2 (100 %) de aproximadamente $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, elevando la temperatura a razón de 10 °C min^{-1} hasta un valor final que dependió de cada muestra. Esta temperatura se mantuvo durante un tiempo previamente determinado para cada muestra. En la Tabla III.6 (columnas 2 y 3) se detallan las condiciones de reducción empleadas para cada uno de los precursores calcinados. La temperatura de reducción se seleccionó según los perfiles de RTP presentados en la sección anterior, con la premisa de intentar obtener un

grado apreciable de reducción de la fase metálica, sin producir efectos indeseados por mantenimiento de las muestras durante tiempos prolongados a temperaturas elevadas, como la sinterización de la fase metálica o del soporte.

Para las muestras de Co y de Ni, la temperatura final de reducción estuvo por debajo de la temperatura de máxima velocidad de consumo de H₂, por lo tanto se consideró posible que la reducción de las fases de Ni²⁺ o Co²⁺ no sea completa. Por dicho motivo, se realizaron experiencias para determinar la fracción de metal que realmente se reduce en dichas condiciones (grado de reducción, G_{RED}), para Ni/S, Co/S y Ni/SA. En primer lugar, se calculó la cantidad de H₂ consumido durante los experimentos de RTP mediante integración numérica de los perfiles correspondientes. Luego, se cargó una muestra del precursor calcinado correspondiente y se redujo *in situ* en flujo de H₂ puro a la correspondiente T_{RED}. A continuación, se realizó un nuevo experimento de RTP con la muestra pre-reducida. El área de este segundo RTP corresponde a la cantidad de Ni²⁺ o Co²⁺ que no fue reducido durante el tratamiento de activación. El grado de reducción de cada muestra fue entonces calculado según la Ec. III.1, y los valores se presentan en la última columna de la Tabla III.6.

$$G_{RED}(\%) = \frac{(A_C - A_R)}{A_C} \times 100 \quad \text{Ec. III.1}$$

donde:

G_{RED}: Fracción de Ni²⁺ reducido a Ni⁰ durante el tratamiento de reducción (%)

A_C: H₂ consumido durante el experimento RTP del precursor calcinado (mol g⁻¹)

A_R: H₂ consumido durante el experimento RTP del precursor reducido *in situ* (mol g⁻¹)

Se determinó que la reducción fue prácticamente total en el caso de la muestra de Ni obtenida por el método de impregnación, mientras que fue solamente de 65 % y de 76 % para las muestras preparadas por el método de precipitación-deposición sobre SiO₂ y sobre SiO₂-Al₂O₃, respectivamente. En el caso de Co/S, se redujo un 58 % del Co presente, que es un porcentaje menor que para las muestras de Ni pero igualmente resulta significativo.

Tabla III.6. Condiciones y grado de reducción de los precursores calcinados (H_2 puro, $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ STP).

Precursor	T_{RED}^b (°C)	Tiempo ^c (min)	G_{RED}^d (%)
Cu/S	300	60	99 ^e
Co/S	700	90	58
Ni/S	550	60	65
Ni/SA	500	60	76
Ni/S-I ^a	500	60	98 ^e

^a Datos de [2].

^b Temperatura de reducción.

^c Tiempo durante el cual se mantuvo la muestra a la T_{RED} .

^d Fracción de la fase de M^{2+} reducida durante el tratamiento ($M = \text{Cu}, \text{Co}$ o Ni).

^e Determinado a partir de la integración numérica del perfil de RTP.

Debido a la alta temperatura necesaria para producir la reducción del precursor Co/S (Tabla III.6), esta muestra luego de reducida-pasivada fue analizada por fisisorción de N_2 a 77 K, con el objetivo de verificar la estabilidad de las propiedades texturales durante el tratamiento de reducción a 700 °C. En la Tabla III.7 se presentan los resultados del análisis, junto con el porcentaje de variación de cada propiedad respecto a la correspondiente al precursor calcinado.

La disminución de S_g y V_p estuvo alrededor de entre un 15 y un 20 %, indicando un colapso parcial de la estructura porosa de la muestra. El aumento (8 %) en el diámetro medio

Tabla III.7. Variación en las propiedades texturales de Co/S con la reducción a 700 °C.

Propiedad	S_g^a ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_p^b ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	d_p^c (nm)
Muestra reducida	209	0,84	16,1
Variación respecto al precursor calcinado	-20 %	-14 %	+8 %

^a Superficie específica determinada por fisisorción de N_2 a -196 °C aplicando el modelo BET.

^b Volumen total de poros determinado por fisisorción de N_2 a -196 °C aplicando el modelo BJH.

^c Diámetro medio de poro calculado a partir de S_g y V_p .

de poro permite asumir que los poros más afectados fueron los de menor diámetro. De todos modos, se puede considerar que la modificación de las propiedades texturales debido a la alta temperatura alcanzada no es significativa desde un punto de vista catalítico, y que la muestra Co/S reducida es comparable, desde el punto de vista textural, a Ni/S y Cu/S.

III.4.2. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de las muestras reducidas-pasivadas se muestran en la Fig. III.6, incluyendo el correspondiente a la muestra Ni/S-I utilizada en [2]. El difractograma de la muestra Cu/S (Fig. III.6-a) presenta señales a $2\theta = 43,4^\circ$ y $2\theta = 50,4^\circ$, asignables a una fase de Cu metálico con estructura cristalina fcc (PDF-2-04-0836). Teniendo en cuenta los experimentos de RTP (Fig. III.5 y Tabla III.6), la baja intensidad de las señales de difracción indica que una fracción de la fase de Cu^0 posee un tamaño de cristalito menor a 4 nm.

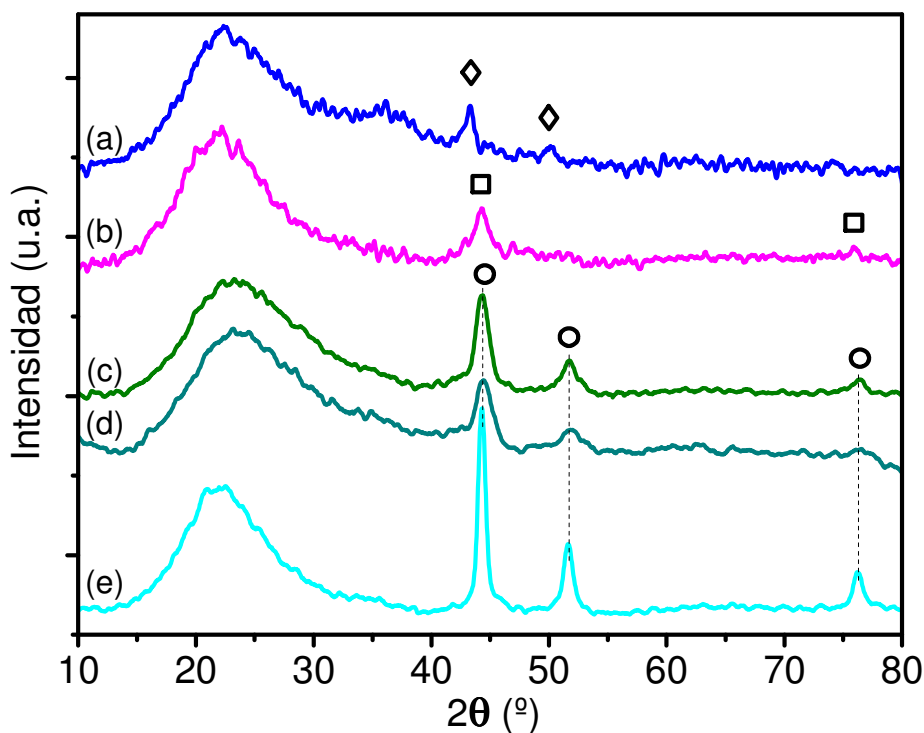


Figura III.6. Difractogramas de rayos X de las muestras reducidas. (a) Cu/S, (b) Co/S, (c) Ni/S, (d) Ni/SA, (e) Ni/S-I. \diamond Cu^0 (PDF 2-04-0836); \square Co^0 (PDF 2-15-0806); \circ Ni^0 (PDF 2-04-0850).

El difractograma correspondiente a Co/S (Fig. III.6-b) presenta un pico ancho y poco intenso posicionado en $2\theta = 44,2^\circ$, y otro de menor intensidad a $2\theta = 75,8^\circ$. Ambos picos pueden ser asignados a una fase de Co metálico con estructura fcc (PDF-2-15-0806). No se observan señales que se correspondan con la fase de hidroxisilicato de Co, detectada tanto en el precursor hidratado como en el calcinado (Figs. III.2-c y III.4-b).

En el caso de las muestras de Ni (Fig. III.6 c-e), se observan picos de difracción en las posiciones $2\theta = 44,4^\circ$, $51,8^\circ$ y $76,3^\circ$, con diferentes intensidades y anchos de las señales entre muestra y muestra. Las posiciones de estas señales coinciden con las del Ni metálico con estructura fcc (PDF-2-04-0850). Tanto para Co/S como para las muestras de Ni, no se observaron las señales correspondientes a las fases $\text{Co}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ni NiO, detectadas en los precursores hidratados y/o calcinados (Figs. III.2 c-e y III.4 b-d). En el caso de Ni/S-I, esto se explica en base a que la reducción de la fase NiO es prácticamente total (Tabla III.6). Para las muestras PD, la no detección de las fases hidroxisilicato en los difractogramas de RX de las muestras reducidas puede explicarse considerando que la reducción en flujo de H_2 disminuye la concentración de la fase hidroxisilicato de Co^{2+} o Ni^{2+} , o que se reduce preferencialmente la fracción de dicha fase con $\langle L \rangle > 4$ nm.

Para todas las muestras reducidas-pasivadas se detectaron solamente los picos de difracción de las fases metálicas correspondientes, y no se observan picos asignables a los óxidos correspondientes, lo que indica que el procedimiento de reducción-pasivación fue efectivo. El tamaño de cristalito de la fase metálica en cada muestra se calculó con el método del ancho integral utilizando la ecuación de Scherrer, según fuera descrito en el Cap. II (Sección II.3.3). En la Tabla III.8 se resumen los valores obtenidos y se indican los índices de Miller correspondientes a la línea de difracción utilizada para el cálculo, que fue la más intensa en cada caso. Además, para las muestras de Ni, fue posible determinar un grado de cristalinidad relativo a la muestra Ni/S-I, a partir de la integración de todas las señales

correspondientes a la fase de Ni⁰ en el difractograma de cada muestra, y aplicando la Ec. III.2.

Los resultados también se muestran en la Tabla III.8.

$$G_C(\%) = \frac{\sum I_{Ni^0}^i}{\sum I_{Ni^0}^{Ni/S-I}} \times 100 \quad \text{Ec. III.2}$$

donde:

G_C : Grado de cristalinidad de la muestra relativo a Ni/S-I (%)

$\sum I_{Ni^0}^i$: Suma de las intensidades de todas las señales detectadas correspondientes a Ni⁰ en la muestra i (μV°)

$\sum I_{Ni^0}^{Ni/S-I}$: Suma de las intensidades de todas las señales detectadas correspondientes a Ni⁰ en la muestra Ni/S-I (μV°)

Para las muestras preparadas por PD, el tamaño medio de cristalito de la fase metálica fue pequeño, con valores entre 5 y 7,4 nm. Estos valores están muy cercanos al límite de detección de la técnica [13], por lo que podría existir una fracción de cristalitos metálicos con tamaño menor a 4 nm que no estén contribuyendo a la intensidad de los picos correspondientes. Esto explicaría la baja intensidad de las señales de las fases metálicas en los

Tabla III.8. Tamaño medio de cristalito de la fase metálica en las muestras reducidas, y grado de cristalinidad de las muestras de Ni relativo a la muestra Ni/S-I.

Muestra	$\langle L \rangle^a$ (nm)	Índices de Miller	G_C^b (%)
Cu/S	7,4	111	n. d.
Co/S	5,0	111	n. d.
Ni/S	5,9	111	59
Ni/SA	5,0	111	46
Ni/S-I *	11,5	111	100

n.d.: No determinado.

* Realizado con la muestra utilizada en [2].

^a Tamaño medio de cristalito calculado aplicando la ecuación de Scherrer.

^b Grado de cristalinidad relativo a la muestra Ni/S-I.

difractogramas de las muestras preparadas por PD, especialmente en el caso de Cu/S y Co/S (Fig. III.6).

Para las muestras de Ni, los patrones de tamaño medio de cristalito de la fase metálica y de grado de cristalinidad relativo resultan ser $Ni/S-I \gg Ni/S \approx Ni/SA$. Estos resultados indicarían que las muestras preparadas por PD poseen una dispersión metálica mayor que la preparada por impregnación. Esto se puede explicar en función de la mayor dispersión de la fase de Ni^{2+} en los precursores calcinados obtenidos a partir de los precursores hidratados preparados por precipitación-deposición, y a la mayor interacción de esta fase con el soporte, que en los precursores obtenidos por el método de impregnación. A su vez, entre ambas muestras de Ni preparadas por PD, se tienen cristalitos de tamaño medio similar, y con un grado de cristalinidad del mismo orden, en concordancia con la detección de fases aproximadamente similares en los precursores hidratados y calcinados.

III.4.3. Capacidad de quimisorción de H_2 y dispersión metálica

Como ya se mencionó en el Cap. II (Sección II.3.5), en general la determinación de la dispersión metálica para muestras de Ni puede realizarse mediante quimisorción de H_2 , mientras que en el caso de las muestras de Cu se realiza mediante titulación con N_2O . En el caso del Co, no hay una técnica universalmente aceptada para la determinación de la dispersión metálica. De todos modos, aún en los casos en los que no sea adecuada para determinar dispersión, la quimisorción de H_2 puede proporcionar información valiosa sobre el estado de la superficie metálica que participa de la reacción.

Para determinar la capacidad de quimisorción de H_2 en el caso de las muestras de Cu y Ni, se llevó a cabo la reducción *in situ*, previo a la realización de las isotermas de adsorción, en las condiciones detalladas en la Tabla III.6. En el caso de Co/S, debido a su elevada

temperatura de reducción y para evitar provocar daños al equipo de adsorción volumétrico, se produjo la reducción-pasivación *ex situ* según la descripción en Sección III.4. La muestra reducida-pasivada, entonces, fue activada nuevamente en flujo de H_2 *in situ* a 500 °C. Esta temperatura es suficiente para la reducción de cualquier óxido de Co soportado [18,26], por lo tanto, también se consideró suficiente para provocar la reducción de la capa de óxido pasivante.

En la Tabla III.9 se presenta la capacidad de quimisorción de H_2 (Q_{H_2}) de las cuatro muestras preparadas por PD. También se muestra la dispersión metálica (D_m) calculada a partir de los resultados de quimisorción de H_2 para las muestras de Ni (utilizando la Ec. II.17, Cap. II) y por descomposición de N_2O para Cu/S (Ec. II.21). La cantidad de metal expuesto en superficie por gramo de muestra (M_{EXP}), resultante de multiplicar la dispersión por la carga metálica, se muestra en la cuarta columna de la Tabla III.9. Por último, el tamaño medio de partícula metálica (D_p) se estimó para cada muestra a partir del valor de D_m , según la descripción dada en el Cap. II (Sección II.3.5.3, Ec. II.22). Estos valores se muestran en la última columna de la Tabla III.9. Para continuar con la comparación entre los resultados obtenidos con ambas técnicas de preparación, también se reportan los valores disponibles para las muestras preparadas por impregnación [2].

Para el caso de las muestras preparadas sobre SiO_2 , tanto de Cu como de Ni, puede verse que D_m y M_{EXP} fueron un orden de magnitud mayor para las muestras preparadas por PD que para las preparadas por impregnación. Lógicamente, la relación entre los valores de D_p de ambos tipos de muestras fue la inversa. Para el caso de las muestras de Ni soportadas sobre $SiO_2-Al_2O_3$, la tendencia es similar, y está en acuerdo con lo planteado a partir de los resultados de caracterización ya expuestos: la preparación por PD produce precursores con una interacción metal-soporte mucho mayor que la preparación por impregnación, resultando en una mayor dispersión metálica. Esta mayor dispersión, conjuntamente con su mayor

interacción metal-soporte, conduce por tratamiento en atmósfera de H₂ a altas temperaturas, a la formación de nanopartículas metálicas, mucho más pequeñas que cuando se emplea el método de impregnación, y por ende, a una mayor superficie metálica expuesta. De todos modos, se debe tener en cuenta que, en acuerdo con evidencia obtenida previamente [2,27], la quimisorción de H₂ no arroja valores confiables de D_m y D_p para muestras de Ni/SiO₂-Al₂O₃, por lo que se debe ser cuidadoso con su interpretación. Este aspecto se discute con más profundidad más adelante en esta misma sección y en las secciones subsiguientes.

Tabla III.9. Capacidad de quimisorción de H₂, dispersión, metal expuesto y tamaño de partícula metálica de las muestras reducidas.

Muestra	Q _{H2} ^a (μmol _{H2} ·g _{cat} ⁻¹)	D _m ^b (%)	M _{EXP} ^c (μmol·g _{cat} ⁻¹)	D _p ^d (nm)
Cu/S	5,9	21,0	367	5,0
Cu/S-I ^e	0,65	2,1	31,4	53,8
Co/S	~0	n.d.	n.d.	n.d.
Ni/S	73,2	14,4	146,5	6,8
Ni/S-I ^e	11,4	1,4	22,7	71,4
Ni/SA	18,5	3,0	37,0	32,4
Ni/SA-I ^e	4,7	0,6	9,3	144,0

n.d.: No determinado.

^a Capacidad de quimisorción disociativa de H₂ a temperatura ambiente.

^b Dispersión metálica determinada por titulación con N₂O para Cu/S y por quimisorción de H₂ para las muestras de Ni.

^c Metal expuesto superficialmente por gramo de muestra.

^d Diámetro medio de partícula metálica calculado a partir de D_m.

^e Valores obtenidos de [2].

La capacidad de quimisorción de H₂ fue un orden de magnitud mayor para Ni/S que para Cu/S, a pesar de que la cantidad de metal expuesto fue más del doble en la muestra de Cu que en la de Ni. Este resultado está de acuerdo con los datos obtenidos para Cu/S-I y Ni/S-I, en acuerdo con el conocimiento establecido de que el Ni quimisorbe disociativamente más H₂

que el Cu [28]. La muestra Co/S presentó una capacidad de quimisorción de H₂ prácticamente nula. Este resultado se explica considerando que para la activación y quimisorción disociativa de H₂ sobre Co metálico altamente disperso se requieren temperaturas más elevadas [29].

En general, los valores de D_p , determinados por quimisorción de gases, para las muestras preparadas por PD sobre SiO₂ (Cu/S y Ni/S) son similares a los tamaños medios de cristalito estimados a partir de los difractogramas de rayos X ($\langle L \rangle$, Tabla III.8). En cambio, el D_p de Ni⁰ para la muestra Ni/S-I es unas 6 veces mayor que su correspondiente $\langle L \rangle$. Esto estaría indicando que, en el caso de Ni/S y Cu/S, las partículas metálicas están compuestas por un único cristalito, es decir, los cristales metálicos que se producen no se aglomerarían durante la reducción. En cambio, en el caso de Ni/S-I existe una importante aglomeración de los cristalitos durante las distintas etapas de preparación. Estos resultados se condicen con la mayor interacción metal-soporte que poseen tanto los precursores hidratados como los precursores calcinados preparados por PD frente a los preparados por impregnación. Por otro lado, la dispersión y el tamaño de partícula metálica no pudieron ser determinados para Co/S, pero teniendo en cuenta: a) los resultados obtenidos para Cu/S y Ni/S, y b) la altísima interacción metal-soporte en el precursor calcinado, es muy probable que su D_p también sea muy similar a $\langle L \rangle$ en este caso, es decir, en el orden de los 5 o 6 nm.

Vale la pena aclarar que el tamaño medio de partícula (D_p) de Cu⁰ en la muestra Cu/S fue de 5 nm, que es un valor algo menor al tamaño medio de cristalito determinado por DRX (7,4 nm, Tabla III.8). Esto confirma la explicación dada anteriormente para la baja intensidad de las señales de la fase metálica de cobre en los difractogramas de rayos X, es decir, existe una fracción importante de partículas metálicas de tamaño menor al detectable por dicha técnica. Esto daría como resultado un valor estimado del tamaño medio de cristalito algo mayor al tamaño medio de partícula metálica. Por otro lado, no se puede descartar la posibilidad de una

sobreestimación de la dispersión por oxidación de las capas internas de Cu metálico con N_2O durante la titulación [30].

La muestra Ni/SA presentó un D_m del 3%, y un D_p de 32,4 nm. Es llamativo que estos valores sean tan diferentes a los correspondientes a Ni/S ($D_m = 14,4\%$, $D_p = 6,8$ nm), si se tiene en cuenta que, con respecto a Ni/S, Ni/SA presenta:

- a) una mayor superficie específica del precursor calcinado (Sg, Tabla III.2),
- b) un grado similar de interacción Ni^{2+} -soporte en el precursor calcinado,
- c) un G_{RED} similar para las muestras reducidas (Tabla III.6), y menor a Ni/S-I,
- d) un tamaño de cristalito de Ni^0 similar, e incluso algo menor para Ni/SA ($\langle L \rangle$, Tabla III.8),
- e) un menor grado de cristalinidad relativo en la muestra reducida (GC, Tabla III.8).

Esta aparente discrepancia, principalmente entre los resultados de DRX de las muestras reducidas y los de quimisorción de H_2 , plantean la necesidad de contar con evidencia adicional, que permita discernir si el tamaño de partícula metálica se encuentra en el orden de lo determinado por una u otra técnica, es decir, si las partículas metálicas en Ni/SA están formadas por un solo cristalito o una aglomeración de los mismos. Para discernir esta aparente contradicción, las muestras basadas en Ni se estudiaron por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los resultados obtenidos a partir de dichas técnicas se describen en la Sección III.5, junto con los de desorción-descomposición a temperatura programada de NH_3 (TPDe- NH_3).

III.5. Caracterización complementaria de las muestras de Ni

III.5.1. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

Las muestras Ni/S, Ni/SA y Ni/S-I se analizaron por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), tanto en su forma calcinada como en su forma reducida. Como se describió en el Cap. II (Sección II.3.7), para el análisis por XPS de las muestras reducidas se procedió a un tratamiento de reducción-pasivación *ex situ*. A continuación, las muestras pasivadas fueron introducidas en la cámara de pretratamiento del espectrómetro, donde se eliminó la capa de óxido superficial, en flujo de H₂(5%)/Ar durante 20 minutos a 400 °C. Los espectros de XPS correspondientes a la región de Ni 2p se muestran en la Fig. III.7, para las tres muestras calcinadas (1) y las correspondientes muestras reducidas (2). La escala de energía de ligadura (E.L.) se ajustó en base a la posición de la línea de emisión del C 1s (284,6 eV). La línea de base se calculó con el método de Shirley [31]. Los picos fueron ajustados utilizando combinaciones de funciones gaussianas y lorentzianas.

El ajuste de las señales mediante combinaciones de funciones gaussianas y lorentzianas, permitió establecer las posiciones de las señales principales y secundarias en la región Ni 2p_{3/2} de cada espectro. El análisis cuidadoso de las posiciones absolutas y relativas de los picos, la presencia de picos satélite y su posición, en comparación con los datos reportados en bibliografía, permitieron su asignación a compuestos de Ni²⁺ y a Ni⁰. A su vez, el cociente de la intensidad de la señal correspondiente a una determinada especie y la suma de intensidades de todas las señales, permitió calcular la fracción atómica de Ni superficial formando parte de cada especie. Toda esta información se resume en la Tabla III.10.

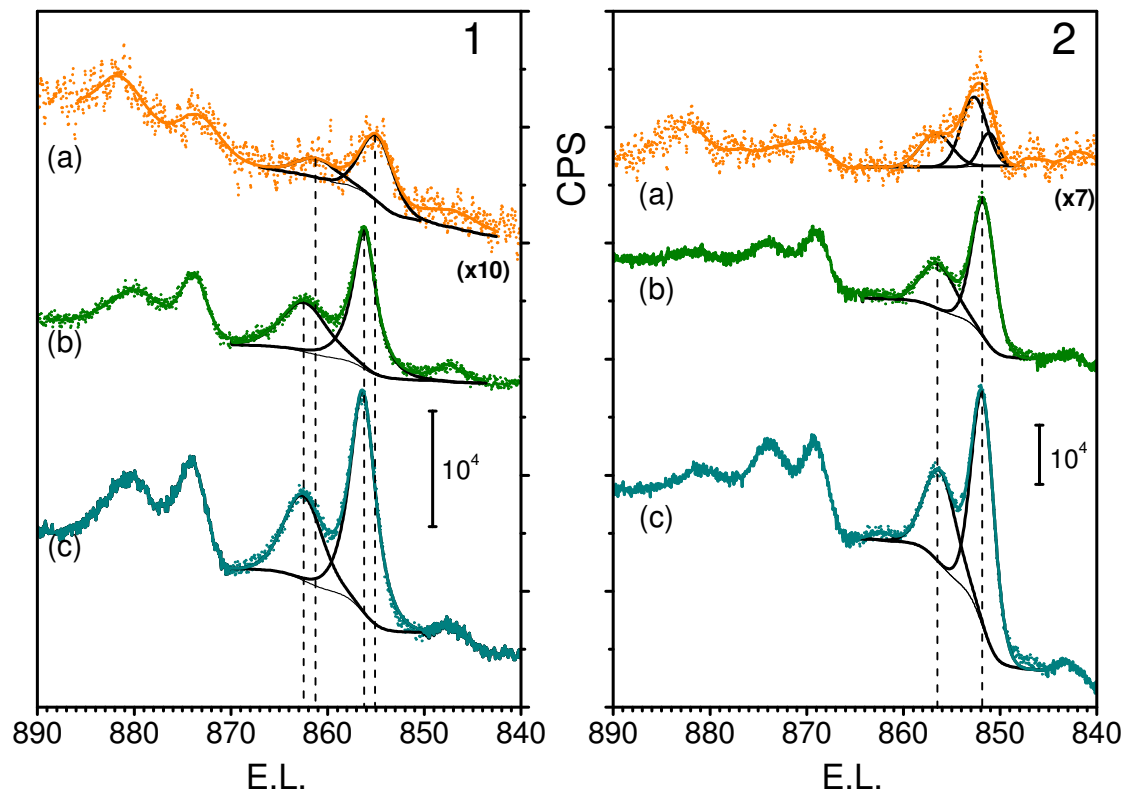


Figura III.7. Espectros de XPS en la región Ni 2p de las muestras calcinadas (1) y reducidas (2). (a) Ni/S-I, (b) Ni/S, (c) Ni/SA.

El precursor calcinado Ni/S-I (Fig. III.7.1-a) presentó una señal de Ni $2p_{3/2}$ muy débil, unas pocas veces superior al nivel del ruido, confirmando la baja concentración superficial de Ni. El ajuste de los picos en dicha zona permitió distinguir una señal principal centrada en una E.L. de 855(0,2) eV, y una señal secundaria a 861,3 eV, que fueron asignadas a una fase de NiO y su pico satélite correspondiente [32,33].

Para las muestras preparadas por precipitación-deposición, Ni/S y Ni/SA (Fig. III.7.1 b-c), la señal correspondiente a Ni $2p_{3/2}$ se encontró en la posición 856,3 eV, es decir, desplazada 1,3 eV a mayores E.L. respecto a la señal principal de NiO en Ni/S-I. La posición absoluta de la señal y el desplazamiento de 1,3 eV, permiten su asignación a la formación de compuestos de interacción entre Ni y Si, como NiSiO_3 , Ni_2SiO_4 o $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [32-34]. A su vez, la presencia de picos satélite a una energía de ligadura 6,3 eV más alta, permite descartar la presencia de especies de Ni^{3+} , que también poseen señales principales con una E.L. mayor a 856 eV pero no presentan picos satélite. La presencia de estos compuestos de Ni y Si en la

Tabla III.10. Posiciones de las señales en la región Ni 2p_{3/2} y asignación a especies químicas para los precursores calcinados y las muestras reducidas.

Muestra	Precursor calcinado			Muestra reducida		
	E.L. ^a (eV)	Asignación ^b	Conc. ^c (%)	E.L. ^a (eV)	Asignación ^b	Conc. ^c (%)
Ni/S-I *	855,0	NiO	100	852,0	Ni ⁰	84
	861,3	NiO (satélite)		855,2	NiO	16
Ni/S	856,3	Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	100	851,7	Ni ⁰	68
	862,6	" (satélite)		856,4	Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	32
				862,8	" (satélite)	
Ni/SA	856,3	Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	100	851,8	Ni ⁰	75
	862,6	" (satélite)		856,2	Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	25
				862,6	" (satélite)	

* Realizado con la muestra utilizada en [2].

^a Energía de ligadura de la señal en la región Ni 2p_{3/2}.

^b Especie química asignada según la posición absoluta y relativa de los picos.

^c Fracción atómica de Ni formando cada especie química, calculada a partir del cociente de intensidades de las señales.

superficie de los precursores calcinados de las muestras preparadas por PD está en acuerdo con los resultados de RTP y DRX ya descritos y comentados (Secciones III.3.2 y III.3.3), en acuerdo con los cuales se asume que la especie superficial formada es un filosilicato 1:1 de Ni (Ni₃Si₂O₅(OH)₄) y no NiSiO₃ ni Ni₂SiO₄. La diferencia en E.L. entre la señal principal de Ni 2p_{3/2} y Si 2p ($\Delta E_{\text{Ni-Si}}$) estuvo entre 753,2 y 753,6 eV, lo que representa una evidencia adicional para esta asignación [34].

En el caso de las muestras reducidas (Fig. III.7.2), los espectros en la región Ni 2p_{3/2} presentaron una señal principal a 851,8(0,2) eV, que se asigna a Ni⁰ [32,33], y una contribución más o menos importante de especies de Ni²⁺ con energía de enlace a 855(0,2) eV y ~856,3 eV, en cada caso con E.L. similar a la determinada en los precursores calcinados correspondientes (Tabla III.10). Los valores de concentración superficial de Ni⁰ en Ni/S y Ni/SA se encuentran en muy buen acuerdo con el grado de reducción calculado para estas

muestras a partir de los experimentos de RTP (G_{RED} , Tabla III.6). En el caso de la muestra Ni/S-I, la concentración superficial de NiO es mayor a la que se puede inferir a partir del G_{RED} (Tabla III.6). Una posible explicación de esta discrepancia implica considerar que la muestra, luego de la reducción en la precámara del espectrómetro y el cambio de gases o el transporte a la cámara, queda bajo una pequeña presión parcial de O_2 . Esto provocaría una reoxidación superficial parcial del Ni metálico, que tendría una influencia relativa más notable en la muestra Ni/S-I que en las preparadas por PD debido a su menor área metálica expuesta. Además, la pobre relación señal/ruido en el espectro de la muestra Ni/S-I no permite asignar una confianza elevada a la cuantificación de las especies de Ni, por lo que se admite que el G_{RED} más confiable es el determinado por RTP (98%).

Como ya se adelantó en el Cap. II (Sección II.3.7), es un hecho conocido que las intensidades de las señales de XPS para un determinado elemento son directamente proporcionales a la concentración atómica superficial de dicho elemento. Por lo tanto, la alta intensidad de las señales de Ni/SA en la zona de Ni $2p_{3/2}$ en comparación con las de Ni/S-I, no parece ser muy consistente con los valores de cantidad de metal expuesto superficialmente determinados por quimisorción de H_2 (M_{EXP} , Tabla III.9). En la Sección II.3.7.3 se deduce una expresión para calcular el diámetro medio de partícula metálica, a partir de las intensidades de las señales del metal y de otro(s) elemento(s) en la muestra incógnita, y en una muestra de referencia de diámetro de partícula metálica previamente estimado por otra técnica (Ec. II.29). Además de las intensidades de las señales, se deben conocer la superficie específica de cada muestra y la carga metálica. Los cocientes de intensidades (R^N , R^I) se calcularon teniendo en cuenta las señales de Ni^0 , Ni^{2+} (Ni $2p_{3/2}$), Si^{4+} (Si 2p) y Al^{3+} (Al 2p), la suma de las cuales se consideró constante a través de toda la serie de muestras de Ni. Se consideró que la quimisorción de H_2 provee un valor confiable de la dispersión metálica, y por lo tanto de diámetro medio de partícula metálica, para la muestra Ni/S-I [18,23], por lo

tanto dicha muestra se tomó como referencia para los cálculos. Los diámetros medios de partícula metálica calculados según Ec. II.29, se presentan en la Tabla III.11, junto con los nuevos valores de dispersión metálica (calculados aplicando Ec. II.22) y de superficie de Ni metálico expuesto.

Para las muestras preparadas por PD, los valores de diámetro medio de partícula metálica obtenidos con este método, se aproximan a los tamaños medios de cristalito de Ni metálico presentados en la Tabla III.8. A su vez, estos resultados concuerdan con la alta interacción metal-soporte y dispersión de las especies de Ni^{2+} en los precursores calcinados preparados por PD, características inferidas a partir de los resultados de DRX y RTP ya discutidos. En el caso de Ni/SA, tanto el valor de tamaño de cristalito metálico estimado con la ecuación de Scherrer como el valor de D_p obtenido por XPS concuerdan entre sí pero discrepan con el valor de D_p calculado a partir de los resultados de quimisorción de H_2 (Tabla III.10). Por lo tanto, los resultados obtenidos por XPS están indicando que, de acuerdo a lo anteriormente dicho, la dispersión metálica de Ni en Ni/SA es del mismo orden, o mayor, que en Ni/S.

Tabla III.11. Diámetro medio de partícula metálica, dispersión metálica y superficie de Ni metálico expuesto de las muestras reducidas, calculadas a partir de los datos de XPS.

Muestra	D_p (nm)	D_m (%)	M_{EXP}^d ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
Ni/S-I *	71,4 ^a	1,4 ^a	22,7 ^a
Ni/S	4,1 ^b	25 ^c	254,7
Ni/SA	4,6 ^b	22 ^c	267,8

* Realizado con la muestra utilizada en [2].

^a Datos replicados de Tabla III.9 (muestra de referencia).

^b Diámetro medio de partícula metálica calculado aplicando Ec. II.29.

^c Dispersión metálica calculada a partir de D_p utilizando Ec. II.22.

^d Metal expuesto superficialmente por gramo de muestra.

III.5.2. Microscopía electrónica de transmisión

Con el objetivo de obtener más evidencia acerca de la existencia de hidroxisilicatos y del tamaño de partícula metálica, el precursor calcinado de Ni/S-I, y las tres muestras de Ni reducidas-pasivadas, se observaron y analizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Fig. III.8 (A, B, C y E) se observan micrografías TEM representativas de cada muestra. Además se muestran micrografías de HAADF-STEM (microscopía electrónica de barrido-transmisión de campo oscuro anular en alto ángulo), cuya coloración está invertida respecto a las micrografías de TEM convencional debido al uso del contraste Z [35]. Estas micrografías son las D y F de la Fig. III.8, correspondientes a las muestras Ni/S y Ni/SA respectivamente. Sobre estas muestras se realizó un análisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX) confirmando que las zonas brillantes en las imágenes de HAADF-STEM corresponden a nanopartículas de Ni metálico. Como un ejemplo, en la Fig. III.9 se muestra el análisis EDX de Ni/SA, realizado en la misma zona que se muestra en la Fig. III.8-F.

Además, para las tres muestras reducidas se determinó una distribución de tamaños de partículas metálicas por conteo de 100 a 130 partículas, de diferentes micrografías, para cada muestra. Los histogramas correspondientes se muestran como gráficos insertos en la Fig. III.8, dentro de B para Ni/S-I, entre C y D para Ni/S y entre E y F para Ni/SA.

En el caso de la muestra Ni/S-I, se observa que el precursor calcinado (Fig. III.8.A) está compuesto por partículas grandes de NiO, con una distribución de tamaños heterogénea, confirmando lo determinado a partir de los resultados de DRX y RTP. Solamente las partículas más grandes presentan una geometría cúbica. Se determinó que el tamaño medio de partícula de NiO está en el orden de los 80-100 nm.

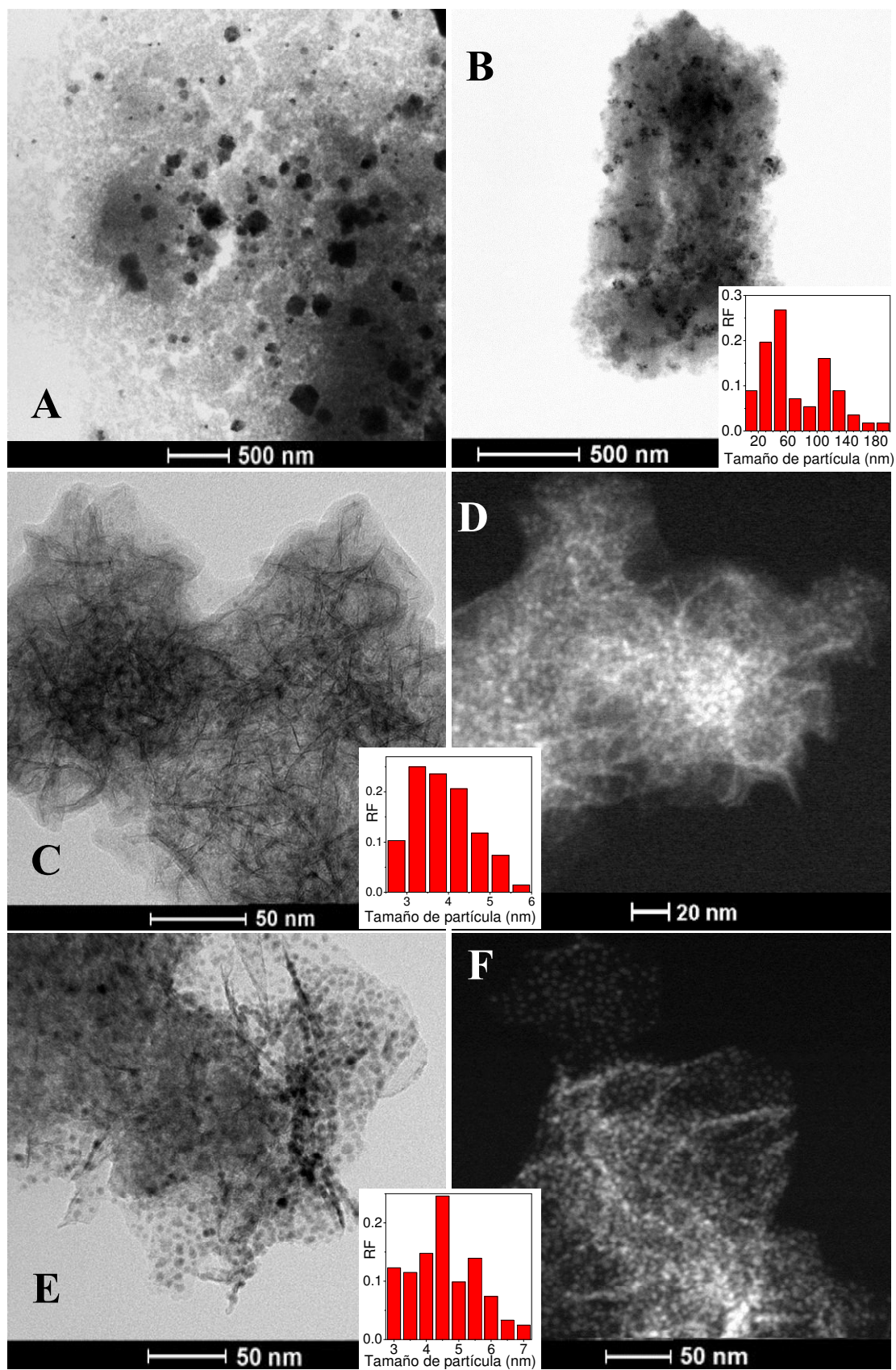


Figura III.8. Micrografías representativas. (A) TEM Ni/S-I calcinada, (B) TEM Ni/S-I reducida, (C) TEM y (D) STEM de Ni/S reducida, (E) TEM y (F) STEM de Ni/SA reducida. Insertos: Histogramas de distribución de tamaño de partícula.

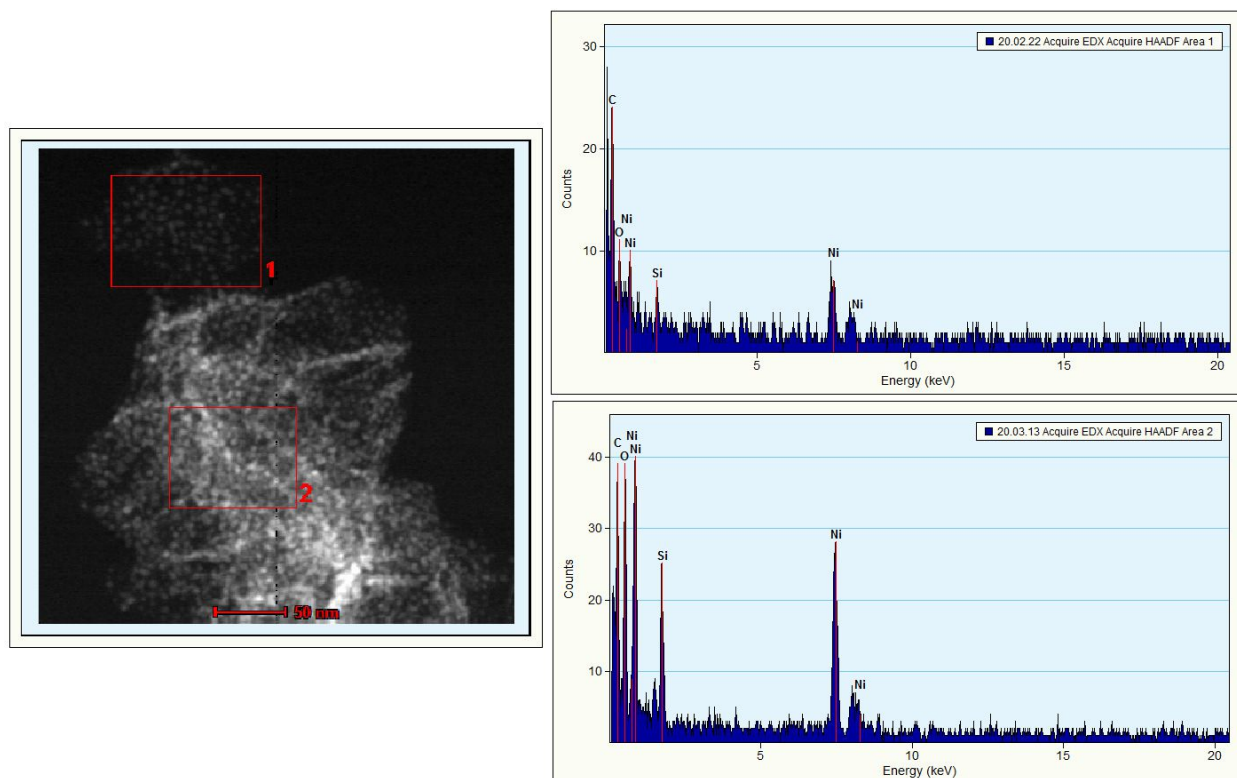


Figura III.9. Análisis EDX de la muestra Ni/SA en áreas correspondientes a la micrografía F de la Fig. III.8.

El tamaño medio de cristalito de NiO determinado por DRX para el precursor calcinado Ni/S-I es de 10,4 nm (Tabla III.4), por lo que es posible que la aglomeración de cristalitos en Ni/S-I se produzca principalmente durante la etapa de calcinación. En la muestra Ni/S-I reducida (Fig. III.8.B) se observaron partículas de Ni metálico en un rango de tamaños similar al precursor calcinado: entre 14 y 180 nm, con una distribución bimodal con máximos en 50 y 110 nm, y un tamaño medio de 71 nm, en muy buen acuerdo con el valor determinado por quimisorción de H₂.

En las micrografías de ambas muestras reducidas preparadas por PD (Fig. III.8 C-F) se pueden observar dos estructuras claramente diferenciadas: 1) una fase formada por filamentos o láminas que se pliegan y en algunas zonas parecen estar apiladas; y 2) otra fase formada por pequeñas partículas circulares, que se superponen con los filamentos ya descritos, y que están homogéneamente distribuidas espacialmente y en tamaño.

En la Fig. III.10 se presenta una micrografía de la muestra Ni/S, en la que se observa con más claridad la presencia de las estructuras filamentosas compuestas por láminas apiladas. Este tipo de estructura se corresponde con la fase de filosilicato de Ni ($\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) identificada previamente por DRX, RTP y XPS: la apariencia de filamentos estaría dada por láminas ubicadas de forma paralela al haz de electrones del microscopio, mientras que las láminas que se ubican de forma perpendicular al mismo serían transparentes debido a su muy bajo espesor [8]. Esta estructura laminar es típica de los filosilicatos del grupo de la serpentina, especialmente de la antigorita ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), que posee un espaciado entre láminas de $\sim 7,4 \text{ \AA}$ [36]. La presencia de estructuras identificables como filosilicatos en las muestras reducidas preparadas por PD, está en acuerdo con la reducción incompleta lograda para estas muestras, ya que estos compuestos son térmicamente muy estables [37,38]. La aparentemente mayor concentración de láminas de filosilicatos apiladas en la muestra Ni/S respecto a Ni/SA (Figs. III.8.C y III.8.E), también está en acuerdo con la menor reducibilidad de dicha muestra.

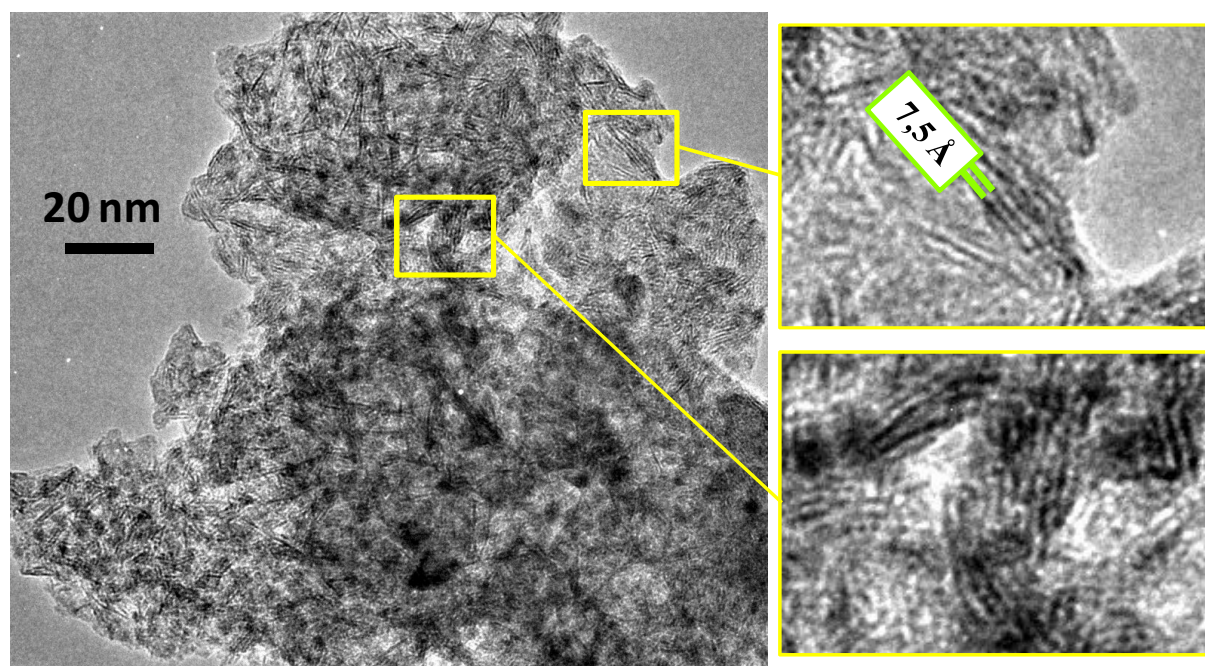


Figura III.10. Micrografía de la muestra Ni/S en la que se visualiza un gran número de láminas apiladas.

Las partículas circulares superpuestas a la estructura filamentosa, corresponden a la fase de Ni metálico, proveniente de la reducción de los iones Ni^{2+} presentes en las láminas de filosilicatos [7]. Para la muestra Ni/S, los tamaños de partículas metálicas están en el rango de 2,6 a 5,8 nm, con un diámetro medio de 4 nm, mientras que en el caso de Ni/SA, el diámetro de las partículas metálicas está entre los 2,8 y los 7 nm, con un diámetro medio de 4,5 nm. Estos valores, que son muy similares para ambas muestras preparadas por PD, están en muy buen acuerdo con los determinados a partir de los espectros XPS (Tabla III.11) y confirman la hipótesis planteada anteriormente acerca de que la interacción Ni^{2+} -soporte permite controlar el tamaño de partícula metálica en el catalizador final. En cambio, no hay coincidencia con el valor estimado por quimisorción de H_2 para Ni/SA, confirmando que no es factible utilizar esta técnica para determinar dispersión de Ni metálico cuando se usa $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte, al menos llevando a cabo la quimisorción a temperatura ambiente. El tamaño medio de partícula metálica por TEM y el tamaño medio de cristalito determinado por DRX (Tabla III.5) son prácticamente iguales entre sí para ambas muestras preparadas por PD, lo que indica que cada partícula está compuesta por un solo cristalito y que no ocurre aglomeración durante la activación en H_2 . En cambio, para Ni/S-I, el diámetro medio de partícula metálica es aproximadamente 7 veces el tamaño de cristalito, indicando que ocurre una aglomeración extensiva durante las etapas de preparación. El hecho de que las partículas de Ni^0 estén compuestas por una aglomeración de cristalitos en Ni/S-I y por un solo cristalito en las muestras preparadas por PD, está en acuerdo con la mayor interacción metal-soporte presente en estas últimas, tal como fue determinado a partir de los resultados de RTP, DRX y XPS.

La muestra Ni/SA-I no fue caracterizada en su forma reducida. De todos modos, teniendo en cuenta: a) las similitudes entre los precursores calcinados de Ni/S-I y Ni/SA-I, en relación a las fases de Ni^{2+} presentes y su tamaño de cristalito (Tabla III.4) y su temperatura de reducción (Tabla III.5); b) que la capacidad de quimisorción de H_2 de Ni/SA-I fue 4 veces

menor que la de Ni/S-I, y la de Ni/SA también fue 4 veces menor que la de Ni/S (Tabla III.9); y c) el hecho de que el tamaño y la distribución de las partículas metálicas son similares en ambas muestras preparadas por PD, puede considerarse que el caso es similar entre ambas muestras preparadas por impregnación. Es decir, es muy probable que Ni/SA-I presente una fase de Ni metálico compuesta por partículas de tamaño grande, formadas por una aglomeración de cristalitos, heterogéneamente distribuidas en tamaños, y que exponga una superficie varias veces menor a la de las muestras preparadas por PD.

En la Tabla III.12 se resumen los diámetros medios de partícula metálica en cada muestra estimados a partir de las micrografías TEM (D_P^{TEM}). Además, teniendo en cuenta que, para las muestras preparadas por PD, tanto los tamaños de partícula calculados por XPS como por TEM coinciden con los valores determinados por DRX y no con los resultados de quimisorción de H_2 , se calculó la cantidad de H_2 quimisorbido por mol de Ni^0 expuesto ($Q_{H_2}^S$) a partir de los valores previamente mostrados en Tabla III.9 (Q_{H_2}) y III.11 (M_{EXP}).

El valor de la capacidad específica de quimisorción de H_2 para la muestra Ni/S-I es de 0,5 moles de H_2 por mol de Ni metálico expuesto, es decir, un átomo de H por átomo de Ni^0 , que corresponde a la estequiometría utilizada para determinar dispersión metálica por dicha técnica. El valor correspondiente a la muestra Ni/S es de un 60 % del mismo (0,3 contra 0,5),

Tabla III.12. Diámetro medio de partícula metálica y capacidad de quimisorción de H_2 específica.

Muestra	$D_P^{TEM^a}$ (nm)	$Q_{H_2}^S$ ($mol_{H_2} mol_{Niexp}^{-1}$)
Ni/S-I *	71,0	0,5
Ni/S	4,0	0,3 ^b
Ni/SA	4,5	0,07 ^b

* Realizado con la muestra utilizada en [2].

^a Diámetro medio de partícula de Ni^0 estimado a partir de las micrografías TEM.

^b Capacidad de quimisorción de H_2 específica, calculada a partir de los datos en Tablas III.9 y III.11.

es decir que usando quimisorción de H_2 se estaría obteniendo un error del 40 %, por defecto para determinar su dispersión y por exceso en el tamaño de partícula metálica. Para Ni/SA, las diferencias son mucho más drásticas: su capacidad de quimisorción de H_2 específica es el 15% de la de Ni/S-I, por lo que el error cometido para determinar dispersión o diámetro de partícula metálica estaría en el orden de un 85 %. Estos valores están indicando claramente que la capacidad de quimisorción de H_2 del Ni metálico se ve fuertemente afectada por el método de preparación utilizado, y especialmente por la naturaleza del soporte. Ambos factores influyen sobre la interacción Ni^{2+} -soporte en los precursores, lo que determina el tipo de superficie metálica expuesta luego de la reducción, y por lo tanto, la capacidad de la fase de Ni^0 para interaccionar con la molécula de H_2 . La capacidad específica de quimisorción de H_2 para Ni/SA es 5 veces menor que la de Ni/S, sugiriendo un efecto geométrico de la $SiO_2-Al_2O_3$ sobre las partículas metálicas de Ni. En principio, no se evidencia un efecto electrónico del soporte, ya que la posición del pico principal de Ni metálico en la zona de Ni $2p_{3/2}$ es idéntica para ambas muestras.

En principio, esto significa que la quimisorción volumétrica estática de H_2 a temperatura ambiente, no es una técnica adecuada para determinar dispersión cuando las muestras de Ni se preparan por PD, especialmente si se usa $SiO_2-Al_2O_3$ como soporte. Lo que es más, en base a estos resultados se puede inferir que la interacción Ni-soporte juega un rol importante en la capacidad de quimisorción de H_2 de la fase de Ni^0 , especialmente si se tiene en cuenta que Ni/S quimisorbe menos H_2 que Ni/S-I (Tabla III.12) a pesar de que el soporte es el mismo. Pero además, y más importante aún, significa que la superficie de las partículas de Ni metálico es distinta en cada una de las muestras estudiadas, lo que podría tener una gran influencia en la actividad catalítica de las mismas.

III.5.3. Desorción-descomposición de NH₃ a temperatura programada

Las muestras monometálicas de Ni se estudiaron por desorción/descomposición de NH₃ a temperatura programada (DTP-NH₃), tal como se describió en el Cap. II (Sección II.3.6), previa reducción *in situ* en las condiciones detalladas en la Sección III.4.1. Los objetivos de estas experiencias son, por un lado, verificar la presencia de sitios ácidos en la superficie de las muestras y su fuerza, en condiciones similares a las utilizadas en reacción, y por otro, caracterizar la superficie metálica de Ni según su capacidad para descomponer NH₃ generando H₂ y N₂ [27,39]. Estas experiencias también fueron realizadas sobre los soportes (SiO₂ y SiO₂-Al₂O₃) calcinados, de modo de determinar los cambios provocados por la deposición de Ni durante la precipitación-deposición y las etapas de tratamiento subsiguientes.

Los perfiles de DTP-NH₃ de los soportes calcinados y de las muestras de Ni reducidas se pueden ver en la Fig. III.11. La SiO₂-Al₂O₃ calcinada presentó un perfil de desorción muy ancho, con un máximo a 320 °C, que comienza aproximadamente a los 150 °C y termina cerca de los 800 °C. Este perfil de desorción implica que este óxido mixto tiene sitios de fuerza ácida muy variada. En cambio el perfil de la muestra Ni/SA es un poco más estrecho, con un máximo a 340 °C y finaliza a los 650 °C. El análisis visual de los perfiles indica que el Ni²⁺ se deposita sobre los sitios ácidos del soporte durante la preparación por PD, bloqueando preferentemente los sitios más fuertes, y en menor grado los sitios más débiles. Tanto los perfiles de la SiO₂ calcinada, como los de las muestras Ni/S y Ni/S-I presentaron señales de desorción de NH₃ muy débiles y prácticamente despreciables frente a las de SiO₂-Al₂O₃ y Ni/SA.

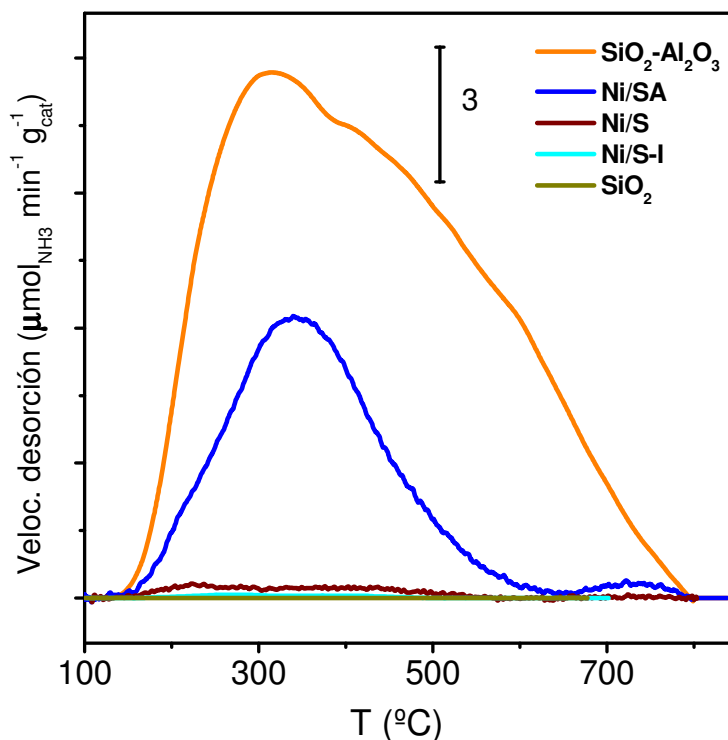


Figura III.11. Perfiles de DTP-NH₃ para los soportes calcinados y las muestras de Ni reducidas.

En la Tabla III.13 se presentan los valores de concentración y de densidad de sitios ácidos, obtenidos por integración numérica de los perfiles, aplicando el método del trapecio. Aunque la concentración de sitios ácidos de Ni/SA es unas tres veces menor que la del soporte, todavía representa un valor significativo. No se detectaron señales de desorción de NH₃ apreciables tanto para Ni/S-I como con el soporte SiO₂. En cambio, la concentración de sitios ácidos en Ni/S fue cuantificable y su valor se muestra en la Tabla III.13. El hecho de que Ni/S presente un valor pequeño de concentración de sitios ácidos mientras que Ni/S-I no, podría indicar que la preparación por PD es capaz de generar una muy pequeña cantidad de sitios ácidos superficiales, que probablemente sean sitios ácidos de Lewis formados por Ni²⁺ sin reducir. Otra posibilidad sería que el NH₃ se desorba desde la superficie de Ni metálico, que es mucho mayor para Ni/S que para Ni/S-I.

Tabla III.13. Concentración de sitios ácidos superficiales.

Muestra	A_M^a ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$)	A_S^b ($\mu\text{mol m}^{-2}$)
SiO₂-Al₂O₃	412	0,77
Ni/SA	129	0,31
Ni/S	7	0,03
Ni/S-I *	~ 0	~ 0
SiO₂	~ 0	~ 0

* Realizado con la muestra utilizada en [2].

^a Concentración de sitios ácidos superficiales por gramo de muestra.

^b Densidad de sitios ácidos superficiales por metro cuadrado de superficie.

Es un hecho conocido que el Ni metálico posee capacidad para la descomposición de NH₃ en N₂ e H₂, y que ésta depende de características como el tamaño de partícula y la estructura de la superficie metálica [27,39-41]. Por lo tanto, durante las experiencias de DTP-NH₃, se monitorearon, además de la señal característica correspondiente a NH₃ (m/e = 16), las señales correspondientes a H₂ (m/e = 2) y N₂ (m/e = 28). Las evoluciones de cada una en función de la temperatura en el reactor, se muestran en la Fig. III.12 para las tres muestras reducidas, junto con el resultado de las deconvoluciones utilizando picos Gaussianos. Vale aclarar que no se observaron señales correspondientes a N₂ y/o H₂ en los DTP-NH₃ con los soportes calcinados, indicando que éstos no poseen capacidad alguna para la descomposición de NH₃.

Las señales de desorción de H₂ se muestran en la Fig. III.12.1. La muestra Ni/SA presentó una señal ancha de desorción de H₂ (curva a) que comienza a los 200 °C y finaliza a los 750 °C, que fue deconvolucionada con cinco picos gaussianos. Los cuatro picos más intensos presentan máximos a 350 °C, 475 °C, 582 °C y 636 °C. En cambio, la muestra Ni/S (curva b), presentó una señal algo más estrecha, conformada por tres picos con máximos a 464 °C, 611 °C y 668 °C. Por su parte, para la muestra Ni/S-I (curva c) solamente se observó un pico de muy baja intensidad con un máximo a 650 °C.

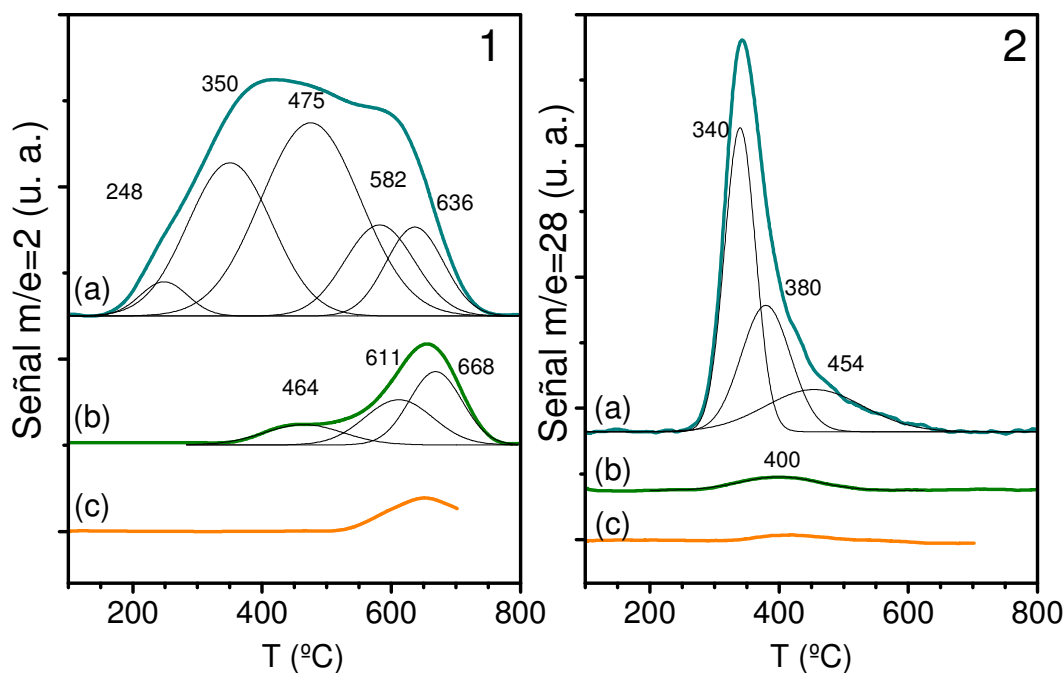


Figura III.12. Señales correspondientes a H_2 (1) y N_2 (2) en función de la temperatura del reactor. (a) Ni/SA, (b) Ni/S, (c) Ni/S-I.

Las señales $m/e = 28$, correspondientes al N_2 , se muestran en la Fig. III.12.2. Al igual que en el caso de la señal $m/e = 2$, la muestra Ni/SA presentó la señal más intensa, con un pico asimétrico, que comienza aproximadamente a 250°C y finaliza alrededor de los 600°C . Este pico asimétrico pudo ser ajustado con tres gaussianas, de máximo a 340°C , 380°C y 454°C . Ni/S, por su parte, solamente mostró una señal muy débil centrada a $T = 400^\circ\text{C}$, mientras que Ni/S-I no presentó una señal apreciable de desorción de N_2 .

Considerando la reacción de descomposición como una desorción disociativa (Ec. III.3) [27]:

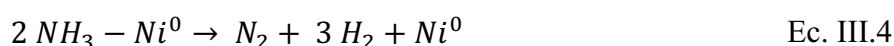


surge que las señales de H_2 y de N_2 , si provienen de dicha descomposición, deberían aparecer aproximadamente a la misma temperatura. Por lo tanto, estos resultados podrían interpretarse de la siguiente manera:

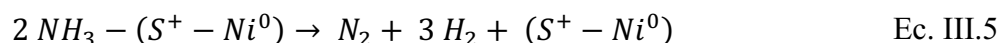
- a) Los picos de desorción de $H_{2(g)}$ a $T_{\max} > 500^\circ\text{C}$ presentes en los perfiles de las tres muestras (Fig. III.12.1) no se ven acompañados por picos de desorción de $N_{2(g)}$ (Fig

III.12.2). Consecuentemente, estos picos se pueden asignar a la liberación de H_2 que quedó absorbido, durante el procedimiento de reducción *in situ*, en las capas internas (red cristalina) de las nanopartículas de Ni [42]. La estabilidad de este $H_{2(\text{abs})}$ depende de las características estructurales de la fase metálica, lo que explicaría la presencia de más de un pico en cada muestra preparada por PD, y las diferencias de temperatura entre los máximos de los picos de cada muestra.

- b) La detección simultánea de $H_{2(g)}$ y $N_{2(g)}$ a $T_{\text{max}} < 500$ °C, detectada con las muestras preparadas por PD, puede ser atribuida a la quimisorción-desorción disociativa de NH_3 , según Ec. III.3.
- c) La ausencia de picos de desorción de H_2 a $T < 500$ °C y la señal casi despreciable de desorción de N_2 para Ni/S-I, permiten aseverar que esta muestra no presenta actividad apreciable en la descomposición de NH_3 , en comparación con Ni/S y Ni/SA.
- d) Ambas muestras preparadas por PD presentan picos de desorción de H_2 a 460-475 °C y de N_2 a 380-454 °C. Dichos picos son asignables a la desorción disociativa de NH_3 que se encuentra adsorbido sobre los sitios de Ni metálico (NH_3-Ni^0) [27,39]:



- e) La muestra Ni/SA presenta picos de desorción de H_2 y N_2 con máximos a 340-350 °C, que se pueden asignar a la descomposición de NH_3 que se encuentra adsorbido sobre sitios ácidos en íntimo contacto con las nanopartículas de Ni metálico:



La ausencia de los mismos en los perfiles de desorción de Ni/S, que presenta una bajísima concentración de sitios ácidos superficiales (Tabla III.13), está en acuerdo con dicha asignación.

A partir de los resultados obtenidos y de la interpretación propuesta, vale la pena resaltar dos diferencias importantes entre ambas muestras preparadas por PD. En primer lugar, en el caso de Ni/SA, el hecho de que la descomposición de $\text{NH}_3\text{-(S}^+\text{-Ni}^0)$ se produzca a menor temperatura que la descomposición de $\text{NH}_3\text{-Ni}^0$, indica que la adsorción de NH_3 sobre los sitios ácido-metal activa más efectivamente a la molécula de NH_3 para la reacción de descomposición que los sitios Ni^0 . En segundo lugar, la superficie activa de Ni/SA descompone mucho más fácilmente a la molécula de NH_3 que la de Ni/S (Fig. III.12). Por último, para Ni/S, la señal de $\text{H}_{2(\text{g})}$ correspondiente a la liberación de $\text{H}_{2(\text{abs})}$ es mucho más importante que la correspondiente a la descomposición de NH_3 , al contrario de lo que sucede para Ni/SA. Esto confirma lo que se dedujo a partir de los resultados de quimisorción de H_2 , XPS y TEM (Sección III.5.2): la naturaleza del soporte influye significativamente sobre los precursores obtenidos durante la preparación, lo que lleva, luego de la reducción, a superficies metálicas con estructura y propiedades físico-químicas y catalíticas diferentes, a pesar de que el tamaño de partícula metálica y superficie metálica expuesta son similares en ambas muestras. La superficie de Ni metálico generada por reducción del precursor calcinado Ni/SA, posee una capacidad de quimisorción de H_2 mucho menor pero una capacidad de descomposición de NH_3 mucho mayor que la superficie de Ni metálico generada por reducción del precursor calcinado Ni/S. Estas diferencias se pueden explicar considerando que Ni/SA presenta una concentración superficial de sitios ácidos en íntimo contacto con las nanopartículas metálicas mucho mayor que la que existe en Ni/S, los que son más activos para la descomposición de NH_3 que la superficie de Ni metálico por sí sola. Por lo tanto, es de esperar que el comportamiento catalítico en hidrogenación/hidrogenólisis de AM de ambas superficies sea particularmente diferente.

III.6. Modelo de Precipitación-Deposición

En base a los resultados de caracterización obtenidos, es posible plantear un mecanismo para explicar la precipitación-deposición de Ni sobre SiO_2 y sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este mecanismo también podría ser aplicable a Cu/S y a Co/S , aunque se requeriría una identificación más precisa de las fases de hidrosilicato formadas en los mismos para poder describirlo en detalle.

III.6.1. Consideraciones previas: especies en solución

Burattin *et al* han planteado previamente un modelo detallado para el mecanismo de precipitación-deposición de Ni^{2+} sobre SiO_2 [43]. Los autores solamente consideraron a la SiO_2 como soporte, y realizaron todas las preparaciones a pH variable y menor o igual que 5 [8,43], por lo que se hace necesario ampliar este modelo para comprender mejor los sólidos preparados en la presente tesis. Se deben tener en cuenta, en principio, una serie de factores que se listan a continuación:

- a) El pH utilizado en la preparación ($7,2 \pm 0,2$) es significativamente mayor que el punto isoeléctrico de la SiO_2 (1-3) [3]. En consecuencia, debido al ataque de los hidroxilos (OH^-), presentes en solución, a los grupos $-\text{OH}$ de la superficie de la sílice, ésta se encuentra cargada negativamente (Fig. III.13).

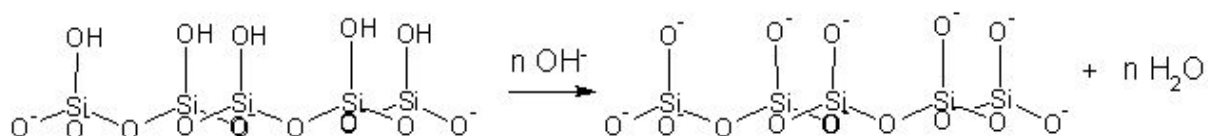
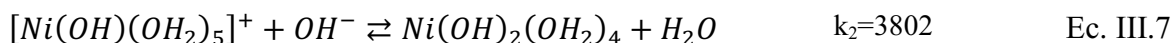
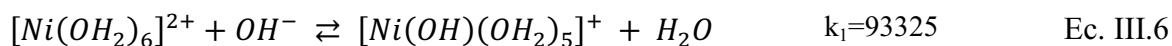


Figura III.13. Esquema del ataque de los iones OH^- en solución a los grupos OH superficiales de la SiO_2 .

b) Los iones Ni^{2+} en solución acuosa se encuentran normalmente hexacoordinados con moléculas de agua como ligandos. Los iones OH^- presentes en solución pueden reemplazar parcialmente los ligandos H_2O , generando complejos hidroxiacuosos:



La construcción del diagrama de especies para los tres complejos de Ni que aparecen en las Ecs. III.6 y III.7, utilizando los valores de las constantes k_1 y k_2 obtenidas de bibliografía [44], se muestra en la Fig. III.14. A pH 7,2, se tiene que las especies de Ni^{2+} en solución son en un 98,5 % el ión divalente $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, en un 1,45 % el ión monovalente $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^+$, y solamente en un 0,05 % el complejo neutro $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$.

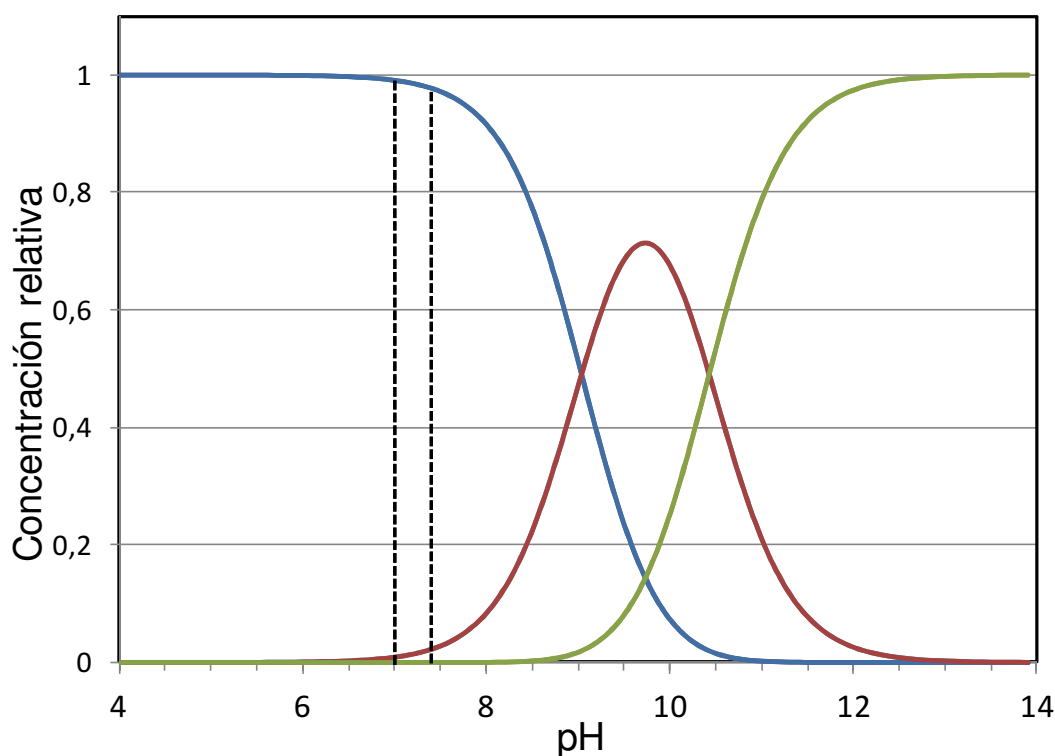


Figura III.14. Diagrama de especies de Ni^{2+} en solución. (—) $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, (—) $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^+$, (—) $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]$.

- c) La sílice presenta una cierta solubilidad en medio acuoso, que aumenta con factores como superficie específica, temperatura y pH. A 25 °C y pH neutro, la solubilidad de la sílice en agua se encuentra alrededor de las 100 ppm, es decir, $1,6 \cdot 10^{-3}$ M. El mecanismo aceptado [45] implica la función de los iones OH^- como catalizadores, para disolver el sólido generando ácido ortosilícico: $\text{Si}(\text{OH})_4$ (Fig. III.15).

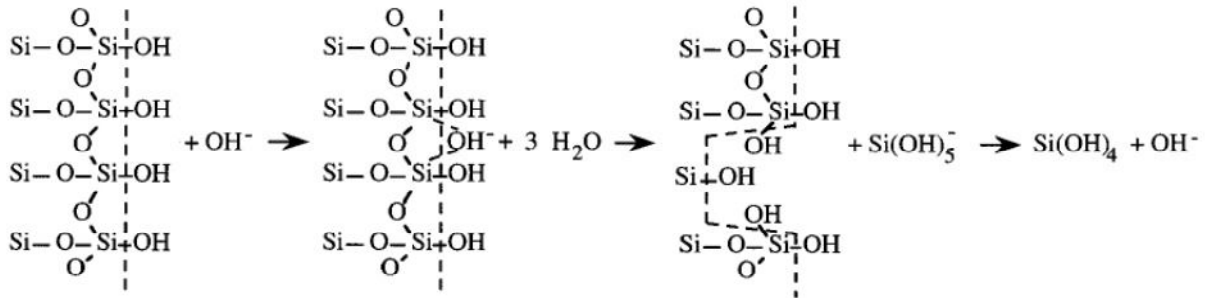
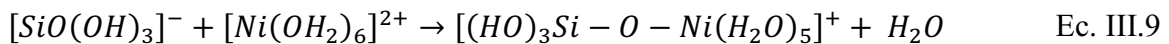
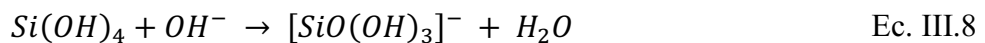


Figura III.15. Mecanismo de disolución de la sílice en medio acuoso.

Según Henry [46], esta especie en solución puede hidrolizarse (Ec. III.8) y luego condensar con la especie $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ por un mecanismo de heterocondensación (implica olación y oxolación) según Ec. III.9.



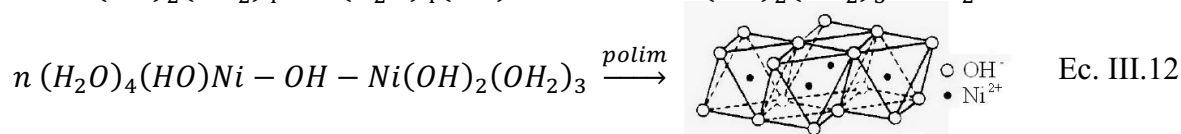
- d) Debido a la presencia de iones CO_3^{2-} provenientes de la solución básica, se debe considerar que puede ocurrir la precipitación de carbonatos e hidroxicarbonatos de Ni. Por ejemplo, la constante del producto de solubilidad de NiCO_3 a 25 °C es $K_{\text{ps}} = 1,42 \cdot 10^{-7}$ [44]. Corrigiendo por temperatura mediante la ecuación de Van't Hoff (considerando ΔH independiente de la temperatura) [47,48] se tiene que, a $T = 65$ °C, $K_{\text{ps}} = 4,1 \cdot 10^{-8}$, por lo que su solubilidad está en el orden de los $2 \cdot 10^{-4}$ M. Por otro lado, la solubilidad de un hidroxicarbonato de Ni de fórmula $\text{Ni}_3(\text{OH})_4\text{CO}_3$ a 25 °C es aproximadamente 10 mg/L

[49], es decir, en el orden de 10^{-5} M. Por lo tanto, se considera más probable la precipitación de un hidroxicarbonato de Ni ($Ni(OH)_x(CO_3)_y$) que de $NiCO_3$.

- e) La Ec. III.10 representa la hidrólisis de los iones CO_3^{2-} presentes en solución. La generación de iones hidroxilo mediante esta reacción provoca la reposición de los que se consumen en las diferentes etapas del mecanismo que se propone.



- f) La generación de iones OH^- debido a la hidrólisis de los iones CO_3^{2-} (Ec. III.10) podría provocar el desplazamiento hacia la derecha de las Ecs. III.6 y III.7, aumentando la proporción de los iones $[Ni(OH)(OH_2)_5]^+$ y $Ni(OH)_2(OH_2)_4$ respecto al total de especies de Ni^{2+} por encima de la calculada en el inciso (b) de esta misma sección. El complejo neutro $Ni(OH)_2(OH_2)_4$ en solución puede sufrir reacciones de autocondensación (olación), produciendo un dímero (Ec. III.11). A su vez, por polimerización de dicho dímero puede darse la formación de hidróxido de Ni, con estructura brucítica (Ec. III.12) [50].



En la literatura se acepta que la reacción de olación (Ec. III.11) ocurre a través de una sustitución nucleofílica que determina la velocidad de la reacción, en la que uno de los grupos -OH de una de las moléculas de $Ni(OH)_2(OH_2)_4$ es el nucleófilo y uno de los grupos -OH₂ de la otra molécula de complejo es el grupo saliente [50]. Al igual que la reacción de olación, la cinética de la heterocondensación (Ec. III.9) está gobernada por un ataque nucleofílico. Siendo $[SiO(OH)_3]^-$ un mejor nucleófilo que $Ni(OH)_2(OH_2)_4$, y

además la concentración de $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ significativamente mayor a la de $Ni(OH)_2(OH_2)_4$, se espera que la heterocondensación (Ec. III.9) se produzca más rápido que la olación (Ec. III.11).

III.6.2. Planteo del modelo para las muestras de Ni

En base a los resultados de caracterización presentados, y al análisis hecho en la sección anterior, se propone en esta sección un modelo de precipitación-deposición en dos “niveles”, que implican procesos químicos en serie. El primer paso, necesario para que ocurra el proceso, es la hidrólisis de los grupos –OH superficiales del soporte, según se describió en el ítem (a) de la Sección III.6.1 (Fig. III.13). A partir de esta superficie cargada negativamente, se produce la deposición de iones positivos que, paso a paso, forman el hidroxisilicato superficial. Un posible mecanismo para explicar dicha formación se describe a continuación. En adelante, por simplicidad, no se mostrarán los ligandos H_2O que no participen en las reacciones propuestas. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los iones Ni^{2+} siempre se encuentran en coordinación octaédrica, tanto en solución como en el sólido formado.

III.6.2.1. Nivel 1: Formación del hidroxisilicato superficial

Los iones Ni^{2+} y $Ni(OH)^+$ son atraídos electrostáticamente por las cargas negativas superficiales del soporte, uniéndose químicamente al mismo. Luego, los iones OH^- presentes en solución pueden neutralizar las cargas (+) superficiales generadas por la unión de los iones Ni^{2+} . Estas dos etapas se muestran en la Fig. III.16. Simultáneamente, la esfera de coordinación de los átomos Ni^{2+} comienza a modificarse al ser reemplazados los ligandos H_2O por los átomos de O adyacentes. Estas etapas pueden considerarse como la nucleación del filosilicato de Ni superficial.

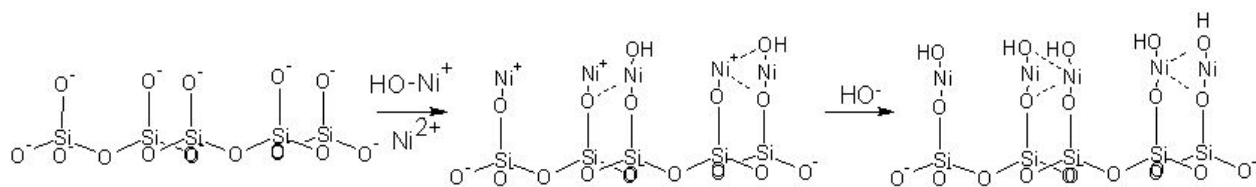


Figura III.16. Interacción de especies de Ni^{2+} y OH^- con la superficie del soporte (nucleación del filossilicato superficial).

Posteriormente, más iones $\text{Ni}(\text{OH})^+$ se introducen en los huecos octaédricos de la incipiente capa brucítica en formación, con el reemplazo de sus ligandos H_2O por los átomos de O previamente presentes en la estructura (Fig. III.17). A su vez, los iones OH^- en solución se enlazan a las cargas (+) generadas, neutralizándolas.

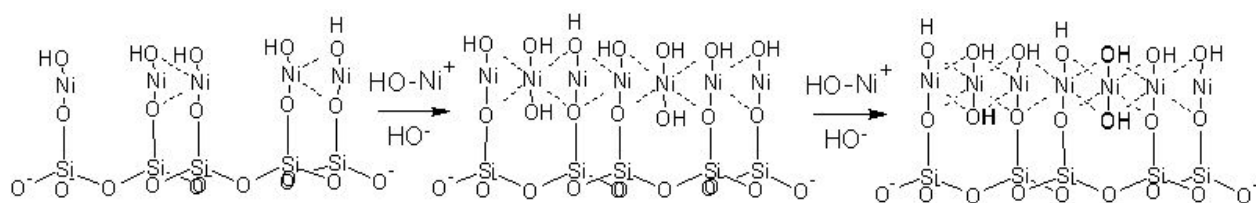


Figura III.17. Crecimiento de la capa octaédrica de Ni^{2+} sobre la superficie de la SiO_2 .

El resultado final es la formación de una capa trioctaédrica con estructura similar a la de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, con algunos de sus grupos $-\text{OH}$ reemplazados por los átomos de O de la estructura tetraédrica de SiO_2 [36], formando una estructura de filossilicato 1:1 de Ni superficial, cuya representación tridimensional se muestra en la Fig. III.18.

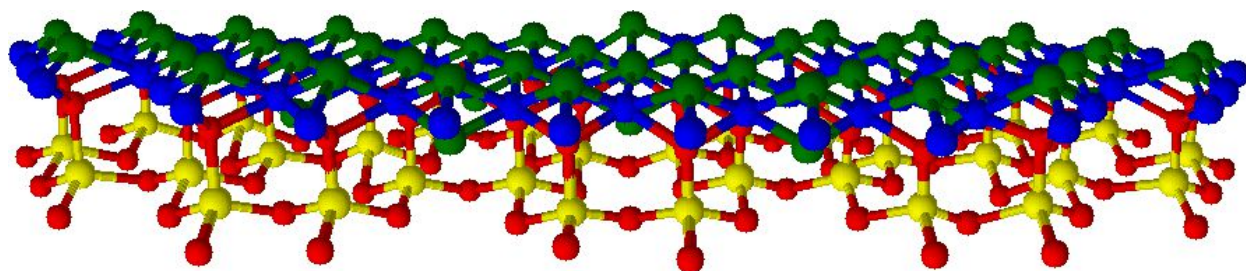


Figura III.18. Representación tridimensional del filossilicato 1:1 de Ni superficial $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Si (Amarillo), O (rojo), Ni (azul), OH (verde).

III.6.2.2. Nivel 2: Crecimiento del hidroxisilicato en láminas

El ácido ortosilícico Si(OH)_4 presente en solución debido a la disolución de SiO_2 , se hidroliza y condensa con la especie $[\text{Ni(OH}_2)_6]^{2+}$ según las reacciones en Ecs. III.8 y III.9, formando el monómero $[(\text{HO})_3\text{Si} - \text{O} - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$. Estos monómeros pueden condensar entre sí, utilizando la lámina de filosilicato 1:1 superficial como núcleo o germen [43], y generando la apilación de sucesivas láminas que conforman la estructura del filosilicato 1:1 anclado a la superficie del soporte (Fig. III.19). Esta estructura es la que se detecta en los difractogramas de rayos X de los precursores hidratados y calcinados de Co y Ni (Figs. III.2 y III.4), y en las micrografías TEM de las muestras de Ni reducidas (Fig. III.8 C-F y III.10). Esta reacción comienza a darse una vez que comenzó a formarse la capa superficial de filosilicato 1:1, por lo que llegado un momento se tendrán los procesos de Nivel 1 y Nivel 2 ocurriendo en paralelo. El número de láminas apiladas, es decir, la cantidad de filosilicato con estructura cristalina, dependerá de las velocidades relativas de ambos procesos, que a su vez, depende de la concentración de Si(OH)_4 en solución y de la superficie expuesta del soporte.

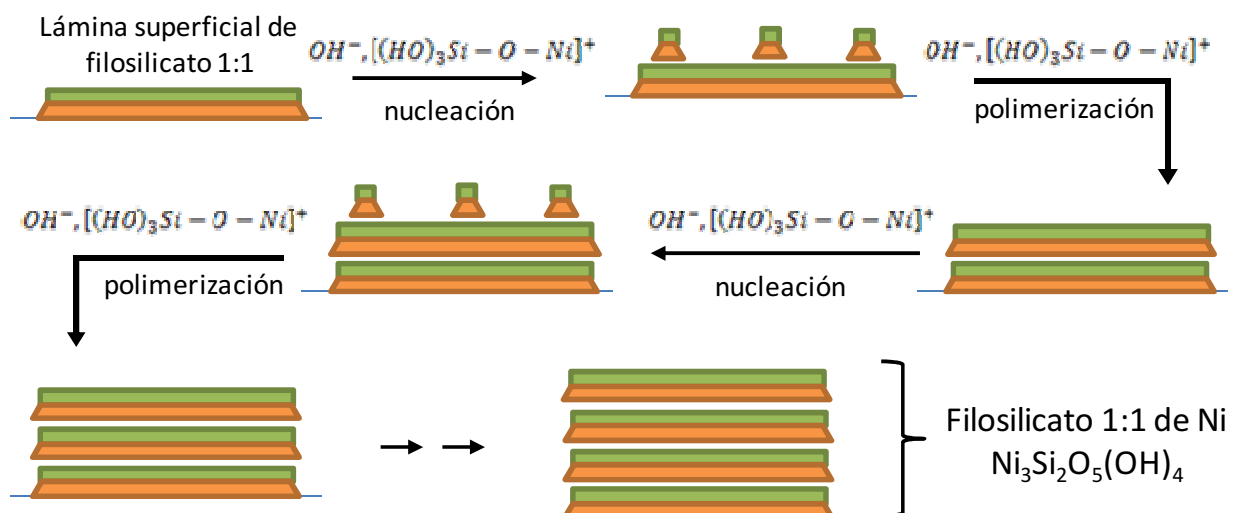


Figura III.19. Formación del filosilicato 1:1 de Ni por polimerización del precursor $[(\text{HO})_3\text{Si} - \text{O} - \text{Ni}]^+$ sobre la lámina de filosilicato superficial.

III.6.2.3. Nivel 2': Formación de hidroxicarbonatos e hidróxido de Ni superficiales

Tal como se mencionó en el inciso (f) de la Sección III.6.1, la generación de iones OH^- por hidrólisis de los iones CO_3^{2-} (Ec. III.10) desplazaría el equilibrio de las Ecs. III.6 y III.7 hacia la derecha, aumentando la concentración de la especie $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$ por encima del valor calculado en el inciso (b) de dicha sección. Por lo tanto, paralelamente al crecimiento en láminas apiladas del filosilicato 1:1 de Ni (Fig. III.19), puede darse la formación de hidróxido de Ni superficial, según Ecs. III.11 y III.12. Este hidróxido de Ni podría formarse a partir de la polimerización de $(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HO})\text{Ni} - \text{OH} - \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_3$ nucleada sobre la lámina superficial de filosilicato, de forma análoga a la polimerización de $[(\text{HO})_3\text{Si} - \text{O} - \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ (Fig. III.20). Otra posibilidad sería que la capa de hidróxido de Ni se formara en solución y luego se adsorbiera en capas sucesivas a partir de la lámina superficial de filosilicato.

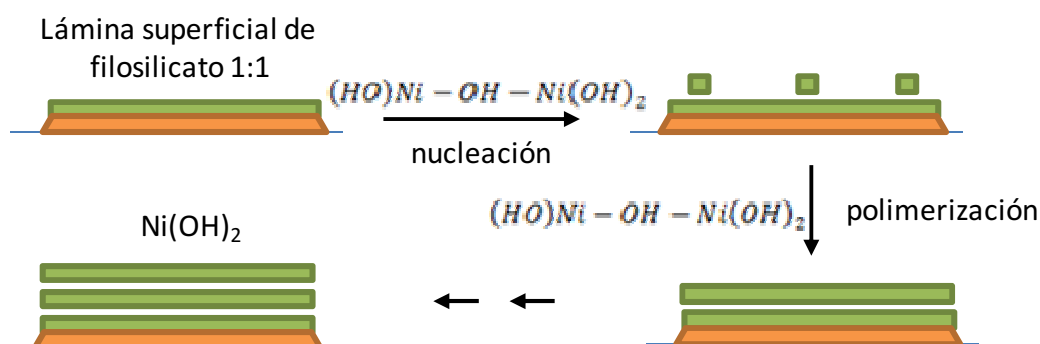


Figura III.20. Formación de las láminas de hidróxido de Ni por reacción entre las especies de Ni^{2+} en solución y posterior polimerización sobre la capa de $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ superficial.

Como se mencionó en el inciso (d) de la Sección III.6.1, existe también la posibilidad de que se forme un hidroxicarbonato de Ni, de fórmula $\text{Ni}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$. Por ejemplo, en la etapa propuesta en la Fig. III.16, las cargas (+) generadas por la adsorción de Ni^{2+} sobre los $-\text{O}^-$ de la SiO_2 podrían ser neutralizadas por iones CO_3^{2-} en vez de OH^- . Esto llevaría a la formación de un hidroxicarbonato de Ni anclado a la superficie del soporte.

La formación del filosilicato 1:1 de Ni con estructura laminar (Nivel 2) y la precipitación de hidróxido o hidroxicarbonato de Ni superficiales (Nivel 2') se producen en paralelo según el modelo propuesto. La proporción de filosilicato 1:1 de Ni y de hidróxido o hidroxicarbonato de Ni, será función de las velocidades relativas de estos dos procesos, lo que a su vez dependerá de las condiciones de precipitación empleadas.

III.6.3. Discusión

El modelo propuesto es consistente con los resultados obtenidos por DRX, RTP, XPS y TEM de las muestras de Ni preparadas por precipitación-deposición sobre SiO₂ y SiO₂-Al₂O₃, analizados en las secciones correspondientes. También es adecuado para explicar las diferencias encontradas entre Ni/S y Ni/SA, si se tiene en cuenta que:

- a) El punto isoeléctrico de SiO₂-Al₂O₃ es mayor que el de SiO₂ [3], por lo que su carga superficial a pH = 7,2 será menor. Esto provocaría una menor velocidad específica de nucleación para formar el filosilicato 1:1 superficial a partir de las especies Ni²⁺ y Ni(OH)⁺ (Fig. III.16). Por otro lado, la S_g de SiO₂-Al₂O₃ es mayor que la de SiO₂ (Tabla III.2), lo que tendería a aumentar la velocidad de formación del filosilicato superficial, compensando el efecto de la menor carga superficial, al menos parcialmente.
- b) Tanto la solubilidad como la velocidad de disolución del ácido ortosilícico Si(OH)₄ se ven disminuidas con la presencia de Al₂O₃ en el soporte [51]. Esto provocaría una menor concentración de Si(OH)₄ en solución para SiO₂-Al₂O₃ que para SiO₂, disminuyendo la velocidad de formación de láminas apiladas de Ni₃Si₂O₅(OH)₄ (Nivel 2, Fig. III.18).
- c) El resultado de la mayor S_g y la menor velocidad de formación de láminas, es una fase de filosilicato 1:1 de Ni más dispersa y con menor grado de cristalinidad en Ni/SA que en Ni/S, en acuerdo con la menor intensidad de los picos de difracción del precursor hidratado Ni/SA respecto a Ni/S (Tabla III.3), y con la menor cantidad de láminas apiladas

observadas por TEM (Figs. III.8.E vs III.8.C y III.10). Esto también es coherente con la mayor intensidad de la señal Ni 2p_{3/2} en el espectro de XPS del precursor calcinado de Ni/SA respecto a Ni/S (Fig. III.7.1). Además, en acuerdo con esto, en la Tabla III.14 se muestran los resultados de la deconvolución de los perfiles de RTP de Ni/S y Ni/SA (Fig. III.5), que indican que la fase filosilicato 1:1 de Ni formada sobre Ni/SA es más fácilmente reducible, y por lo tanto menos estable, que la formada sobre Ni/S.

- d) La concentración de especies Ni²⁺ y CO₃²⁻ sería aproximadamente la misma en la solución, independientemente del soporte utilizado. Suponiendo que la interacción con el soporte no presenta una gran influencia en el proceso de Nivel 2' (Sección III.6.2.3), esto implicaría una velocidad similar de formación de fases Ni(OH)₂ y/o Ni(OH)_x(CO₃)_y, tanto si se usa SiO₂ o SiO₂-Al₂O₃ como soporte. Por lo tanto, una menor velocidad de formación de láminas de filosilicatos (Nivel 2) resultaría en una mayor proporción de hidróxido o hidroxicarbonato de Ni (Nivel 2'), ya que ambos procesos son competitivos. Los compuestos formados por el Nivel 2' se descompondrían fácilmente a NiO durante la calcinación en aire [5]. La mayor concentración de NiO en el precursor calcinado Ni/SA que en el precursor calcinado Ni/S (Tabla III.14) está en acuerdo con lo anterior.

Tabla III.14. Deconvolución de los perfiles de RTP de los precursores calcinados Ni/S y Ni/SA.

Muestra	Pico 1 ^a		Pico 2 ^b		Pico 3 ^b		Pico 4 ^b	
	T ₁ ^c (°C)	I ^d (%)	T ₂ ^c (°C)	I ^d (%)	T ₃ ^c (°C)	I ^d (%)	T ₄ ^c (°C)	I ^d (%)
Ni/S	421	3,8	571	50,8	632	32	684	13,4
Ni/SA	395	12,7	535	87,3	-	-	-	-

^a Corresponde a NiO.

^b Corresponde a fases de filosilicato de Ni con distinta estabilidad relativa.

^c Temperatura del máximo de cada pico.

^d Intensidad relativa de cada pico (área/área total).

e) La baja concentración de NiO en ambos precursores calcinados, indica en general una mayor velocidad del proceso de Nivel 2 que de los de Nivel 2', en acuerdo con la mayor velocidad de formación del monómero $[(HO)_3Si - O - Ni(H_2O)_5]^+$ por heterocondensación que de $(H_2O)_4(HO)Ni - OH - Ni(OH)_2(OH_2)_3$ por olación, apuntado en el inciso (f) de la Sección III.6.1.

Debido al menor número de resultados de caracterización fisicoquímica, resulta difícil plantear un modelo de precipitación-deposición para Cu^{2+} y Co^{2+} sobre SiO_2 . Es indudable que en ambos casos, en mayor o menor grado, ocurre la formación de una especie de hidroxisilicato, aunque su estructura no está identificada, por lo que no es posible plantear un mecanismo detallado para la formación de los mismos, como se hizo para las muestras de Ni. De todos modos, es altamente probable que la formación de los compuestos presentes en los precursores ocurra a través de un mecanismo similar, teniendo en cuenta que:

- a) Al igual que en el caso del Ni^{2+} , es factible la precipitación de hidroxicarbonatos de fórmula $Cu(OH)_x(CO_3)_y$ y de $Co(OH)_x(CO_3)_y$ en las condiciones de preparación utilizadas [11].
- b) Los iones Cu^{2+} y Co^{2+} también presentan en general una coordinación octaédrica en solución acuosa. De forma análoga al inciso (b) de la Sección III.6.1, se construyeron los diagramas de especiación en función del pH para Cu^{2+} y Co^{2+} con las constantes de formación de los complejos hidroxiacuosos obtenidas de bibliografía [44,52]. Para el caso del Cu^{2+} , se obtuvo que a $pH = 7,2$, las especies de Cu^{2+} en solución son en un 26 % el ión divalente $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$, en un 42 % el ión monovalente $[Cu(OH)(OH_2)_5]^+$, y en un 32 % el complejo neutro $Cu(OH)_2(OH_2)_4$. En cambio, para el caso del Co^{2+} , se tiene en un 99,65 % el ión divalente $[Co(OH_2)_6]^{2+}$, en un 0,31 % el ión monovalente $[Co(OH)(OH_2)_5]^+$, y solamente en un 0,04 % el complejo neutro $Co(OH)_2(OH_2)_4$.

- c) La proporción de equilibrio de la especie eléctricamente neutra $Co(OH)_2(OH_2)_4$, necesaria para la reacción de oxidación conducente a la formación de hidróxido del metal (Ecs. III.11 y III.12), es extremadamente baja. Por el contrario, la proporción de la especie $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ a partir de la cual se formaría la capa de hidroxisilicato superficial y la estructura del hidroxisilicato soportado por reacción con los iones $[SiO(OH)_3]^-$ (Ecs. III.8 y III.9 y Fig. III.19) es muy elevada. Esto se condice con los resultados de caracterización del precursor calcinado Co/S, a partir de los cuales se deduce la ausencia de $Co(OH)_2$ o de $Co(OH)_x(CO_3)_y$ en el precursor hidratado, y solamente se detecta una fase de hidroxisilicato de Co, muy estable térmicamente, que no se descompone durante la calcinación en aire y es muy difícil de reducir en atmósfera de H_2 (Sección III.3.3, Fig. III.5).
- d) En cambio, en el caso del Cu^{2+} , la proporción del complejo $Cu(OH)_2(OH_2)_4$ es elevada, por lo que sería más probable la precipitación de una fase brucítica de hidróxido del metal a través de la reacción de oxidación (Ecs. III.11 y III.12) que en el caso de Co^{2+} y de Ni^{2+} . De todos modos, la proporción de especies $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ y $[Cu(OH)(OH_2)_5]^+$, a partir de las cuales se formaría la fase de hidroxisilicato superficial por reacción entre las mismas y la superficie del soporte, sigue siendo significativa. Por lo tanto sería factible la formación de una fase formada por $Cu(OH)_2$ y/o $Cu(OH)_x(CO_3)_y$ altamente dispersa y firmemente anclada al soporte (análogamente a lo representado en Fig. III.20) ya que no es posible su detección por DRX del precursor hidratado (Fig. III.2-b), y además, la fase de CuO generada por calcinación en aire a 500 °C se encuentra también altamente dispersa (Fig. III.4-a). De todos modos no se cuenta con evidencia suficiente para identificar claramente la fase de Cu^{2+} presente en los precursores, ya que tanto el hidroxisilicato de Cu como $Cu(OH)_2$ y

$\text{Cu}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$ son compuestos más termolábiles que los hidroxisilicatos de Ni o Co, y se descomponen simultáneamente durante la calcinación en aire.

III.7. Conclusiones

Se prepararon por el método de precipitación-deposición a pH constante, cuatro muestras monometálicas: tres de ellas son de Cu, Co y Ni sobre SiO_2 , y una de Ni sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las condiciones de la preparación resultaron adecuadas para que los iones metálicos inicialmente presentes en solución fueran depositados exclusivamente en la superficie del soporte, lo cual fue evidenciado por los resultados obtenidos con distintas técnicas de caracterización, especialmente difracción de rayos X de los precursores hidratados, determinación del contenido metálico por A.A. en los precursores calcinados y reducción a temperatura programada. Las especies nucleadas en la superficie del soporte reaccionaron con el mismo, produciendo compuestos de interacción que pudieron identificarse como hidroxisilicatos de Cu, Co y Ni según el caso, y particularmente como filosilicatos 1:1 en el caso del Ni. Los hidroxisilicatos de Ni y Co formados son muy estables y no sufren grandes modificaciones durante la calcinación, mientras que el hidroxisilicato de Cu y otras fases posiblemente formadas en simultáneo con este compuesto son menos estables y se descomponen formando una fase de CuO altamente disperso.

Luego de la activación en corriente de H_2 , en todas las muestras preparadas por el método de precipitación-deposición se detectó una fase metálica compuesta por cristalitas de tamaño pequeño. El tamaño de partícula metálica para Cu/S fue determinado por titulación con N_2O , y para Ni/S y Ni/SA por un método indirecto en base a los espectros XPS, y confirmado por observaciones TEM. Se estableció entonces que, gracias a la elevada interacción metal-soporte en los precursores, no hubo aglomeración de cristalitas y cada partícula está

conformada por un único cristalito con un tamaño promedio de 4-5 nm, aproximadamente. Estos resultados se extrapolaron para el caso de Co/S, debido a la alta interacción Co^{2+} -soporte en el precursor calcinado y al tamaño de cristalito pequeño en la muestra reducida. Por lo tanto, la fase metálica obtenida para todas las muestras preparadas por precipitación-deposición estuvo compuesta por nanopartículas, sin aglomeración de cristalitos.

Los sólidos obtenidos en esta tesis por el método de precipitación-deposición a pH constante, son similares a los obtenidos en bibliografía por el método clásico de precipitación-deposición homogénea (HDP, *homogeneous deposition-precipitation*) [1,4,7-9,14], que no incluye control del pH. Sin embargo, el método a pH constante posee la ventaja de un mejor control de las variables de preparación: además del pH, es más sencillo controlar, por ejemplo, el tiempo y la temperatura de precipitación, lo que permitiría modular las propiedades de los sólidos obtenidos. Por lo tanto, se considera que el método desarrollado y utilizado en esta tesis es superior de lo actualmente considerado en la literatura especializada, y además, sería de fácil implementación en la preparación de catalizadores a mediana o gran escala.

Las propiedades de las muestras preparadas por precipitación-deposición se compararon con las de muestras análogas preparadas por impregnación a humedad incipiente. Se confirmó que utilizando el método de precipitación-deposición se puede lograr una interacción entre la fase metálica y el soporte mucho más fuerte que cuando se usa impregnación a humedad incipiente. Esta interacción fuerte conduce, luego del proceso de reducción, a la obtención de una fase metálica compuesta por nanopartículas, con tamaños en el rango entre 3 y 7 nm, distribuidas homogéneamente sobre la superficie del soporte. En consecuencia, las muestras preparadas por precipitación-deposición poseen una superficie de metal expuesto mucho mayor que las preparadas por impregnación, incluso en los casos en los que el grado de reducción no es completo. Además, a partir de los resultados de quimisorción de H_2 y DTP-

NH_3 de las muestras de Ni, se determinó que tanto las diferencias en interacción metal-soporte como la naturaleza del soporte utilizado influyen sobre el tipo de superficie expuesta por las muestras reducidas. Particularmente, a pesar de poseer una fase metálica con partículas de tamaño similar, Ni/SA presentó una capacidad específica de quimisorción de H_2 mucho menor que Ni/S, pero una capacidad de descomposición de NH_3 mucho mayor, conjuntamente con la presencia de sitios ácidos superficiales aportados por el soporte. Es de esperar entonces que ambas muestras de Ni preparadas por precipitación-deposición posean un comportamiento catalítico diferente entre sí, y que todas las muestras preparadas por precipitación-deposición posean un comportamiento catalítico diferente al de las muestras preparadas por impregnación, más allá de una mayor actividad global por el aumento de la superficie expuesta.

Por último, a partir de los resultados de caracterización, fue posible proponer un mecanismo para la precipitación-deposición a pH constante para Ni/S y Ni/SA, que también es consistente con las características fisicoquímicas de Cu/S y Co/S.

III.8. Bibliografía

- [1] J. W. Geus, A. J. van Dillen, *Preparation of Supported Catalysts by Deposition-Precipitation*, en *Preparation of Solid Catalysts*, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), VCH, Weinheim, p.460, 1999.
- [2] C. I. Meyer, *Síntesis de γ butirolactona por hidrogenación selectiva de anhídrido maleico mediante catalizadores metálicos soportados*, Tesis Doctoral, UNL, Santa Fe, 2009.
- [3] Marek Kosmulski, *Chemical Properties of Material Surfaces*, Marcel Dekker, 2001.
- [4] A. Gil, A. Díaz, L. M. Gandía, M. Montes, *Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts*, Appl. Catal. A 109 (1994) 167-179.
- [5] A.J. Majewski, J. Wood, W. Bujalski, *Nickel-silica core@shell catalyst for methane reforming*, Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 14531-14541.
- [6] J. A. Anderson, S. E. Falconer, M. Galán-Fereres, *Ni/sepiolite hydrogenation catalysts Part 1: Precursor-support interaction and nature of exposed metal surfaces*, Spec. Acta Part A 53 (1997) 2627-2639.
- [7] M. Montes, Ch. Penneman de Bosscheyde, B.K. Hodnett, F. Delannay, P. Grange, B. Delmon, *Influence of metal-support interactions on the dispersion, distribution, reducibility and catalytic activity of Ni/SiO₂ catalysts*, Appl. Catal. 12 (1984) 309-330.
- [8] P. Burattin, M. Che, C. Louis, *Characterization of the Ni(II) phase formed on Silica upon deposition-precipitation*, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 7060-7074.
- [9] G. L. Bezemer, P. B. Radstake, V. Koot, A. J. van Dillen, J. W. Geus, K. P. de Jong, *Preparation of Fischer-Tropsch cobalt catalysts supported on carbon nanofibers and silica using homogeneous deposition-precipitation*, J. Catal. 237 (2006) 291-302.
- [10] C. Suryanarayana, M. Grant Norton, *X-ray diffraction: A practical approach*, Springer Science+business media, N.Y. ,1998.
- [11] A. J. Marchi, *Desarrollo de catalizadores de óxidos mixtos para la obtención de alcoholes a partir de gas de síntesis*, Tesis Doctoral, UNL, Santa Fe, 1988.
- [12] C. J. G. Van der Grift, A. F. H. Wielers, A. Mulder, J. W. Geus, *The reduction behaviour of silica-supported copper catalysts prepared by deposition-precipitation*, Termoch. Acta 171 (1990) 95-113.
- [13] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*, Springer-Verlag, Berlin, 2011.

- [14] C. J. G. Van der Grift, A. Mulder, J. W. Geus, *Characterization of Silica-supported Copper catalysts by means of temperature-programmed reduction*, Appl. Catal. 60 (1990) 181-192.
- [15] A. J. Marchi, J. L. Fierro, J. Santamaría and A. Monzón, *Dehydrogenation of isopropyl alcohol on a Cu/SiO₂ catalyst: a study of the activity evolution and reactivation of the catalyst*, Appl. Catal. A 142 (1996) 375–386.
- [16] M. M. Villaverde, N. M. Bertero, T. F. Garetto, A. J. Marchi, *Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts*, Catal. Today 213 (2013) 87-92.
- [17] A. A. Khassin, T. M. Yurieva, G. N. Kustova, L. M. Plyasova, T. A. Krieger, I. S. Itenberg, M. P. Demeshkina, T. V. Larina, V. F. Anufrienko, V. N. Parmon, *Evolution of the structure of Co stevensites during its treatment in the air, inert gas flow and flowing hydrogen*, Mater. Res. Innovations 4 (2001) 251-261.
- [18] C. I. Meyer, S.A. Regenhardt, A. J. Marchi, T. F. Garetto, *Gas phase hydrogenation of maleic anhydride at low pressure over silica-supported cobalt and nickel catalysts*, Appl. Catal. A 417 (2012) 59-65.
- [19] T. Vralstad, H. K. Magnusson, J. Sjöblom, *Formation of a three-dimensional mesostructured cobalt smectite during deposition-precipitation functionalization of mesoporous SBA-15*, Microp. Mesop. Mat. 106 (2007) 155-161.
- [20] I. Puskas, T. H. Fleisch, J. B. Hall, B. L. Meyers, R. T. Roginski, *Metal-support interactions in precipitated, Magnesium-promoted Cobalt-silica catalysts*, J. Catal. 134 (1992) 615-628.
- [21] M. Nieva, M. Villaverde, A. Monzón, T. Garetto, A. Marchi, *Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts*, Chem. Eng. J. 235 (2014) 158–166.
- [22] F. Pompeo, N. N. Nichio, M. G. González, M. Montes, *Characterization of Ni/SiO₂ and Ni/Li-SiO₂ catalysts for methane dry reforming*, Catal. Today 107-108 (2005) 856-862.
- [23] N. M. Bertero, A. Trasarti, C. R. Apesteguía, A. J. Marchi, *Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO₂: a comprehensive study of the phenomenon*, Appl. Catal. A 394 (2011) 228–238.
- [24] N. Keghouche, S. Chettibi, F. Latrèche, M. M. Bettahar, J. Belloni, J. L. Marignier, *Radiation-induced synthesis of α -Al₂O₃ supported nickel clusters: characterization and catalytic properties*, Rad. Phys. Chem. 74 (2005) 185-200.
- [25] J.-H. Lee, E.-G. Lee, O.-S. Joo, K.-D. Jung, *Stabilization of Ni/Al₂O₃ catalyst by Cu addition for CO₂ reforming of methane*, Appl. Catal. A 269 (2004) 1-6.
-

-
- [26] L. J. Garces, B. Hincapie, R. Zerger, S. L. Suib, *The effect of temperature and support on the reduction of cobalt oxide: an in situ X-ray diffraction study*, J. Phys. Chem. C (2015) DOI:10.1021/jp5124184.
- [27] S. A. Regenhardt, C. I. Meyer, T. F. Garetto, A. J. Marchi, *Selective gas-phase hydrogenation of maleic anhydride over Ni-supported catalysts: Effect of support on the catalytic performance*, Appl. Catal. A 449 (2012) 81-88.
- [28] Y. Liu, D. Liu, *Study of bimetallic Cu-Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide hydrogenation*, Int. J. of Hydrog. Energy 24 (1999) 351-354.
- [29] S. L. Soled, E. Iglesia, R. A. Fiato, J. E. Baumgartner, H. Vroman, S. Miseo, *Control of metal dispersion and structure by changes in the solid-state chemistry of supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts*, Topics Catal. 26 (2003) 101-109.
- [30] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, K. Yuma, Y. Obata, *Distinction between Surface and Bulk Oxidation of Cu through N₂O Decomposition*, J. Catal. 196 (2000) 195-199.
- [31] D. A. Shirley, *High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence band of gold*, Phys. Rev. B 5 (1972) 4709-4714.
- [32] A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom, C. J. Powell, *NIST Standard reference database 20*, version 4.1 (Web version, <http://srdata.nist.gov/xps>) 2012.
- [33] M.V. Bykova, D. Yu. Ermakov, V.V. Kaichev, O.A. Bulavchenko, A.A. Saraev, M. Yu. Lebedev, V.A. Yakovlev, *Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study*, Appl. Catal. B 113-114 (2012) 296-307.
- [34] Z. Li, L. Mo, Y. Kathiraser, S. Kawi, *Yolk-Satellite-Shell structured Ni-Yolk@Ni@SiO₂ nanocomposite: Superb catalyst toward methane CO₂ reforming reaction*, ACS Catal. 4 (2014) 1526-1536.
- [35] P. L. Gai, E. D. Boyes, *Electron microscopy in heterogeneous catalysis*, IoP Publishing, 2003.
- [36] H. Kodama, *Phyllosilicates*, en *Handbook of Soil Sciences*, P. M. Huang, M. E. Summer (Eds.), CRC Press, Boca Raton, 2012.
- [37] D. L. Bhering, M. Nele, J. C. Pinto, V. M. M. Salim, *Preparation of high loading silica-supported nickel catalyst: analysis of the reduction step*, Appl. Catal. A 234 (2002) 55-64.
- [38] T. Irifune, K. Kuroda, N. Funamori, T. Uchida, T. Yagi, T. Inoue, N. Miyajima, *Amorphization of Serpentine at high pressure and high temperature*, Science 272 (1996) 1468-1470.
-

- [39] C. I. Meyer, S. A. Regenhardt, M. E. Bertone, A. J. Marchi, T. F. Garetto, *Gas-phase maleic anhydride hydrogenation over Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: effect of metal loading*, Catal. Lett. 143 (2013) 1067-1073.
- [40] C. Plana, S. Amenise, A. Monzón, E. García-Bordejé, *Ni on alumina-coated cordierite monoliths for in situ generation of CO-free H₂ from ammonia*, J. Catal. 275 (2010) 228-235.
- [41] X.-K. Li, W.-J. Ji, J. Zhao, S.-J. Wang, C.-T. Au, *Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15*, J. Catal. 236 (2005) 181-189.
- [42] S. Velu, S. K. Gangwal, *Synthesis of alumina supported nickel nanoparticle catalysts and evaluation of nickel metal dispersions by temperature programmed desorption*, Sol. State Ionics 177 (2006) 803-811.
- [43] P. Burattin, M. Che, C. Louis, *Molecular approach to the mechanism of deposition-precipitation of the Ni(II) phase on silica*, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 2722-2732.
- [44] J. E. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th Ed., McGraw-Hill, 1999.
- [45] R. K. Iler, *The chemistry of silica*, John Wiley and Sons, New York, 1979.
- [46] M. Henry, *Retrosynthesis in inorganic crystal structures: application to nesosilicate and inosilicate networks*, Coord. Chem. Rev. 178-180 (1998) 1109-1163.
- [47] J. R. Elliott, C. T. Lira, *Chemical Engineering Thermodynamics (2nd Ed.)*, Prentice Hall, New York, 2012.
- [48] D. G. Archer, *Thermodynamic properties of import to environmental processes and remediation. II. Previous thermodynamic property values for Nickel and some of its compounds*, J. Phys. Chem. Ref. Data 28 (1999), 1485-1507.
- [49] Norilsk Nickel, *Nickel Hydroxycarbonate Safety Data Sheet*, Revision 30.12.2009, http://www.phonlawat.com/images/introc_1288845150/NICKEL%20CARBONATE%20FINLAND%20ENG%20MSDS.pdf.
- [50] C. Livage, H. Henry, C. Sanchez, *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*, Prog. Solid State Chem. 18 (1988) 259-341.
- [51] R. K. Iler, *Effect of adsorbed alumina on the solubility of amorphous silica in water*, J. Colloid. Interf. Sci. 43 (1973) 399-408.
- [52] M.-S. Lee, Y.-J. Oh, *Chemical equilibria in a mixed solution of nickel and cobalt chloride*, Mater. Trans. 46 (2005) 59-63.

CAPÍTULO IV

EVALUACIÓN CATALÍTICA DE
MUESTRAS MONOMETÁLICAS

CAPÍTULO IV

EVALUACIÓN CATALÍTICA DE MUESTRAS MONOMETÁLICAS

Contenidos

IV.1. Introducción	IV-3
IV.2. Catalizadores soportados sobre SiO₂	IV-5
IV.2.1. Conversión de anhídrido maleico	IV-5
IV.2.2. Rendimientos en los productos	IV-7
IV.2.2.1. Catalizador Cu/SiO ₂	IV-7
IV.2.2.2. Catalizador Co/SiO ₂	IV-8
IV.2.2.3. Catalizador Ni/SiO ₂	IV-12
IV.2.3. Resumen parcial comparativo	IV-17
IV.2.4. Oxidación a temperatura programada	IV-22
IV.3. Catalizador Ni/SiO₂-Al₂O₃	IV-28
IV.3.1. Conversión de anhídrido succínico	IV-29
IV.3.2. Rendimientos en productos de hidrogenólisis	IV-31
IV.3.3. Oxidación a temperatura programada	IV-33
IV.4. Resumen y discusión para catalizadores de Ni	IV-35
IV.4.1. Actividad hidrogenolítica y selectividad a γ -butirolactona.....	IV-36
IV.4.2. Desactivación y oxidación a temperatura programada	IV-46
IV.5. Resumen y conclusiones	IV-50
IV.6. Bibliografía	IV-53

IV.1. Introducción

En este capítulo se describen y discuten los resultados de la evaluación catalítica de los sólidos basados en Cu, Ni y Co, obtenidos por precipitación-deposición a pH constante sobre SiO₂ y SiO₂-Al₂O₃, cuya preparación y caracterización se trataron en el Cap. III.

El esquema general de reacción para la hidrogenación de anhídrido maleico (AM) en fase gas, propuesto en las primeras publicaciones sobre el tema, implica solamente reacciones en serie [1-3]: Hidrogenación de AM a anhídrido succínico (AS), hidrogenólisis de AS a γ -butirolactona (GBL), hidrogenólisis de GBL a tetrahidrofurano (THF), e hidrogenólisis de THF para dar un número de subproductos como ácido propiónico (AP), ácido butírico, propanol, butanol, etanol, etano, metano, ésteres y acetona. Estudios posteriores han llevado a un mejor entendimiento de la química del proceso, estando ampliamente aceptado en la bibliografía un esquema como el presentado en la Fig. I.1 del Cap. I [4-6]. Este esquema postula que subproductos como el AP y otros provienen de la hidrogenólisis de AM, AS y/o GBL, que la GBL se encuentra en equilibrio con el butanodiol (BDO), y que a su vez, la GBL y el BDO pueden generar THF.

Posteriormente fue demostrado que, en las condiciones de reacción empleadas en esta tesis, y sobre catalizadores basados en Co y Ni, dicho esquema de reacción puede simplificarse dando como resultado el que se muestra en la Fig. IV.1 [7-9]. En la Sección IV.2.2.3 se muestran resultados de experiencias variando el tiempo de contacto, utilizando el catalizador Ni/S, que confirman la validez del esquema propuesto. Las reacciones consideradas, entonces, son:

- Hidrogenación del doble enlace C=C del AM para dar AS

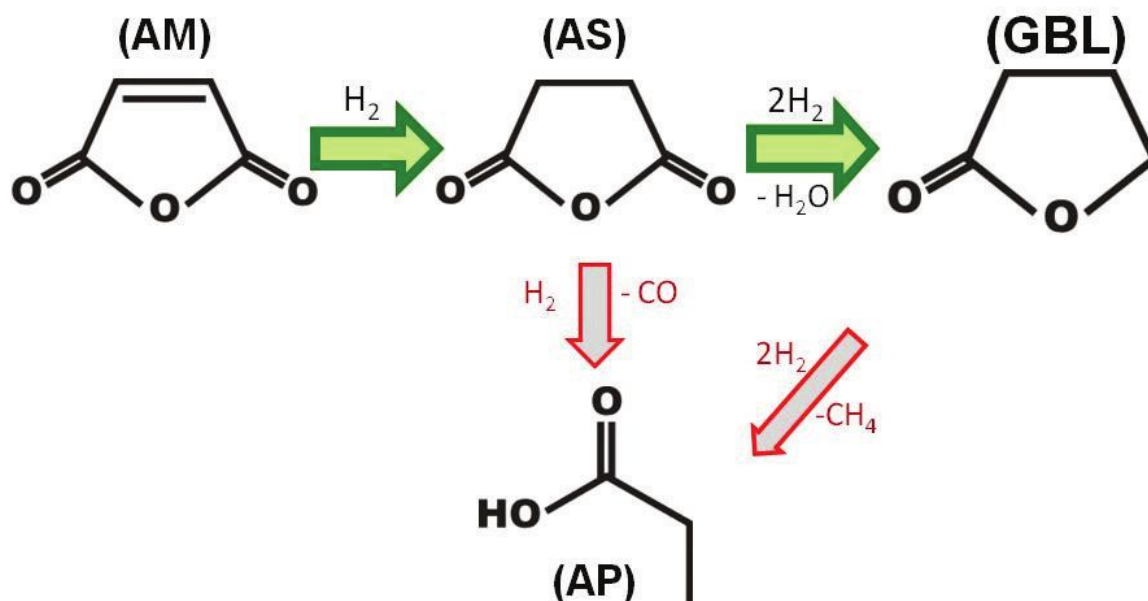


Figura IV.1. Esquema de reacción para la hidrogenación de AM en fase gas a presión atmosférica ($W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g h mol}^{-1}$; $T = 170\text{-}220 \text{ }^\circ\text{C}$; $H_2/AM \cong 90$).

- Hidrogenólisis del doble enlace C=C de uno de los grupos carbonilo de AS para dar GBL
- Hidrogenólisis de uno de los enlaces C-C y uno de los enlaces C-O vecinos a uno de los grupos carbonilo de AS para dar AP + CO
- Hidrogenólisis de los enlaces C-C y C-O del C₄ del anillo de la GBL para dar AP + CH₄.

Las experiencias de actividad catalítica en hidrogenación/hidrogenólisis de AM en fase gas se realizaron en el equipo y las condiciones descritas en el Cap. II (Sección II.4). Los catalizadores fueron evaluados a 170 °C, 195 °C y 220 °C, con un tiempo de contacto W/F_{AM}^0 de 11,9 g h mol⁻¹. En acuerdo con el esquema de reacción propuesto, los únicos productos detectados en el análisis cromatográfico en todas las experiencias realizadas fueron: AM, AS, GBL, AP y CH₄.

En el presente capítulo, en primer lugar, se estudió el comportamiento de los catalizadores metálicos soportados sobre SiO₂ (S), con el objetivo de comparar la actividad y selectividad

de los distintos metales, Cu, Co y Ni, en la hidrogenación/hidrogenólisis de AM a GBL, utilizando un soporte que sea lo más inerte posible en estas reacciones.

Luego se presentan los resultados de evaluación catalítica de la muestra Ni/SiO₂-Al₂O₃ (Ni/SA), para verificar si las diferencias en las características fisicoquímicas observadas con respecto a Ni/S poseen una influencia significativa sobre la hidrogenación/hidrogenólisis de AM a GBL. Por último, se comparan y discuten los resultados de actividad catalítica y de oxidación a temperatura programada de ambas muestras de Ni preparadas por precipitación-deposición, con los de sus análogos preparados por impregnación a humedad incipiente, para determinar la influencia tanto del soporte como del método de preparación.

IV.2. Catalizadores soportados sobre SiO₂

Previo a los experimentos de actividad catalítica, las muestras Cu/S y Ni/S fueron activadas in-situ en las condiciones presentadas en el Cap. III (Sección III.4.1, Tabla III.6). La muestra Co/S, en cambio, fue reducida ex-situ a 700 °C y pasivada, luego cargada en el reactor y re-activada en flujo de H₂ puro a 500 °C.

IV.2.1. Conversión de anhídrido maleico

La conversión de AM (X_{AM}), calculada según Ec. II.32 (Cap. II), para los catalizadores Cu/S y Co/S a las tres temperaturas de reacción se muestran en la Fig. IV.2 A y B respectivamente. Se tomó como tiempo inicial $t = 20$ min para asegurar el estado estacionario del régimen fluidodinámico.

El catalizador Cu/S presentó baja actividad en la hidrogenación/hidrogenólisis de AM (Fig. IV.2.A), siendo las conversiones iniciales de un 6 % a 170 °C, 11 % a 195 °C y 17 % a 220 °C. Además, se observó una rápida desactivación de la fase metálica, hasta que se alcanzó un

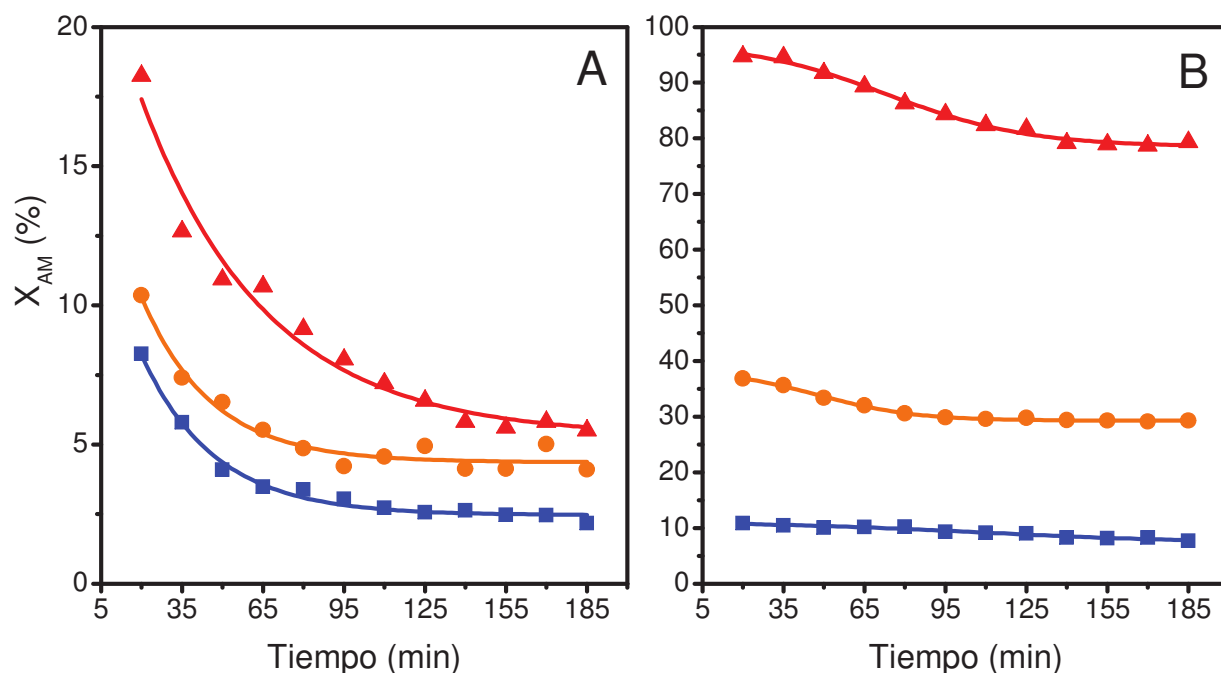


Figura IV.2. Conversión de AM (X_{AM}) en fase gas a presión atmosférica para Cu/S (A) y Co/S (B).
 (■) 170 °C, (●) 195 °C, (▲) 220 °C. ($W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g h mol}^{-1}$; $H_2/AM \cong 90$).

aparente estado estacionario. Tanto la conversión de estado estacionario como el tiempo para alcanzarlo fue creciente con la temperatura: a 170 °C la conversión final fue del 3 % y se alcanzó a los 60 min aproximadamente, a 195 °C se llegó a un 5 % de conversión residual luego de 90 minutos, y a 220 °C demoró unos 150 minutos para estabilizarse en 6-7 %.

El catalizador Co/S (Fig. IV.2.B), presentó niveles de conversión apreciablemente mayores, al menos a 195 y 220 °C, una influencia más marcada de la temperatura de reacción, y una estabilidad mayor que Cu/S. A 170 °C, la conversión inicial fue del 11 % (apenas mayor que para Cu/S a la misma temperatura) y presentó una ligera desactivación, llegando al 8 % a las 3 horas de iniciada la reacción. A 195 °C, la conversión inicial de AM fue del 37 %, triplicando la del catalizador Cu/S a la misma temperatura, llegando al 29 % en el estado estacionario luego de 100 minutos. A 220 °C, la conversión inicial fue del 95 %, cinco veces mayor a la de Cu/S a la misma temperatura, cayendo luego hasta un 80 %, para estabilizarse en ese valor a los 140 minutos.

La conversión de AM para el catalizador Ni/S no se muestra en Fig. IV.2, debido a que alcanzó el 100 % a las tres temperaturas de reacción y la mantuvo durante los 185 minutos, sin presentar evidencias de desactivación en la hidrogenación de AM, al menos durante este período.

La actividad en conversión de AM entonces siguió la tendencia: Cu/S < Co/S < Ni/S. Este patrón es consistente con la capacidad de quimisorción disociativa de H₂ de las muestras reducidas (Cap. III, Sección III.4.3, Tabla III.9): Ni/S quimisorbe mucho más H₂ que las otras dos muestras. La relación entre la capacidad de quimisorción de H₂ y la actividad en reacciones de hidrogenación está ampliamente aceptada en la literatura científica [10-12].

En principio, es positivo tener la mayor capacidad hidrogenante posible, para poder convertir todo el AM en AS. De todos modos, el objetivo de esta tesis es obtener el mayor rendimiento posible en GBL, por lo tanto se analizarán los rendimientos molares en los productos de reacción en todos los casos descritos anteriormente.

IV.2.2. Rendimientos en los productos

IV.2.2.1. Catalizador Cu/SiO₂

El único producto detectado cuando se utilizó el catalizador Cu/S fue AS (único producto primario en el esquema de reacción, Fig. IV.1), a 170 y 195 °C. En consecuencia, el rendimiento en AS sigue la misma evolución que la conversión de AM, mostrada en Fig. IV.2. A T = 220 °C, el rendimiento en GBL, AP y CH₄ fue casi nulo, por lo que la evolución de AS también fue similar a la conversión de AM.

Estos resultados muestran que este catalizador posee actividad hidrogenante pero no evidencia actividad hidrogenolítica alguna, al menos en las condiciones en las que fue evaluado, desactivándose rápidamente.

IV.2.2.2. Catalizador Co/SiO₂

En la Fig. IV.3 se presentan los rendimientos molares en los distintos productos detectados en el efluente del reactor, en función del tiempo de reacción, para el catalizador Co/S a 170 °C. Se incluyen también los valores de conversión de AM que ya fueron presentados en la Fig. IV.2.B. A diferencia del catalizador Cu/S, cuyo único producto de reacción fue AS a las tres temperaturas ensayadas, el catalizador Co/S presentó rendimientos apreciables en GBL (mayor o igual a 1-2 %) y AP (mayor o igual a 2-3 %) a 170 °C, que fue la temperatura de reacción más baja utilizada para este catalizador. Si se acepta el esquema de reacción propuesto en Fig. IV.1, en el que AS es el único producto primario, se observa que existe una velocidad apreciable de conversión de AS a sus productos de hidrogenólisis. Por lo tanto se incluye la conversión de AS (X_{AS}) [7,8], definida como:

$$X_{AS} = \frac{(X_{AM} - Y_{AS})}{X_{AM}} \cdot 100 \quad \text{Ec. IV.1}$$

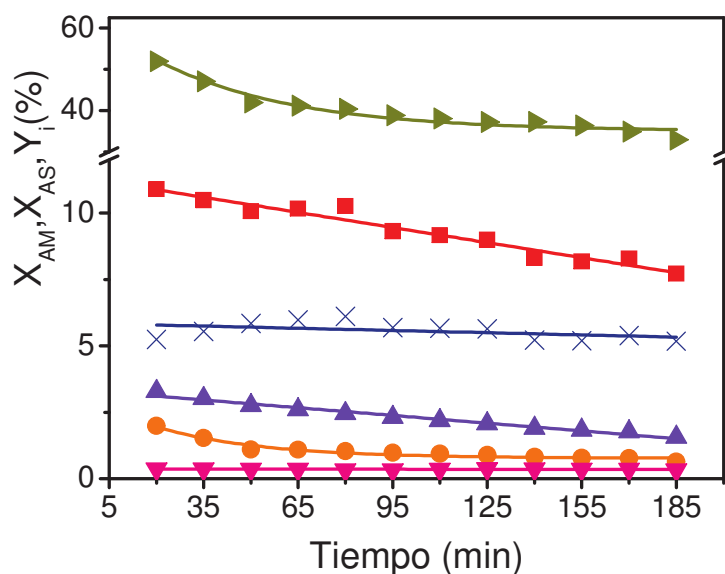


Figura IV.3. Conversión de AM (X_{AM}) y rendimientos en productos (Y_i ; $i = AS, GBL, AP, CH_4$) en la hidrogenación de AM en fase gas para el catalizador Co/S. (■) X_{AM} , (►) X_{AS} , (×) Y_{AS} , (●) Y_{GBL} , (▲) Y_{AP} , (▼) Y_{CH_4} . ($T = 170 \text{ °C}$; $P = 1 \text{ bar}$; $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g h mol}^{-1}$; $H_2/AM \cong 90$).

La conversión de AS presenta una caída a lo largo del tiempo de reacción, desde un 51 % hasta un 35 % aproximadamente, por lo que la evolución del rendimiento en AS no sigue la tendencia de la conversión de AM: mientras que X_{AM} cae lentamente desde un 11 hasta un 8 %, Y_{AS} presenta un rendimiento prácticamente constante y entre un 5 % y un 6 %. Esto puede explicarse considerando que la hidrogenación de AM y la hidrogenólisis de AS se dan sobre dos tipos de sitio distintos. La velocidad de desactivación de los sitios hidrogenantes es similar a la velocidad de desactivación de los sitios hidrogenolíticos, provocando una caída en los rendimientos en GBL y AP y manteniendo el rendimiento en AS constante.

Las evoluciones temporales de los rendimientos molares en los productos de reacción para Co/S a 195 °C y 220 °C se muestran en la Fig. IV.4 A y B respectivamente, junto con las conversiones de AM y de AS. A 195 °C, la conversión de AM presentó un valor inicial de 37 %, para caer a un 29 % y estabilizarse en ese valor aproximadamente a los 100 minutos de reacción. La conversión de AS también disminuyó desde un 61 % hasta un 51 %, de manera que el rendimiento en AS se mantuvo estable entre el 14 % y el 15 %. El rendimiento en AP presentó un valor inicial del 16 %, para caer hasta el 11 %, mientras que el rendimiento en GBL se mantuvo alrededor del 4 %.

A 220 °C la conversión de AM presentó un valor inicial de 95% que disminuyó hasta un 80% luego de 140 minutos de iniciada la reacción para luego mantenerse constante en ese valor. El rendimiento en AS fue inicialmente de un 12%, aumentando rápidamente hasta un 17,5 % a los 65 minutos, manteniéndose luego constante en dicho valor. La conversión de AS disminuyó desde un 88 % hasta un 78 %. Inicialmente esta disminución es más rápida que la de X_{AM} , es decir, los sitios hidrogenolíticos se desactivan más rápidamente que los hidrogenantes, lo que explica el aumento inicial de Y_{AS} . El rendimiento inicial en AP fue de 60%, y luego disminuyó hasta 44 %, estabilizándose en este valor a los 140 min de reacción. El rendimiento en GBL cayó de un 15 %, a los 20 min de reacción, a un 11%, a los 95 min, y

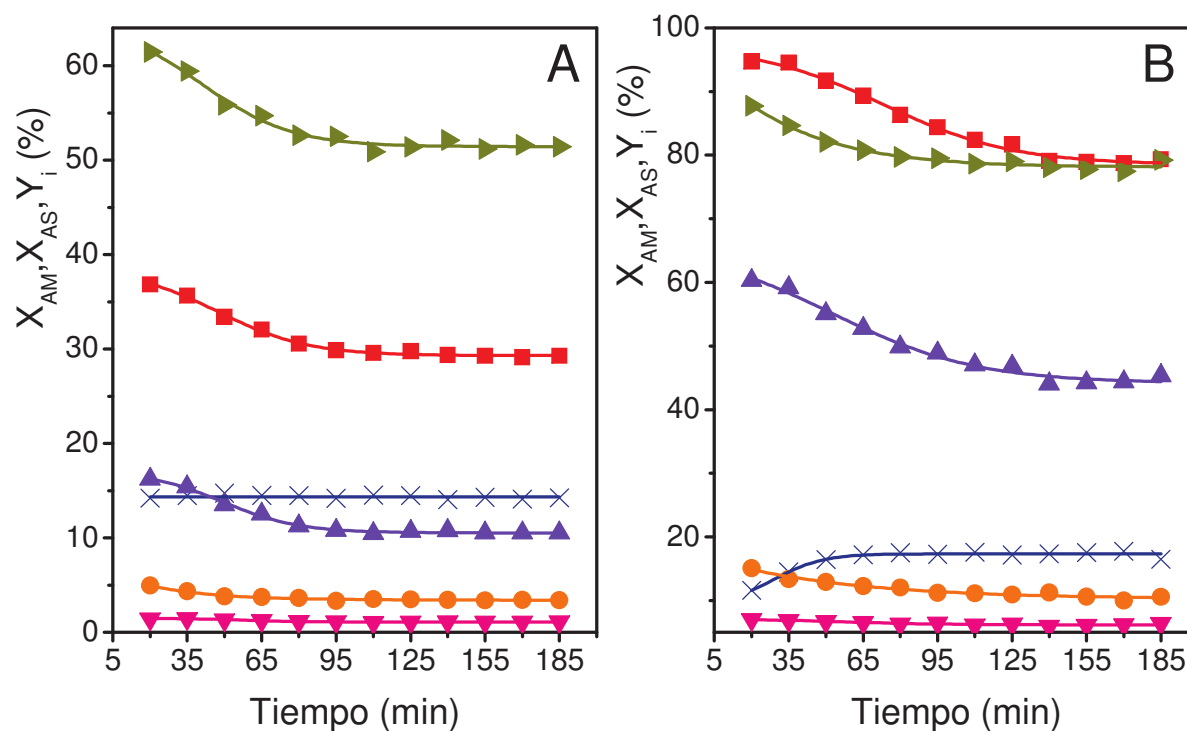


Figura IV.4. Conversión de AM (X_{AM}) y rendimientos en productos (Y_i ; $i = AS, GBL, AP, CH_4$) en la hidrogenación de AM en fase gas para el catalizador Co/S, a 195 °C (A) y 220 °C (B). (\blacksquare) X_{AM} , (\blacktriangleright) X_{AS} , (\times) Y_{AS} , (\bullet) Y_{GBL} , (\blacktriangle) Y_{AP} , (\blacktriangledown) Y_{CH_4} . ($P = 1$ bar; $W/F_{AM}^0 = 11,9$ g h mol⁻¹; $H_2/AM \cong 90$).

luego se mantuvo constante, mientras que el rendimiento en CH_4 fue de 6-7 % a lo largo de todo el experimento.

Del análisis de los datos presentados puede inferirse lo siguiente:

- La temperatura posee una influencia muy importante en la actividad del catalizador en la hidrogenación de AM. La conversión inicial ($t = 20$ min) se triplicó al aumentar la temperatura desde 170 °C hasta 195 °C, y prácticamente se volvió a triplicar al aumentarla de 195 °C a 220 °C.
- El catalizador Co/S posee una actividad hidrogenolítica muy importante en comparación con Cu/S, ya que incluso a 170 °C y con niveles de conversión de AM de alrededor del 10%, se observan productos de hidrogenólisis del AS. La temperatura tiene una menor influencia sobre X_{AS} que sobre X_{AM} , aumentando X_{AS} inicial de 52 % a 170 °C a 88 % a 220 °C.

- c) La actividad hidrogenante (X_{AM}) residual del catalizador al final de la corrida respecto de la actividad inicial fue de un 73 % a 170 °C, de un 78 % a 195 °C, y de un 84 % a 220 °C. A su vez, la actividad hidrogenolítica (X_{AS}) residual fue de un 69 % a 170 °C, de un 84 % a 195 °C y de un 89 % a 220 °C. Esto indica que el aumento de temperatura incrementa la estabilidad de los sitios hidrogenantes y de los sitios hidrogenolíticos del catalizador. Esto puede explicarse considerando que la desactivación se debe a la deposición reversible de especies carbonosas [13,14]. Este modelo se basa en considerar que existe una competencia entre las reacciones de deposición de residuos carbonosos (que pueden ser reactivos/productos fuertemente adsorbidos, precursores de coque o coque) y reacciones de “limpieza” de la superficie activa por hidrogenación/hidrogenólisis de dichos residuos, posibles debido al gran exceso de H_2 utilizado [15]. El aumento de la temperatura de reacción provocaría un aumento mayor de la velocidad de las reacciones de limpieza que de la velocidad de las reacciones de ensuciamiento. Además, este modelo explica la actividad residual del catalizador, es decir, la estabilización de X_{AM} y de X_{AS} en un valor prácticamente constante luego del período de desactivación, al igualarse las velocidades de deposición y de limpieza.
- d) El principal producto de hidrogenólisis para este catalizador, a las tres temperaturas ensayadas, es AP y no GBL, dando una relación molar AP/GBL entre 2,5 y 4. Esta relación AP/GBL aumenta con la temperatura de reacción, indicando que la hidrogenólisis $AS \rightarrow AP$ posee una energía de activación (E_{act}) aparente mayor que la hidrogenólisis $AS \rightarrow GBL$.

Siendo la magnitud $\Delta Y_{AS} = X_{AM} - Y_{AS}$ la cantidad de AS consumido en el reactor por mol de AM alimentado (%), la representación de los datos de rendimientos en GBL y AP en función de ΔY_{AS} debería dar una relación lineal, mientras que permitiría despreciar la hidrogenólisis directa de AM a AP [5]. En la Fig. IV.5 se representan los datos de

rendimiento en GBL, AP y CH_4 en función de X_{AM} (A) y en función de ΔY_{AS} (B), para el catalizador Co/S en todo el rango de temperaturas ensayadas.

Puede observarse que los rendimientos en AP y GBL no siguen una relación lineal con la conversión de AM en todo el rango representado, mientras que cuando se los representa en función del consumo de AS la linealidad es mucho más evidente. Este comportamiento se puede considerar una evidencia de que el AP no se está produciendo por hidrogenólisis directa de AM, sobre este catalizador y en las condiciones utilizadas, si no que se obtiene a partir de la hidrogenólisis del producto primario AS.

IV.2.2.3. Catalizador Ni/SiO₂

Como ya se mencionó en el apartado IV.2.1, la conversión de AM para el catalizador Ni/S fue del 100 % para las tres temperaturas empleadas, manteniéndose constante durante todo el

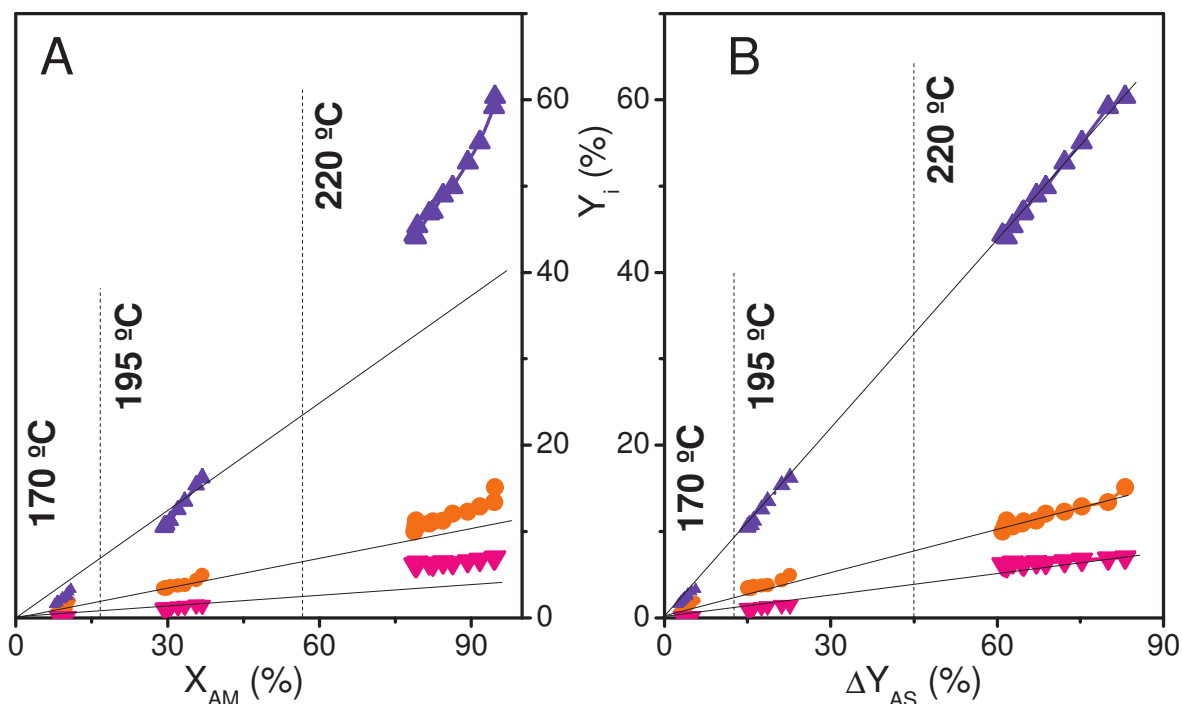


Figura IV.5. Rendimientos en productos (Y_i ; $i = \text{GBL}, \text{AP}, \text{CH}_4$) en la hidrogenación de AM en fase gas para el catalizador Co/S, en función de la conversión de AM (A) y del consumo de AS (B).

(●) Y_{GBL} , (▲) Y_{AP} , (▼) Y_{CH_4} . ($P = 1 \text{ bar}$; $W/F_{\text{AM}}^0 = 11,9 \text{ g h mol}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{AM} \cong 90$, $T = 170\text{--}220 \text{ °C}$).

tiempo en que se llevaron a cabo los ensayos. En este caso, el rendimiento en AS observado sólo dependerá de su transformación en productos de hidrogenólisis según el esquema dado en Fig. IV.1. Por lo tanto, haciendo uso de la Ec. IV.1, se analizará como parámetro de actividad hidrogenolítica la conversión de anhídrido succínico (X_{AS}). En la Fig. IV.6 se muestra la evolución de la conversión de AS y de los rendimientos en GBL, AP y CH_4 a 170 °C.

La conversión de AS (X_{AS}) fue de un 21,5 % al inicio de la reacción, cayendo hasta un 18 % luego de 3 horas. En el mismo período de tiempo el rendimiento en GBL (Y_{GBL}) cayó de un 17 % a un 12 %, mientras que el rendimiento en AP (Y_{AP}) registró un leve aumento desde un 4,5 % a un 6 %. No se observaron cantidades apreciables de CH_4 a esta temperatura. Los valores obtenidos de X_{AS} respecto de X_{AM} permiten inferir que la actividad hidrogenolítica de Ni/S es menor que la de Co/S (Figs. IV.3 y IV.4). Además, con Ni/S, el rendimiento en GBL fue mayor que el rendimiento en AP ($Y_{GBL} > Y_{AP}$), es decir, opuesto a lo observado con Co/S.

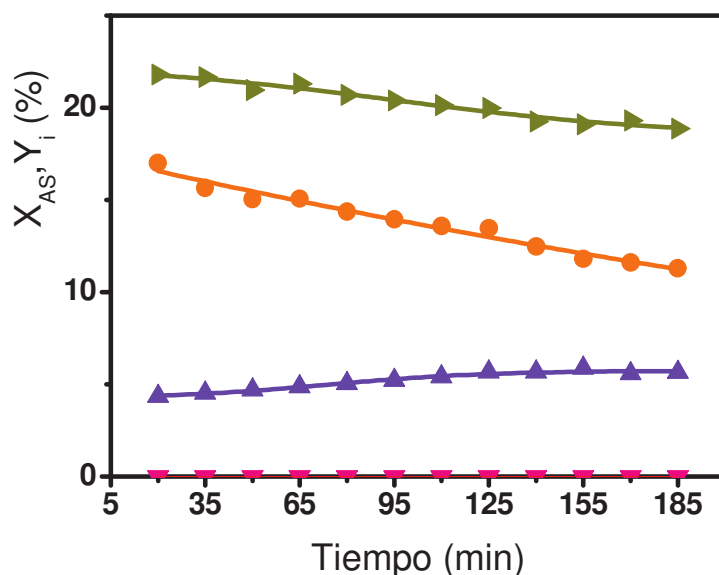


Figura IV.6. Conversión de AS (X_{AS}) y rendimientos en productos (Y_i ; $i = GBL, AP, CH_4$) en la hidrogenación de AM en fase gas para el catalizador Ni/S. (►) X_{AS} , (●) Y_{GBL} , (▲) Y_{AP} , (▼) Y_{CH_4} . ($T = 170$ °C; $P = 1$ bar; $W/F_{AM}^0 = 11,9$ g h mol⁻¹; $H_2/AM \cong 90$).

La conversión de AS y los rendimientos en GBL, AP y CH₄ a 195 °C y 220 °C, se presentan en la Fig. IV.7 A y B, respectivamente. A 195 °C (Fig. IV.7.A), la conversión de AS presentó un valor inicial de un 50 % y cayó hasta un 45 % luego de dos horas de iniciada la reacción, para luego estabilizarse en dicho valor. El rendimiento en GBL presentó una evolución similar, cayendo del 35 % al 30 % en dos horas, estabilizándose en este valor, mientras que el rendimiento en AP se mantuvo prácticamente constante alrededor del 15 %. El rendimiento en CH₄ fue menor al 1 % durante toda la experiencia. A 220 °C (Figura IV.7.B) la conversión de AS disminuyó levemente del 83 % al 79 % en una hora y luego se mantuvo constante. El rendimiento en GBL nuevamente presenta una evolución similar a la conversión de AS, cayendo de 46 % a 42 % en una hora y estabilizándose. El rendimiento en AP se mantuvo casi constante entre 32 % y 34 %, mientras que el rendimiento en CH₄ se mantuvo entre 3,5 % y 4 %.

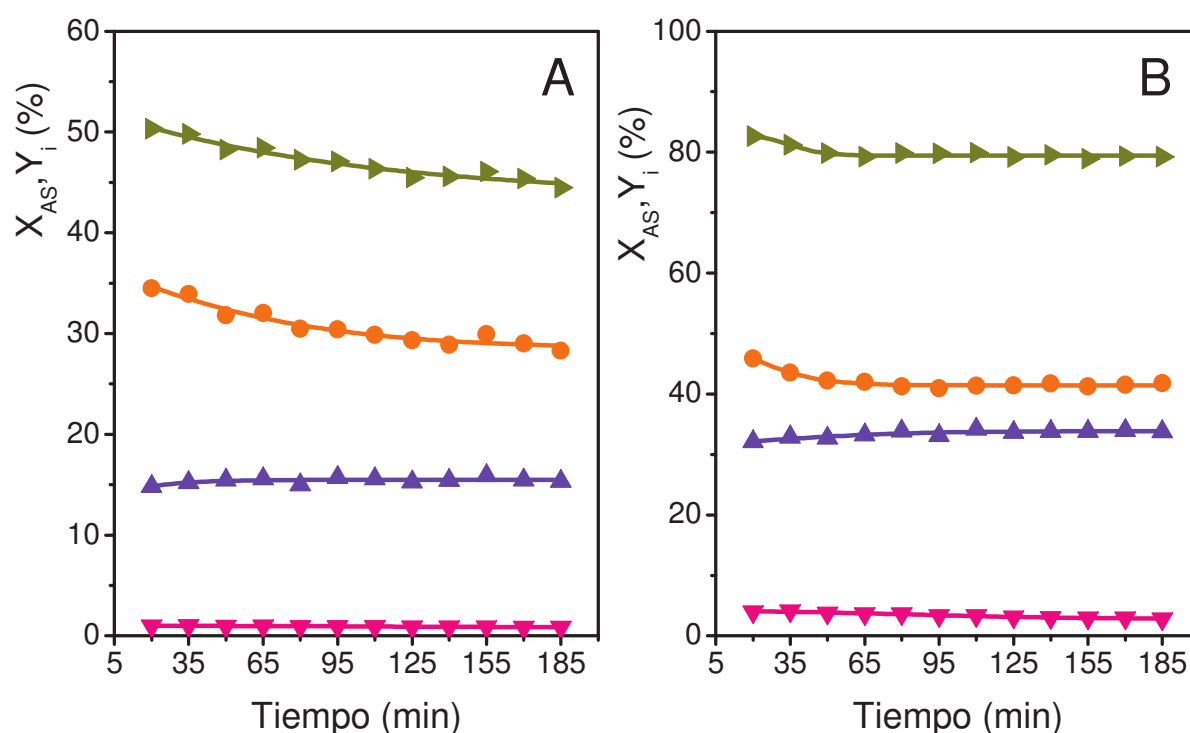


Figura IV.7. Conversión de AS (X_{AS}) y rendimientos en productos (Y_i ; $i = \text{GBL, AP, CH}_4$) en la hidrogenación de AM en fase gas para el catalizador Ni/S, a 195 °C (A) y 220 °C (B). (\blacktriangleright) X_{AS} , (\bullet) Y_{GBL} , (\blacktriangle) Y_{AP} , (\blacktriangledown) Y_{CH_4} . ($P = 1 \text{ bar}$; $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g h mol}^{-1}$; $H_2/AM \cong 90$).

Las evoluciones diferentes para GBL y AP sugieren la posibilidad de que ambas reacciones de hidrogenólisis, $AS \rightarrow GBL$ y $AS \rightarrow AP$, se estén produciendo en dos tipos de sitios hidrogenolíticos distintos, según fuera propuesto en trabajos previos [7,8]. La influencia de la temperatura es notable tanto en el nivel de conversión de AS, ya que aumenta desde un 20 % a un 80 % al incrementar la temperatura de reacción en 50 °C, como en la desactivación del catalizador. A 170 °C, la caída de la conversión de AS con el tiempo es sostenida, y representa un 16 % respecto de la conversión inicial. A 195 °C, en cambio, se logra un valor de conversión estable luego de dos horas de tiempo de reacción, y la caída representa un 10 % del valor inicial. Mientras que a 220 °C, el valor de conversión constante se alcanza luego de sólo una hora de iniciada la reacción, y la caída es de un 5 % respecto del valor inicial. Es evidente entonces, que un aumento de la temperatura de reacción conduce a una mayor estabilidad del catalizador. De igual forma que en el caso de Co/S, la menor caída de la conversión con el tiempo de reacción al aumentar la temperatura es atribuible al aumento de velocidad de las reacciones de regeneración de la superficie respecto a la velocidad de deposición de residuos carbonosos responsables de la desactivación de los sitios hidrogenolíticos.

Al contrario que con el catalizador Co/S, el producto de hidrogenólisis mayoritario fue GBL y no AP, a las tres temperaturas ensayadas. La relación AP/GBL con Ni/S estuvo entre 0,4 y 0,75, y aumentó con la temperatura de reacción, indicando que la E_{act} aparente de la hidrogenólisis $AS \rightarrow AP$ es mayor que la de $AS \rightarrow GBL$, en acuerdo con la proposición de dos tipos de sitios hidrogenolíticos distintos.

Un análisis análogo al de la Figura IV.5 (representación del rendimiento en productos en función de las conversiones de AM y AS) no fue posible de realizar debido a los altos niveles de conversión de AM alcanzados incluso a 170 °C. Por dicho motivo, se decidió estudiar la conversión de AM y la distribución de productos, utilizando el catalizador Ni/S a distintos

tiempos de contacto (W/F_{AM}^0). Al ser el Ni un metal muy reactivo en la hidrogenación de AM, la temperatura en el reactor tuvo que ser disminuida hasta 130 °C para lograr obtener una $X_{AM} < 100\%$. Los caudales molares de alimentación de H_2 y de AM se mantuvieron en un valor constante y el tiempo de contacto se varió modificando la masa de catalizador cargada en el reactor, según las condiciones detalladas en el Cap. II (Sección II.4.2.2, Tabla II.7). En la Fig. IV.8 se muestran los resultados del estudio de la influencia del tiempo de contacto utilizando el catalizador Ni/S. El eje de abscisas se encuentra en escala logarítmica para poder apreciar mejor las variaciones de los perfiles con el tiempo de contacto. Los valores de conversión de AM y rendimiento en AS se leen en el eje ordenado izquierdo, y los de rendimiento en GBL y en AP en el eje ordenado derecho.

Puede verse que a tiempos de contacto bajos ($W/F_{AM}^0 < 5 \text{ g h mol}^{-1}$) prácticamente la totalidad del AM se convierte en AS, produciéndose cantidades prácticamente despreciables de GBL y de AP, ya que $(Y_{GBL} + Y_{AP}) \leq 1\%$. X_{AM} aumenta con el tiempo de contacto alcanzando el 100 % a un $W/F_{AM}^0 \approx 15 \text{ g h mol}^{-1}$. Y_{AS} aumenta junto con X_{AM} , alcanzando un

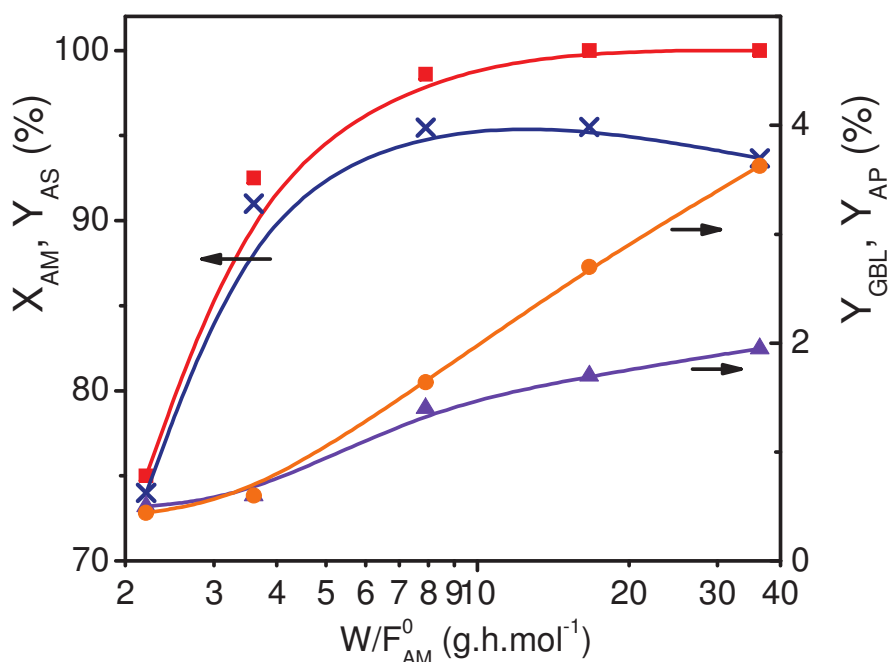


Figura IV.8. Conversión de AM (X_{AM}) y rendimientos en productos (Y_i ; $i = AS, GBL, AP, CH_4$) en la hidrogenación de AM en fase gas para el catalizador Ni/S, en función del tiempo de contacto.

(■) X_{AM} , (×) Y_{AS} , (●) Y_{GBL} , (▲) Y_{AP} . ($P = 1 \text{ bar}$; $T = 130 \text{ °C}$; $H_2/AM \cong 90$).

máximo aproximadamente al mismo tiempo que X_{AM} alcanza el 100 %, y luego comienza a disminuir. Los rendimientos en GBL y AP comienzan a aumentar apreciable y simultáneamente para un tiempo de contacto mayor a 5 g h mol^{-1} ; el aumento observado para $(Y_{GBL}+Y_{AP})$ es aproximadamente igual a la caída observada para Y_{AS} . Además, el período de inducción observado para GBL y AP, y el máximo alcanzado por AS, se corresponden con los perfiles típicos de concentración vs tiempo para reacciones consecutivas en un reactor discontinuo [16]. Por lo tanto, se confirma el esquema de reacción planteado en Fig. IV.1, en el que AS es el producto primario de hidrogenación de AM, mientras que GBL y AP son productos secundarios que se producen en paralelo por hidrogenólisis de AS, en acuerdo con resultados publicados previamente para el catalizador Ni/SiO₂ preparado por impregnación a humedad incipiente [7,8]. En base a los perfiles presentados en la Fig. IV.8, puede inferirse además que la hidrogenación de AM para dar AS es mucho más rápida que la hidrogenólisis de AS para dar GBL y AP, en acuerdo con los bajos valores de X_{AS} obtenidos a pesar del 100 % de X_{AM} a $T = 170 \text{ °C}$ (Fig. IV.6).

IV.2.3. Resumen parcial comparativo

A modo de resumen y para clarificar las ideas expuestas en los apartados anteriores, en la presente sección se realizará una comparación del comportamiento en reacción de los tres catalizadores monometálicos preparados sobre SiO₂, en lo que respecta a: a) Actividad hidrogenante; b) Actividad hidrogenolítica; c) Rendimiento y selectividad a GBL; d) Desactivación.

Como ya se aclaró previamente, se considera que la reacción de hidrogenación de AM a AS es la primera que ocurre, y que no se produce ninguna reacción en paralelo con ésta. Por lo tanto, a partir de los datos de conversión de AM (X_{AM} , Sección IV.2.1), se puede establecer directamente el patrón siguiente de actividad hidrogenante: Ni/S > Co/S > Cu/S.

La actividad hidrogenolítica es un poco más compleja de analizar, debido a que entra en juego un esquema con reacciones en serie y en paralelo. Teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos, consideramos válido para Cu/S, Co/S y Ni/S el esquema de reacción dado en la Fig. IV.1, por lo tanto la capacidad hidrogenolítica estaría dada directamente por los valores de conversión de AS (Ec. IV.1). Para el caso Cu/S, al ser $Y_{AS} = X_{AM}$, entonces $X_{AS} = 0$ y puede considerarse un catalizador con actividad hidrogenolítica nula en las condiciones utilizadas. Para la comparación entre Co/S y Ni/S, las conversiones iniciales y finales de AS, obtenidas con ambos catalizadores a 170, 195 y 220 °C, se muestran en la Fig. IV.9. A 170 °C, Co/S presenta una X_{AS} inicial de 51 % que cae a 35 % luego de 3 horas, mientras que con Ni/S la X_{AS} inicial fue de 21,5 % y la final de 18 %. A 195 °C, X_{AS} cae desde 61 % hasta 51 % para Co/S, mientras que con Ni/S cae de 50 % a 45 %. A 220 °C, inicialmente con Co/S se alcanza una X_{AS} de 88 %, que cae a 78 % luego de 3 horas de reacción, mientras que los valores correspondientes con Ni/S son 83 % y 79 %.

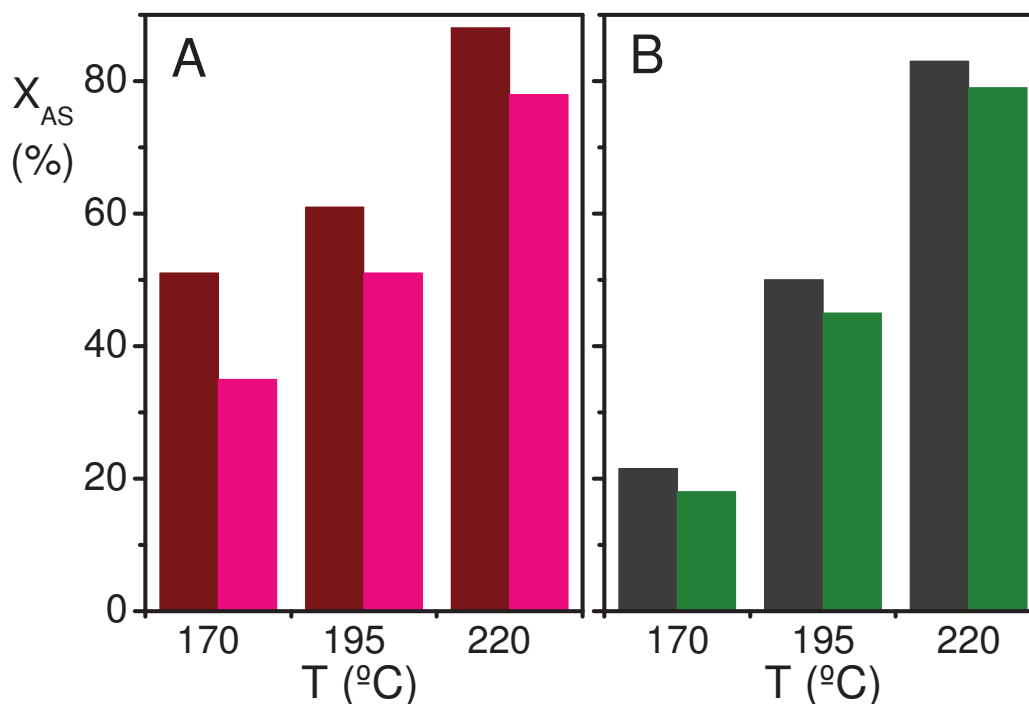


Figura IV.9. Conversión de AS (X_{AS}) para los catalizadores Co/S (A) y Ni/S (B), en función de la temperatura de reacción. Oscuro: X_{AS} inicial, claro: X_{AS} final.

($P = 1$ bar; $W/F_{AM}^0 = 11,9$ g h mol⁻¹; $H_2/AM \cong 90$).

Estos resultados indican que: a) el aumento de T influye más sobre la actividad hidrogenolítica de Ni/S que sobre la de Co/S, indicando que la E_{act} aparente para la hidrogenólisis de AS es menor con Co/S, y b) para las condiciones empleadas en esta tesis, la actividad hidrogenolítica de Co/S es mayor que la de Ni/S, en acuerdo con la menor E_{act} comentada en el inciso anterior. Queda determinado entonces que el patrón de actividad hidrogenolítica es el siguiente: $Co/S > Ni/S > Cu/S$. La caída en la actividad hidrogenolítica es analizada más adelante en términos de actividades residuales.

En el Cap. II se definió una selectividad a cada producto de reacción en función de la conversión de AM (Ec. II.34). Teniendo en cuenta el esquema de reacción planteado, en el que el producto de interés (GBL) se produce en serie con la hidrogenación de AM a AS, y en paralelo con AP, se puede definir la selectividad a GBL como:

$$S_{GBL} = \frac{Y_{GBL}}{X_{AS}} \cdot 100 \quad \text{Ec. IV.2}$$

Los resultados de rendimientos y selectividades a GBL iniciales ($t = 20$ min), a 170 °C y 220 °C para los tres catalizadores, se resumen en las columnas 3 y 4 de la Tabla IV.1. Para el catalizador Cu/S el rendimiento en GBL y la conversión de AS resultaron nulos, por lo que la selectividad a GBL queda indefinida. El catalizador Co/S, a pesar de su alta actividad hidrogenolítica, tiene un bajo rendimiento en GBL, por lo que la máxima selectividad a GBL obtenida fue apenas del 17 % a 220 °C. Por último, el rendimiento en GBL con Ni/S fue mucho mayor que el obtenido con Co/S en todo el rango de temperaturas evaluadas, lo que permite obtener una selectividad a GBL también mucho más alta: entre 55 % y 78 %. Cabe resaltar que la baja selectividad a GBL sobre Co/S se debe al alto rendimiento en AP, siendo el cociente $Y_{AP}/(Y_{AP}+Y_{GBL}) = 0,8$ a $T = 220$ °C, manteniéndose este valor durante todo el experimento. Este resultado es notablemente cercano al obtenido en un trabajo previo con un catalizador Pt/SiO₂ preparado por impregnación a humedad incipiente, y con tamaño de

partícula metálica similar [17], lo que confirma la alta capacidad hidrogenolítica de las nanopartículas de Co metálico.

Como una medida de la desactivación de los tres catalizadores, puede definirse una actividad residual hidrogenante (a_r^{AM}), como el cociente entre las X_{AM} final e inicial, y una actividad residual hidrogenolítica (a_r^{AS}), como el cociente entre las X_{AS} final e inicial. Los valores de a_r^{AM} y de a_r^{AS} para los tres catalizadores, a 170 °C y 220 °C, se muestran en la Tabla IV.1, columnas 5 y 6.

El catalizador Cu/S resulta ser el más inestable de la serie en hidrogenación de AM: su actividad residual es de 0,5 a 170 °C y cae a 0,38 al aumentar la temperatura de reacción a 220 °C. Probablemente, sobre los sitios activos de las partículas de Cu metálico, al aumentar T aumente en mayor medida la velocidad de las reacciones de deposición de compuestos carbonosos, posiblemente moléculas de AM o AS fuertemente quimisorbidas, que la velocidad de limpieza por hidrogenación/hidrogenólisis de los mismos, en acuerdo con su bajo nivel de actividad catalítica. En cambio, Co/S resultó más estable que Cu/S, y además su actividad hidrogenante residual se incrementa al aumentar la temperatura, indicando que la interacción de AM y AS con los sitios de Co^0 es diferente a la que ocurre con Cu^0 . Sobre

Tabla IV.1. Rendimiento y selectividad a GBL a $t = 20$ min, y actividad residual hidrogenante (a_r^{AM}) e hidrogenolítica (a_r^{AS}) para los tres catalizadores a 170 °C y 220 °C.

Catalizador	T (°C)	Y_{GBL} (%)	S_{GBL} (%)	a_r^{AM} ^a	a_r^{AS} ^b
Cu/S	170	0	n. d.	0,50	0
	220	0	n. d.	0,38	0
Co/S	170	2	4	0,73	0,69
	220	15	17	0,84	0,89
Ni/S	170	17	78	1	0,84
	220	46	55	1	0,96

^a Actividad hidrogenante residual calculada como el cociente entre X_{AM} a $t = 185$ min y a $t = 20$ min.

^b Actividad hidrogenolítica residual calculada como el cociente entre X_{AS} a $t = 185$ min y a $t = 20$ min.

Ni/S, X_{AM} se mantiene en un valor del 100 % en todo el rango de temperaturas estudiado, por lo que $\alpha_r^{AM} = 1$. El hecho de que, a $T = 220$ °C, X_{AM} se mantenga constante en 100 % para Ni/S, pero disminuya desde un valor cercano al 100 % hasta un 80 % para Co/S, parecería indicar que los sitios hidrogenantes son más estables en Ni/S que en Co/S, además de más activos.

Respecto a la estabilidad de los sitios hidrogenolíticos, tanto Co/S como Ni/S presentan una estabilidad creciente con la temperatura. Sobre la superficie metálica de estos dos catalizadores, la velocidad de las reacciones de hidrogenación/hidrogenólisis de residuos carbonosos aumentaría más que la velocidad de deposición de dichos residuos, en acuerdo con la mayor actividad hidrogenante e hidrogenolítica respecto a Cu/S. Además, tanto a 170 °C como a 220 °C, los sitios hidrogenolíticos de Ni/S son más estables que los de Co/S.

Teniendo en cuenta los patrones de estabilidad encontrados en hidrogenación de AM y en hidrogenólisis de AS, puede concluirse que existe un patrón general de estabilidad: Ni/S > Co/S >> Cu/S.

En el Cap. III se determinó que los hidroxisilicatos de Co^{2+} y Ni^{2+} en los precursores hidratados Co/S y Ni/S son térmicamente muy estables, y prácticamente no se descomponen durante la calcinación. En cambio, el hidroxisilicato de Cu^{2+} en el precursor hidratado Cu/S se descompone en aire a 500 °C, junto con posibles fases hidróxido o hidroxicarbonato de Cu, formando partículas muy pequeñas de CuO en el precursor calcinado. Luego de la reducción en H_2 puro, Cu/S, Co/S y Ni/S están compuestos por nanopartículas metálicas de tamaño menor a 7 nm, homogéneamente distribuidas en tamaño, y que presentan por lo tanto una superficie metálica expuesta similar. Es posible que las estabilidades relativas de las fases hidroxisilicatos formadas durante la precipitación-deposición, estén influyendo en la estructura y las propiedades de la fase metálica que se obtiene por reducción de los precursores calcinados, acentuando las diferencias intrínsecas en el desempeño catalítico

debidas a la naturaleza particular de cada metal. Es decir, que la mayor actividad hidrogenante e hidrogenolítica de Co/S y de Ni/S respecto de Cu/S, como también la mayor estabilidad en reacción, se deberían no solamente a las diferencias en la naturaleza de cada metal, sino también a la mayor estabilidad de las fases hidroxisilicatos de Co^{2+} y Ni^{2+} respecto de la fase hidroxisilicato de Cu^{2+} formadas durante la preparación. Por otra parte, la mayor estabilidad y selectividad a GBL de Ni/S respecto de Co/S estaría relacionada con la mayor facilidad de reducción relativa del hidroxilicato de Ni^{2+} para formar la fase de nanopartículas de Ni metálico.

Considerando los siguientes factores: actividad hidrogenante, actividad hidrogenolítica, rendimiento y selectividad a GBL, y estabilidad en reacción, queda claramente establecido que el catalizador Ni/S es el más adecuado de los evaluados hasta ahora para la producción de GBL a partir de AM, superando ampliamente el desempeño tanto de Cu/S como de Co/S. En cambio, este último podría ser un catalizador más apropiado para la producción de AP a partir de AM, que aunque no es el objetivo de la presente tesis, también constituye un producto de interés [17,18]. En base a lo dicho anteriormente, se eligió el Ni para estudiar la influencia del soporte, objeto de la posterior Sección IV.3.

IV.2.4. Oxidación a temperatura programada

Con el objetivo de obtener información respecto de las causas de la desactivación presentada por los tres catalizadores, se realizaron experiencias de oxidación a temperatura programada (OTP) para las tres muestras utilizadas en reacción, según el procedimiento descrito en el Cap. II (Sección II.3.9).

Los perfiles de OTP para el catalizador Cu/S usado en reacción a 170 °C y 220 °C se muestran en la Fig. IV.10.A. En la misma puede verse que luego de la reacción a ambas temperaturas, los depósitos carbonosos formados se queman dando un único pico ancho y

centrado aproximadamente a 255 °C. Los picos de generación de CO_x comienzan aproximadamente a los 150 °C y terminan aproximadamente a 330 °C, con un ancho a altura media de 65 °C. La única diferencia notable entre ambos perfiles es el área bajo los mismos: la intensidad del perfil de OTP para la reacción a 220 °C es mucho mayor que la del perfil para la reacción a 170 °C. Esto está en acuerdo con el aumento en velocidad de deposición de residuos carbonosos relativo al aumento en velocidad de reacciones de hidrogenación/hidrogenólisis de los mismos al aumentar la temperatura de reacción, propuesto previamente para explicar la mayor desactivación de esta muestra en hidrogenación de AM cuando T = 220 °C que cuando T = 170 °C (Tabla IV.1).

Los perfiles de OTP para el catalizador Co/S usado en reacción a 170 °C y 220 °C se muestran en la Fig. IV.10.B. En este caso los perfiles muestran una forma más compleja que en el caso de Cu/S. En primer lugar, se observa un pico ancho y poco intenso entre 150 y 250 °C. Luego se presenta un pico esbelto con un máximo a 295 °C, superpuesto con un pico ancho cuyo máximo se encuentra alrededor de los 320 °C. El quemado de residuos carbonosos termina aproximadamente a los 370 °C para ambas muestras. La presencia de varios picos en el perfil, indica que sobre la superficie de Co/S se forman residuos carbonosos de diferente naturaleza, cuya proporción varía con la temperatura de reacción: al pasar de 170 °C a 220 °C, disminuye la intensidad del pico a 295 °C relativa a la del pico a 320 °C. Es probable que el pico esbelto con máximo a 295 °C corresponda al quemado de moléculas de AM y/o AS fuertemente adsorbidas sobre nanopartículas de Co metálico de alta actividad hidrogenolítica [19], mientras que el pico a 320 °C podría ser atribuido a residuos carbonosos depositados sobre partículas metálicas menos activas.

En el caso de Ni/S (Fig. IV.10.C), para T = 170 °C se observa un pico principal de quemado de coque esbelto con máximo a aproximadamente 310 °C, mientras que para T = 220 °C se observa un pico similar pero de menor intensidad y con máximo a 300 °C. También

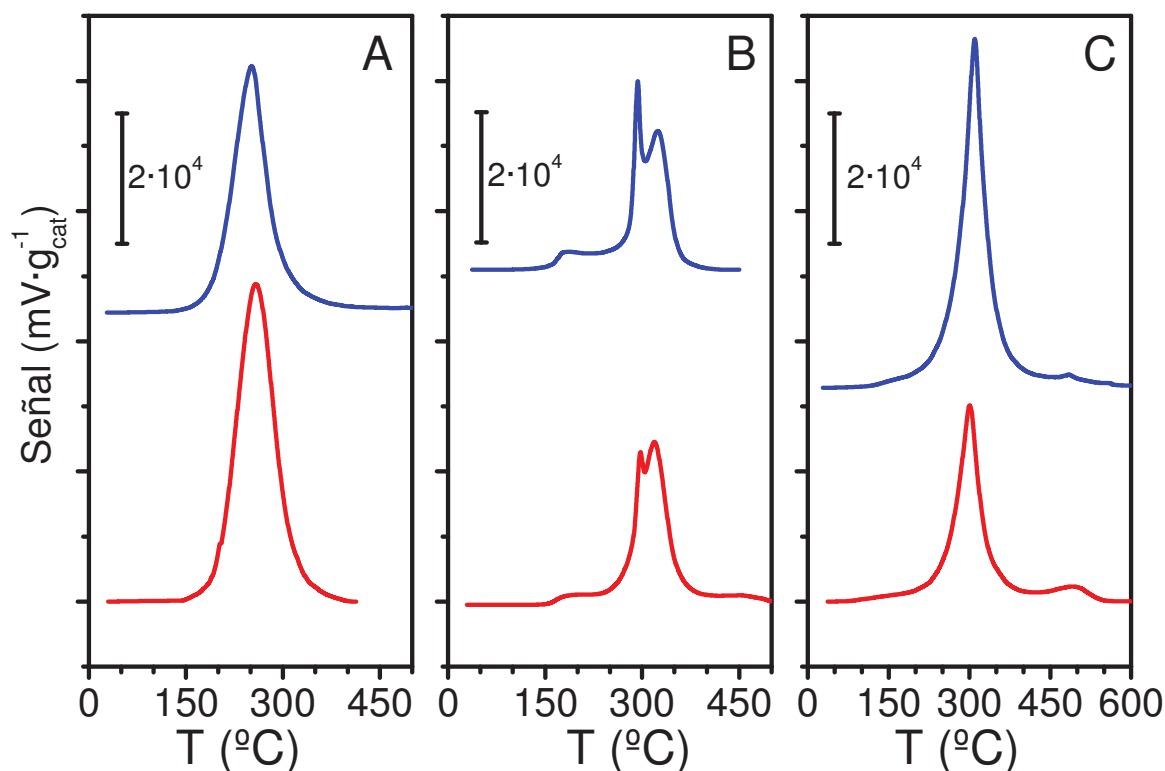


Figura IV.10. Perfiles de OTP para los tres catalizadores usados en reacción, a 170 °C (azul) y 220 °C (rojo). (A) Cu/S, (B) Co/S, (C) Ni/S. ($P = 1$ bar; $W/F_{AM}^0 = 11,9$ g h mol $^{-1}$; $H_2/AM \cong 90$).

se observa un pico menor correspondiente al quemado de especies carbonosas entre 450 y 550 °C en ambos casos. La temperatura de quemado indica que las especies carbonosas o precursores de coque depositados sobre Ni/S son de naturaleza diferente que los formados sobre Cu/S. La menor intensidad del pico de TPO para $T = 220$ °C que para $T = 170$ °C, está en acuerdo con el aumento proporcionalmente mayor de la velocidad de las reacciones de limpieza de la superficie que de las reacciones de deposición de especies carbonosas, propuesto para explicar el aumento de estabilidad en hidrogenólisis de AS para este catalizador (Tabla IV.1).

Para todas las muestras las temperaturas de quemado son típicas de especies carbonosas depositadas sobre los sitios metálicos [19,20]. El pico de baja intensidad a 450-550 °C en Ni/S se asigna a especies carbonosas depositadas sobre sitios ácidos generados durante el proceso de preparación, y que permanecen en muy baja concentración aún luego de la reducción de la muestra (ver Cap. III, Sección III.5.3). Para cada muestra, el rango de temperaturas de

quemado puede deberse a especies carbonosas depositadas sobre distintos tipos de sitios metálicos, o a especies de coque con distinta naturaleza química y por lo tanto diferente resistencia al quemado. Normalmente, el coque depositado sobre sitios metálicos suele estar más hidrogenado que el coque depositado sobre sitios ácidos, difícilmente logrando una estructura grafitica [20]. Por lo tanto, los diferentes perfiles de oxidación a temperatura programada para los distintos metales pueden ser interpretados teniendo en cuenta la naturaleza del metal expuesto y su comportamiento en reacción, que generarían especies de coque con distinta naturaleza química, tal como fue sugerido para el caso de Co/S.

La integración numérica de cada perfil de OTP resulta en un área bajo la curva, que multiplicada por el factor correspondiente (Cap. II, Sección II.3.9) permite conocer el contenido de coque total en cada muestra. Además, la deconvolución de dichos perfiles con picos gaussianos permite discriminar la cantidad de coque que se quema a las diferentes temperaturas. Los datos obtenidos aplicando el procedimiento descrito a todos los perfiles mostrados en Fig. IV.10, se informan en la Tabla IV.2.

Para el caso del catalizador Cu/S, el contenido de residuos carbonosos depositados durante la reacción a 170 °C fue de 3,05 %, mientras que a 220 °C fue de 4,16 %, lo cual representa un aumento del 27 %. La actividad residual del catalizador (α_r^{AM} , Tabla IV.1) disminuye de 0,5 a 0,38 al aumentar la temperatura de 170 °C a 220 °C, lo cual representa una disminución del 24 %. Como ya se sugirió previamente, esto permite plantear una relación directa entre ambos hechos, es decir, la desactivación de la función hidrogenante en Cu/S es directamente proporcional a la deposición de especies carbonosas en su superficie, en acuerdo con un bloqueo, por quimisorción fuerte, de una molécula de reactivo o producto por cada sitio activo Cu(0). Por otra parte, al aumentar la temperatura de reacción de 170 °C a 220 °C, no se observó la formación de otros depósitos de residuos carbonosos de mayor estabilidad, sino solamente un aumento de la concentración de especies carbonosas de la misma

Tabla IV.2. Contenido y temperaturas de quemado de los residuos carbonosos en las muestras soportadas sobre SiO₂, usadas en reacción durante 3 horas a 170 y 220 °C.

Catalizador	T ^a (°C)	C _{total} ^b (%)	T _{LT} ^c (°C)	C _{LT} ^d (%)	T _{HT} ^c (°C)	C _{HT} ^e (%)
Cu/S	170	3,05	252	3,05	-	-
	220	4,16	258	4,16	-	-
Co/S	170	1,76	293	0,55	325	1,21
	220	2,00	297	0,26	320	1,74
Ni/S	170	3,96	310	3,83	485	0,13
	220	2,71	300	2,47	490	0,24

^a Temperatura de reacción.

^b Contenido de coque total en base másica.

^c Temperatura de los máximos de los picos de baja temperatura (T_{LT}) y alta temperatura (T_{HT}).

^d Contenido de coque quemado a T < 305 °C (para Co/S y Cu/S) o T < 350 °C (para Ni/S).

^e Contenido de coque quemado a T > 305 °C (para Co/S) o T > 350 °C (para Ni/S).

naturaleza. En base a estos perfiles de OTP y en acuerdo con lo propuesto en trabajos previos [7,15], se infiere que la velocidad de deposición de residuos carbonosos sobre Cu/S, preparado por precipitación-deposición, aumenta más rápidamente con la temperatura de reacción que la velocidad de hidrogenación de dichos compuestos superficiales., en acuerdo con la propuesta de que la causa de la desactivación es la quimisorción fuerte de moléculas de AM o AS sobre la superficie de las partículas metálicas.

Para la muestra Co/S, el contenido total de residuos carbonosos aumenta aproximadamente en un 14 % al incrementar la temperatura de reacción de 170 °C a 220 °C. Sin embargo, la cantidad de residuos carbonosos quemados a baja temperatura (T < 305 °C, C_{LT}), asignado a la combustión de moléculas de AM o AS fuertemente quimisorbidas sobre sitios hidrogenolíticos, disminuye de un 0,55 % a un 0,26 %, mientras que los residuos más estables, que se queman a mayor temperatura (C_{HT}), aumentan de un 1,2 % a un 1,74 %. Esta evolución podría estar indicando, por un lado, que las especies carbonosas más estables se forman a partir de las menos estables, y que la velocidad de formación de dichas especies

carbonosas más estables aumenta con la temperatura de reacción. Por otro lado, también podría suceder que, al aumentar T , la velocidad de hidrogenación/hidrogenólisis de C_{LT} aumente más que su velocidad de deposición o formación, mientras que con C_{HT} sucedería lo contrario. La mayor actividad residual de las funciones hidrogenantes e hidrogenolíticas del catalizador a 220 °C que a 170 °C (α_r^{AM} y α_r^{AS} , Tabla IV.1), está en acuerdo con esta segunda alternativa: el aumento de la velocidad de gasificación de los residuos carbonosos que se queman a baja temperatura (C_{LT}), permite regenerar sitios activos con una actividad específica fuertemente influenciada por T debido a que la E_{act} de la reacción $AS \rightarrow AP$ es alta. Esto está en acuerdo con el mayor aumento de Y_{AP} respecto de Y_{GBL} (Figs. IV.3 y IV.4). Puesto que el contenido de C_{LT} es bajo a 170 °C y más aún a 220 °C, para poder explicar la desactivación y el aumento de estabilidad del catalizador en base a la deposición reversible de residuos carbonosos, se debe considerar que estos sitios hidrogenolíticos sobre la superficie metálica de Co/S se encuentran en baja concentración superficial pero poseen una actividad específica muy alta. Las especies carbonosas C_{LT} , podrían ser, como fue sugerido anteriormente, moléculas de AM o AS fuertemente adsorbidas sobre dichos sitios, cuya velocidad de gasificación aumentaría más que su velocidad de deposición con el aumento de T . Por otra parte, es muy probable que la E_{act} de la hidrogenación de AM y de la hidrogenólisis de AS sean diferentes cuando la superficie metálica está “limpia” (al inicio de la reacción) que cuando está “sucio” (estado estacionario). El aumento de actividad residual, entonces, podría explicarse considerando que la E_{act} de las reacciones sobre la superficie “sucio” es mayor que sobre la superficie “limpia”, lo que provocaría un aumento mayor de la conversión en estado estacionario que de la conversión inicial al incrementar la temperatura de reacción. La disminución del contenido de C_{LT} significaría una contribución adicional a este efecto.

Para el caso de Ni/S, el contenido de carbón total pasa de casi un 4 % luego de la reacción a 170 °C, a un 2,7 % luego de la reacción a 220 °C. Esta tendencia se contrapone a la que

muestran Cu/S y Co/S. La cantidad de especies carbonosas que se queman a $T > 350$ °C (C_{HT}), asignadas a coque o precursores de coque formado sobre los sitios ácidos generados durante la preparación del catalizador, representa un porcentaje muy bajo del contenido total, y aumenta al aumentar la temperatura de reacción. En cambio, las que se queman a $T < 350$ °C (C_{LT}), asignadas a moléculas de AM o AS fuertemente quimisorbidas sobre los sitios activos en la hidrogenólisis $AS \rightarrow GBL$, disminuyen. Esto puede explicarse considerando que, al igual que con el catalizador Co/S, la velocidad de las reacciones de hidrogenación/hidrogenólisis de C_{LT} aumenta más con el aumento de T que la velocidad de deposición de dichos residuos, mientras que ocurre lo contrario con C_{HT} . A su vez, a mayor T, mayor α_r^{AS} (Tabla IV.1), es decir, el catalizador es más estable en condiciones de reacción. Puede decirse, pues, que existe una correlación entre el aumento de la estabilidad del catalizador y la disminución de C_{LT} , en acuerdo con que estas especies carbonosas son las que se depositan sobre los sitios activos del catalizador, bloqueándolos. Además, al igual que fue considerado para Co/S, el incremento de la temperatura de reacción podría provocar un mayor aumento de la actividad hidrogenolítica global que de la desactivación por bloqueo de sitios, contribuyendo de esta forma a la mayor estabilidad del catalizador.

IV.3. Catalizador Ni/SiO₂-Al₂O₃

Teniendo en cuenta que el método de precipitación-deposición es conocido por generar un alto grado de interacción entre el metal y el soporte [21,22], es altamente probable que la influencia del soporte sea aún más significativa que al utilizar el método de impregnación a humedad incipiente [8,9]. En el Cap. III se verificó que la preparación por precipitación-deposición a pH constante del catalizador de Ni sobre SiO₂ y sobre SiO₂-Al₂O₃ produce muestras diferentes en cuanto a algunas de sus características fisicoquímicas, especialmente

en su capacidad de quimisorción de H_2 (Tabla III.12) y en la presencia de sitios ácidos superficiales (Tabla III.13) y su interacción con las partículas metálicas (Sección III.5.3). Por lo tanto, a pesar de utilizar el mismo método de preparación, el mismo metal y la misma carga metálica, es de esperar que ambos catalizadores posean diferencias en su desempeño en la hidrogenación/hidrogenólisis de AM. Específicamente, se busca mejorar las propiedades de la fase metálica de Ni para la hidrogenación/hidrogenólisis de AM a GBL a través de su interacción con el soporte.

En esta sección, se presentarán y discutirán los resultados de la evaluación catalítica de Ni/SA, así como los obtenidos en la caracterización de las muestras usadas en reacción por oxidación a temperatura programada. En la Sección IV.4, se profundizará esta discusión a la vez que se compararán los resultados obtenidos entre los catalizadores de Ni preparados por PD (Ni/S y Ni/SA) con los preparados por impregnación a humedad incipiente (Ni/S-I y Ni/SA-I [9]).

IV.3.1. Conversión de anhídrido succínico

Al igual que Ni/S, Ni/SA fue muy activo para la hidrogenación de AM, de manera que la conversión de AM fue prácticamente del 100 % en todas las experiencias de actividad catalítica, manteniéndose constante a lo largo de cada corrida. Por lo tanto, al igual que se hizo en las secciones previas, se calculó con Ec. IV.1 la conversión de AS y se representó punto por punto la evolución temporal de ésta durante la reacción. La conversión de AS en función del tiempo para el catalizador Ni/SA, a las tres temperaturas de reacción evaluadas, se presenta en la Fig. IV.11.

A 170 °C, la X_{AS} inicial ($t = 20$ min) es de 63 %, y cae hasta un 38 %, estabilizándose en dicho valor a partir de los 155 min. Tanto a 195 °C como a 220 °C, X_{AS} es del 100 % al inicio

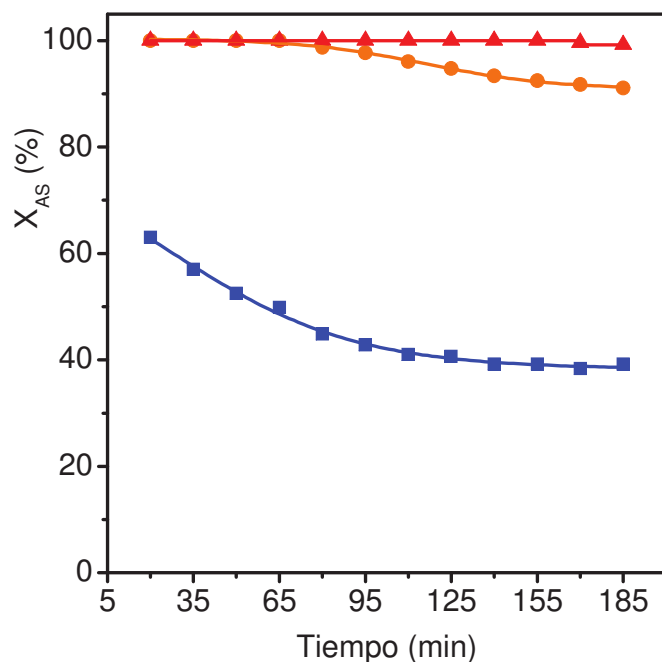


Figura IV.11. Conversión de AS (X_{AS}) en fase gas a presión atmosférica con el catalizador Ni/SA. (■) 170 °C, (●) 195 °C, (▲) 220 °C. ($W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g h mol}^{-1}$; $H_2/AM \cong 90$).

de la reacción. Para $T = 195 \text{ °C}$, X_{AS} comienza a disminuir a los 60 min hasta alcanzar un aparente estado estacionario en 92 % a los 170 min. Cuando T es de 220 °C, apenas se observa una leve disminución de la conversión, del orden del 2 %, a partir de los 155 min de iniciada la reacción.

Es notable la diferencia en comportamiento de este catalizador con Ni/S, en cuanto a su mayor desactivación pero también en su mayor actividad hidrogenolítica. A pesar de que ambas muestras reducidas contienen cantidades similares de Ni^0 expuesto (Cap. III, Tabla III.11, M_{EXP}), y que Ni/SA quimisorbe mucho menos H_2 que Ni/S por mol de Ni^0 expuesto (Cap. III, Tabla III.12, $Q_{H_2}^S$), los valores de X_{AS} , tanto iniciales como finales, son siempre mayores con Ni/SA que con Ni/S para cada temperatura de reacción (Figs. IV.6, IV.7 y IV.11). Es posible que la menor capacidad de quimisorción de H_2 se vea compensada por una interacción más efectiva entre las moléculas de AM y/o de AS y los sitios activos, en acuerdo con la mayor capacidad de descomposición de NH_3 de Ni/SA respecto de Ni/S. Además, Ni/SA parece presentar en su superficie un tipo adicional de sitio formado por una función

ácida adyacente a una nanopartícula de Ni metálico (Cap. III, Sección III.5.3), sobre la cual sería posible la adsorción de las moléculas de reactivo [23].

IV.3.2. Rendimientos en productos de hidrogenólisis

Al igual que para los catalizadores soportados sobre SiO_2 , los productos de hidrogenólisis detectados a 170 y 195 °C fueron GBL, AP y CH_4 . Cuando la T fue de 220 °C, también se detectó THF entre los productos de reacción. Además de THF, se observaron en los cromatogramas algunos picos de intensidad menor, con bajos tiempos de retención (menores al de AP), que se agruparon bajo el nombre de “otros”. Posiblemente se trate de compuestos como ácido acético, propanol, etanol, propano, etano, es decir, ácidos, alcoholes e hidrocarburos productos de la hidrogenólisis de AS, GBL, y/o AP. Los rendimientos en los productos de hidrogenólisis para el catalizador Ni/SA se presentan en la Fig. IV.12, para las tres temperaturas de reacción.

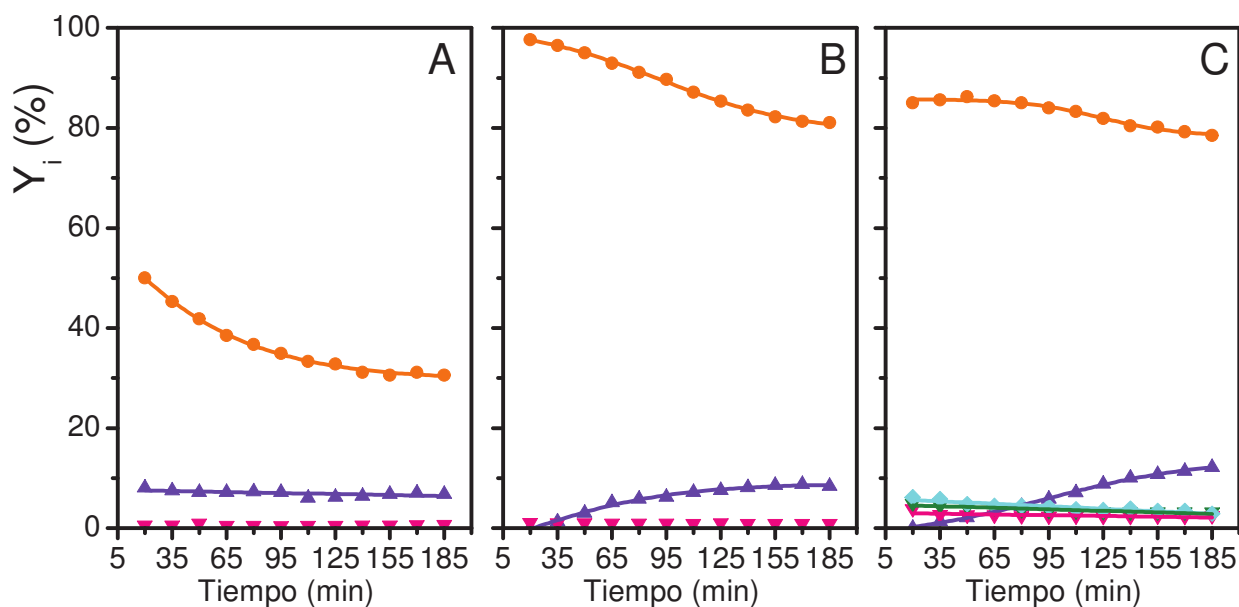


Figura IV.12. Rendimientos molares en los productos (Y_i ; $i = \text{GBL}, \text{AP}, \text{CH}_4, \text{THF}, \text{otros}$) de la hidrogenación de AM en fase gas con el catalizador Ni/SA, a 170 °C (A), 195 °C (B) y 220 °C (C).

(●) Y_{GBL} , (▲) Y_{AP} , (▼) Y_{CH_4} , (▼) Y_{THF} , (◆) Y_{Otros} . ($W/F_{\text{AM}}^0 = 11,9 \text{ g h mol}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{AM} \cong 90$).

En general, la evolución temporal del rendimiento en GBL siguió la misma tendencia que la conversión de AS, presentando en todos los casos una disminución con el tiempo de reacción. A 170 °C y a 195 °C, la forma de las curvas es similar a la de X_{AS} , y además Y_{GBL} aumentó con el aumento de temperatura. En cambio, al incrementar la temperatura de reacción de 195 °C a 220 °C, Y_{GBL} inicial disminuyó de un 97 % a un 85 %. La disminución observada al aumentar T desde 195 °C a 220 °C, se puede explicar por la hidrogenólisis de GBL, AS y AP a THF y otros productos livianos (Fig. IV.12.C) [24,25].

Las evoluciones del rendimiento en AP (Y_{AP}) fueron notablemente distintas a las de GBL. Por ejemplo, a 170 °C, Y_{AP} presentó un valor constante y de alrededor del 7%. En cambio, a 195 y 220 °C, Y_{AP} fue inicialmente nulo, para luego aumentar lentamente hasta un 9 % y un 12 % respectivamente. Los rendimientos en CH_4 fueron prácticamente constantes en todas las experiencias, y menores al 2%. Por otro lado, los rendimientos en THF y “otros” a 220 °C presentaron una caída leve con el tiempo, ambos desde un 5-6 % inicial hasta un 3 % final. La disminución simultánea de los rendimientos en GBL, THF y “otros” indican que, probablemente, THF y “otros” provengan principalmente de la hidrogenólisis de GBL [5]. A medida que los sitios hidrogenolíticos $S_{AS \rightarrow GBL}$ se desactivan, el rendimiento en GBL disminuye y, en consecuencia, la producción de THF y “otros” a partir de GBL también cae.

Las diferentes evoluciones temporales observadas para GBL y AP a las tres temperaturas evaluadas, están en acuerdo con la hipótesis planteada previamente que propone la existencia de dos tipos de sitios hidrogenolíticos sobre la superficie metálica: $S_{AS \rightarrow GBL}$ y $S_{AS \rightarrow AP}$. Por lo tanto, la desactivación de los sitios $S_{AS \rightarrow GBL}$ sería la causa de la caída observada con el tiempo para el rendimiento en GBL, producto de la hidrogenólisis de AS. Los bajos rendimientos en CH_4 , que es el subproducto de la hidrogenólisis de GBL para dar AP, permiten despreciar la contribución de esta reacción. A su vez, el hecho de que a 195 y 220 °C Y_{AP} sea inicialmente nulo, y luego presente una evolución creciente a medida que disminuye el rendimiento en

GBL, puede también explicarse a partir de la hipótesis de los dos tipos de sitios hidrogenolíticos: a partir de 195 °C, los sitios $S_{AS \rightarrow GBL}$ son inicialmente mucho más activos que los sitios $S_{AS \rightarrow AP}$, por lo que prácticamente todo el AS se convierte a GBL y no queda AS en fase gas disponible para su adsorción sobre los sitios $S_{AS \rightarrow AP}$ y la consecuente producción de AP. A medida que los sitios $S_{AS \rightarrow GBL}$ se desactivan, aumenta la concentración de AS en la fase gas, que puede entonces adsorberse sobre los sitios $S_{AS \rightarrow AP}$ e hidrogenolizarse para dar AP + CO. El aumento importante de Y_{GBL} respecto de Y_{AP} , entre 170 y 195 °C, implicaría una E_{act} aparente mayor de la hidrogenólisis $AS \rightarrow GBL$ que de $AS \rightarrow AP$, contrario a lo observado con Ni/S, para el cual S_{GBL} inicial disminuye al aumentar T (Sección IV.2.3). Esto está en acuerdo con el hecho de que la superficie de Ni/SA presenta sitios activos diferentes a los que presenta Ni/S, y por lo tanto interaccionan de otra manera con las moléculas de reactivo. A su vez explica la baja producción de CH_4 e indica que AP se obtiene principalmente a partir de AS y no de GBL.

IV.3.3. Oxidación a temperatura programada

Debido a la desactivación observada en reacción para el catalizador Ni/SA, las muestras utilizadas fueron analizadas por OTP. Los perfiles correspondientes a las muestras usadas en reacción a las tres temperaturas se muestran en la Fig. IV.13.

En los tres perfiles se observa un pico esbelto, con un único máximo entre 340 °C y 360 °C, es decir a una temperatura alrededor de 50 °C mayor que para la muestra Ni/S usada en reacción (Fig. IV.10.C). A su vez, no se detectó ningún pico adicional a temperaturas mayores. La temperatura de quemado más alta de los residuos carbonosos depositados sobre Ni/SA respecto de los depositados sobre Ni/S, podría implicar una mayor estabilidad de las moléculas de AM o AS quimisorbidas sobre los sitios activos de Ni/SA que sobre los de Ni/S, debido a la diferente estructura superficial de los mismos. Esto constituye otra evidencia de

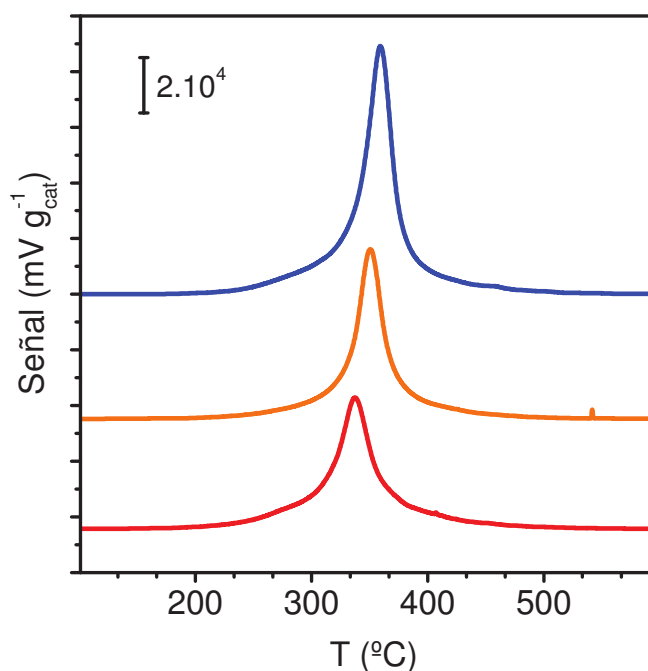


Figura IV.13. Perfiles de OTP para la muestra Ni/SA utilizada en reacción, a 170 °C (azul), 195 °C (naranja) y 220 °C (rojo). ($P = 1$ bar; $W/F_{AM}^0 = 11,9$ g h mol⁻¹; $H_2/AM \cong 90$).

que los tipos de sitios activos son diferentes en cada catalizador. Es decir, los reactivos y productos se encuentran interaccionando con sitios distintos, que pueden catalizar su quemado en diferente medida. Esta hipótesis está en acuerdo con la disímil naturaleza de las superficies expuestas por ambos catalizadores, evidenciada por los resultados de desorción/descomposición de NH_3 (Cap. III, Sección III.5.3) y por el desigual comportamiento catalítico en hidrogenación/hidrogenólisis de AM presentado en las secciones previas.

También se puede observar claramente que la intensidad de la señal disminuye a medida que aumenta la temperatura de reacción, al igual que sucede con Ni/S. Considerando válido el modelo de deposición reversible de coque [13-15], en acuerdo con la actividad residual alcanzada en los experimentos de actividad catalítica (Figs. IV.11 y IV.12), el aumento de temperatura aumentaría más la velocidad de regeneración por hidrogenación/hidrogenólisis de los depósitos carbonosos que la velocidad de las reacciones de deposición de los mismos. Esto está de acuerdo con el aumento observado para la actividad residual a medida que se incrementa la temperatura de reacción (Figs. IV.11 y IV.12).

El contenido total de residuos carbonosos se presenta más adelante, junto con una discusión más detallada comparando los catalizadores de Ni (Sección IV.4.2).

IV.4. Resumen y discusión para catalizadores de Ni

Recapitulando los resultados presentados en el Cap. III para las muestras de Ni (Ni/S, Ni/SA, Ni/S-I y Ni/SA-I) y su discusión correspondiente, puede afirmarse que utilizando el método de precipitación-deposición se logra una interacción entre la fase de Ni^{2+} y el soporte mucho más fuerte que cuando se usa impregnación a humedad incipiente. Esta interacción fuerte está dada por la formación de un filosilicato 1:1 de Ni firmemente anclada a la superficie del soporte, que permite obtener por reducción, una fase metálica compuesta por partículas pequeñas, con tamaños en el rango de 3 a 7 nm, distribuidas homogéneamente sobre la superficie del soporte. En consecuencia, las muestras preparadas por PD poseen una superficie de Ni metálico expuesta mucho mayor que las muestras preparadas por impregnación (Sección III.5, Tabla III.11), a pesar de no lograrse una reducción completa de los iones Ni^{2+} .

La capacidad específica de quimisorción de H_2 (Tabla III.12, $Q_{\text{H}_2}^S$) fue más baja sobre las muestras preparadas por PD que sobre las preparadas por impregnación, y también, para un mismo método de preparación, significativamente menor en las muestras soportadas sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ que en las soportadas sobre SiO_2 . Esto indica que tanto el método de preparación como el soporte utilizado poseen una influencia significativa sobre la estructura y/o propiedades electrónicas de la fase de Ni metálico, modificando en consecuencia su capacidad para la quimisorción disociativa de H_2 . Por lo tanto, tal como se comentó previamente, la quimisorción de H_2 no resulta adecuada para determinar dispersión metálica en muestras de Ni preparadas por PD o en las que existe una interacción Ni^{2+} -soporte importante.

Las muestras preparadas sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentaron además una concentración significativa de sitios ácidos superficiales (Tabla III.13 de la presente tesis y Fig. IV.12 de ref. [9]). Las superficies metálicas en ambas muestras reducidas preparadas por PD, presentan diferentes capacidades para la descomposición de NH_3 . Es probable que una fracción importante de los sitios ácidos de Ni/SA estén en íntimo contacto con las partículas de Ni metálico, conformando un tipo de sitio dual, más efectivo en la descomposición de NH_3 que la superficie metálica por sí sola (Sección III.5.3, Fig. III.12). Está claro entonces que tanto el método de preparación como el soporte utilizados presentan una gran influencia sobre las características fisicoquímicas y la actividad de los catalizadores de Ni soportados, cuya relación se discutirá en las siguientes secciones.

IV.4.1. Actividad hidrogenolítica y selectividad a γ -butirolactona

En la Tabla IV.3 se resumen los resultados de conversión de AS (X_{AS}) iniciales y finales para las muestras de Ni preparadas por PD y por impregnación sobre SiO_2 y sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, entre 170 °C y 220 °C. Las muestras preparadas por impregnación presentaron una X_{AS} constante con el tiempo (Ni/S-I) o incluso un leve aumento de la conversión (Ni/SA-I). En cambio, con las preparadas por PD se observó una desactivación inicial hasta alcanzar un estado estacionario con conversión final aproximadamente constante (Figs. IV.6, IV.7 y IV.11). La desactivación de las muestras se discutirá en la Sección IV.4.2, junto con los resultados de oxidación a temperatura programada.

Ambos catalizadores preparados por PD fueron más activos que sus análogos preparados por impregnación, en acuerdo con la mayor superficie metálica expuesta por las muestras reducidas (Cap. III, Tabla III.11). A su vez, las conversiones de AS, tanto iniciales como en estado estacionario, fueron siempre más altas con Ni/SA que con Ni/S, en acuerdo con la

Tabla IV.3. Conversión de AS inicial y final para los catalizadores de Ni a diferentes temperaturas. (P = 1 bar; $W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g h mol}^{-1}$; $H_2/AM \cong 90$).

Catalizador	T ^a (°C)	X _{AS,i} ^b (%)	X _{AS,f} ^b (%)
Ni/S	170	21,5	18
	195	50	45
	220	83	79
Ni/S-I *	170	13	13
	195	30	30
	220	64	64
Ni/SA	170	63	38
	195	100	92
	220	100	98
Ni/SA-I *	170	15	15
	220	54	63

* Datos de [9].

^a Temperatura de reacción.

^b Conversión de AS inicial (X_{AS,i}, t = 20 min) y final (X_{AS,f}, t = 185 min).

hipótesis de que los sitios hidrogenolíticos presentes sobre la superficie de Ni/SA son distintos y más activos que los presentes en Ni/S [26]. No se observaron diferencias significativas entre ambos catalizadores preparados por impregnación, indicando que la influencia del soporte sobre la actividad hidrogenolítica es mucho más importante cuando el método de preparación es precipitación-deposición. Esto es consistente con la mayor interacción metal-soporte en las muestras preparadas por PD que en las preparadas por impregnación, lograda al formar la fase hidroxisilicato de Ni²⁺, y con el tamaño mucho menor de partícula metálica, que provee una mayor superficie de contacto de las mismas con el soporte. El patrón de actividad en la hidrogenólisis de AS entre 170 °C y 220 °C fue entonces: Ni/SA-PD > Ni/S-PD > Ni/S-I ≈ Ni/SA-I.

Se analizarán a continuación los rendimientos en los productos de hidrogenólisis y la selectividad al producto de interés (GBL). Como se mencionó anteriormente, los rendimientos

en CH₄ fueron bajos con todos los catalizadores de Ni, por lo que puede considerarse que la hidrogenólisis de GBL para dar AP es prácticamente despreciable, y que las reacciones que definen la selectividad son AS→GBL y AS→AP. En la Tabla IV.4 se resumen los valores de los rendimientos en GBL y AP iniciales y finales, junto con los de selectividad a GBL (Ec. IV.2) para los cuatro catalizadores y a todas las temperaturas evaluadas.

En el caso de Ni/S y Ni/SA, puede observarse que el rendimiento en GBL presenta una disminución con el tiempo de reacción, al igual que sucede con la conversión de AS. En cambio, el rendimiento en AP se mantiene aproximadamente constante o presenta un leve aumento entre el principio (t = 20 min) y el final (t = 185 min) del experimento. Como fue dicho anteriormente, este comportamiento, además de sugerir que GBL y AP se producen a partir de la hidrogenólisis de AS sobre distintos tipos de sitios, permite inferir que la caída en X_{AS} se debe a la desactivación de los sitios S_{AS→GBL} y no de los sitios S_{AS→AP}. Con los catalizadores preparados por impregnación, se obtuvieron rendimientos en GBL prácticamente constantes a lo largo de los experimentos de actividad catalítica, siempre menores a los de los catalizadores preparados por PD. De todos modos, estos catalizadores también presentaron tendencias temporales diferentes en Y_{GBL} y en Y_{AP} en la mayoría de los casos, por lo que también puede suponerse la existencia de dos tipos de sitios hidrogenolíticos en Ni/S-I y en Ni/SA-I, tal como fuera propuesto en trabajos previos [8,9,26,27].

La influencia del método de preparación en el desempeño de los catalizadores basados en Ni puede ser estudiada comparando Ni/S con Ni/S-I y Ni/SA con Ni/SA-I. A pesar de la desactivación que presentan, los catalizadores preparados por PD son más activos para la hidrogenólisis de AS, incluso en el estado estacionario, y en general dan un mayor rendimiento en GBL que los correspondientes preparados por impregnación (Tablas IV.3 y IV.4). Como ya se mencionó, la mayor actividad hidrogenolítica global está en acuerdo con la mayor superficie expuesta de partículas pequeñas de Ni metálico en las muestras preparadas

Tabla IV.4. Rendimientos en GBL y AP, y selectividades iniciales y finales a GBL con los catalizadores de Ni ($P = 1$ bar; $W/F_{AM}^0 = 11,9$ g h mol⁻¹; $H_2/AM \cong 90$).

Catalizador	T ^a (°C)	Y _{GBL,i} ^b (%)	Y _{GBL,f} ^c (%)	Y _{AP,i} ^b (%)	Y _{AP,f} ^c (%)	S _{GBL,i} ^b (%)	S _{GBL,f} ^c (%)
Ni/S	170	17,0	12,0	4,5	6,0	79,1	66,7
	195	35,0	30,0	15,0	15,0	70,0	66,7
	220	46,0	42,0	34,0	34,0	55,4	53,2
Ni/S-I *	170	7,0	6,1	5,5	6,4	53,8	46,9
	195	13,0	12,7	15,1	15,3	43,3	42,3
	220	33,0	33,0	27,0	27,5	51,5	51,5
Ni/SA	170	50,0	30,0	7,5	6,8	79,4	78,9
	195	97,0	81,0	0,0	9,0	97,0	88,0
	220	85,0	78,0	0,0	12,0	85,0	79,6
Ni/SA-I *	170	11,3	11,0	1,9	2,1	75,3	73,3
	220	45,0	54,0	6,4	7,4	83,3	85,7

* Datos de [9].

^a Temperatura de reacción.^b Rendimiento en GBL (Y_{GBL,i}) y en AP (Y_{AP,i}), y selectividad a GBL (S_{GBL,i}) iniciales (t = 20 min).^c Rendimiento en GBL (Y_{GBL,f}) y en AP (Y_{AP,f}), y selectividad a GBL (S_{GBL,f}) finales (t = 185 min).

por PD (M_{EXP}, Tabla III.11). De todos modos, si se analiza la conversión de AS en comparación con la superficie de Ni metálico expuesto para las muestras Ni/S y Ni/S-I, se determina que Ni/S presenta una superficie metálica expuesta (M_{EXP}) 10 veces mayor que Ni/S-I, pero solamente un 50 - 70 % más de conversión de AS. Esto puede explicarse considerando que la mayoría de las reacciones de hidrogenólisis son sensibles a la estructura, y en algunos casos, las partículas pequeñas poseen una actividad específica menor que las partículas grandes [28]. Es un hecho aceptado que, a medida que se reduce el tamaño de partícula metálica, se incrementa la proporción de átomos presentes en defectos como escalones y quiebres respecto a los presentes en superficies tipo terraza [29,30]. Los átomos

presentes en defectos poseen un menor número de coordinación que los presentes en superficies tipo terrazas, y adsorben más fuertemente a las moléculas de reactivos y/o productos, por lo que la representación de la actividad específica de un catalizador metálico en función de la dispersión, da lugar típicamente a las denominadas curvas vulcano [30]. La mayor proporción de átomos de mayor número de coordinación sobre las partículas metálicas en Ni/S-I provoca una fuerza de adsorción de la molécula de AS cercana al óptimo de actividad específica, mientras que la mayor proporción de átomos de bajo número de coordinación sobre las partículas metálicas de Ni/S provocan una adsorción más fuerte de la molécula de AS que lleva a una menor actividad específica. De todos modos, la actividad hidrogenolítica global de Ni/S es mayor que la de Ni/S-I debido a su mayor superficie expuesta de Ni metálico, que resulta en una concentración más alta de sitios hidrogenolíticos por gramo de catalizador. La adsorción más fuerte de la molécula de AS a medida que disminuye el tamaño de partícula metálica, está en acuerdo con el hecho de que las muestras preparadas por PD presentan una mayor desactivación que las preparadas por impregnación.

La superior selectividad a GBL de Ni/S comparado con Ni/S-I, implica que la relación de sitios $S_{AS \rightarrow GBL}$ a sitios $S_{AS \rightarrow AP}$ es más alta sobre el catalizador preparado por PD que sobre el preparado por impregnación. Es probable que la hidrogenólisis de AS a AP, que implica ruptura del anillo, se dé a partir de la adsorción planar de la molécula de AS sobre un ensamble de átomos de Ni metálico con una configuración particular, presentes en superficies tipo terraza. Al disminuir el tamaño de partícula metálica, se reduce la concentración de dichos ensambles y por lo tanto se desfavorece la adsorción planar de la molécula de AS, lo que provoca el aumento de la selectividad a GBL. El efecto del método de preparación sobre la selectividad para Ni/SA respecto a Ni/SA-I es menos evidente, y probablemente no se observe en las condiciones utilizadas, por la mayor actividad hidrogenolítica de Ni/SA, que a $T = 220\text{ °C}$ produce THF y “otros” disminuyendo S_{GBL} .

En definitiva, se confirma que la preparación por precipitación-deposición lleva a la obtención de catalizadores más activos, y con selectividades a GBL similares o mayores, que los preparados por impregnación, lo que da como resultado un mayor rendimiento global en GBL (Tabla IV.4).

Además de las diferencias encontradas al comparar los dos métodos de preparación, también se pudo determinar, comparando ambos catalizadores preparados por PD, que existe un importante efecto del soporte sobre la actividad catalítica de la fase metálica de Ni. La influencia del soporte sobre las propiedades catalíticas del Ni con los catalizadores preparados por impregnación fue verificada en trabajos previos [8,9]. En primer lugar, se puede notar que Ni/SA es más activo en la hidrogenólisis selectiva de AS a GBL que Ni/S (Tabla IV.4), a pesar de que ambos catalizadores presentan una muy similar superficie expuesta de Ni metálico (Cap. III, Tabla III.11). Por otro lado, es también muy significativa la diferencia en selectividad a GBL entre ambas muestras preparadas por PD, a pesar del tamaño similar de partícula metálica (Tabla III.12). En el caso de Ni/S, la selectividad inicial varió entre 79 % y 55 % al aumentar la temperatura de reacción de 170 a 220 °C (Tabla IV.4). Como se propuso previamente, la disminución de S_{GBL} inicial con el aumento de temperatura puede explicarse considerando que la energía de activación aparente de la hidrogenólisis $\text{AS} \rightarrow \text{AP}$ es mayor que la de $\text{AS} \rightarrow \text{GBL}$, en acuerdo con la presencia de dos tipos de sitios hidrogenolíticos sobre la superficie metálica. En cambio, con Ni/SA la selectividad inicial a GBL fue siempre mayor al 79 %. En consecuencia, se asume que la relación $S_{\text{AS} \rightarrow \text{GBL}}/S_{\text{AS} \rightarrow \text{AP}}$ es mayor cuando la fase de Ni metálico está soportada sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ que cuando está soportada sobre SiO_2 . Al incrementar la temperatura de reacción desde 170 °C a 195 °C, S_{GBL} inicial aumentó desde 79 % a 97 %, que es el valor más alto alcanzado con los catalizadores estudiados en este trabajo de tesis. Este aumento de selectividad con la temperatura indica, como se comentó previamente, que sobre Ni/SA la energía de activación aparente de la hidrogenólisis

AS→GBL es mayor que la de AS→AP, al contrario que sobre Ni/S, en acuerdo con la hipótesis de que los sitios hidrogenolíticos son distintos sobre la superficie de ambos catalizadores. Al aumentar T desde 195 °C a 220 °C, S_{GBL} inicial disminuyó debido a la formación de productos de sobrehidrogenólisis a partir de la misma GBL. Tanto sobre Ni/S como sobre Ni/SA, S_{GBL} disminuyó con el tiempo de reacción hasta alcanzar un valor constante, debido a la desactivación preferencial de los sitios $S_{\text{AS} \rightarrow \text{GBL}}$. La mayor selectividad en estado estacionario se obtuvo sobre Ni/SA a T = 195 °C, y fue de 88%, es decir, aún mayor que las selectividades iniciales a GBL obtenidas con Ni/S (Tabla IV.4), y que las obtenidas con Ni/SA-I a 170 y 220 °C.

Pueden derivarse conclusiones similares si se comparan ambos catalizadores preparados por impregnación: Ni/SA-I fue más selectivo que Ni/S-I en todo el rango de temperaturas de reacción. S_{GBL} inicial sobre Ni/SA-I aumentó de un 75 % a un 83 % al pasar de T = 170 °C a T = 220 °C, mientras que sobre Ni/S-I se mantuvo en un valor aproximadamente constante y cercano al 50 %. Es decir, sobre las muestras preparadas por impregnación, se verifica que al variar el soporte las superficies catalíticas obtenidas son diferentes, presentando una relación de sitios hidrogenolíticos $S_{\text{AS} \rightarrow \text{GBL}}/S_{\text{AS} \rightarrow \text{AP}}$ más alta cuando el soporte es SiO₂-Al₂O₃ que cuando es SiO₂. Prácticamente no se observó una disminución de S_{GBL} con el tiempo de reacción sobre los catalizadores impregnados, indicando que la deposición de residuos carbonosos afecta en mayor medida a los catalizadores cuando el tamaño de partícula metálica es pequeño, en acuerdo con lo discutido anteriormente.

Claramente, la diferencia de S_{GBL} entre los dos catalizadores preparados por PD no puede ser atribuida a una diferencia en el tamaño de partícula metálica, como cuando se analizó la influencia del método de preparación sobre un mismo soporte. Los resultados de XPS no dan evidencia de una gran diferencia en la interacción Ni²⁺-soporte entre ambas muestras calcinadas, es decir, los iones Ni²⁺ se encuentran en ambos casos formando parte de una fase

filosilicato 1:1 de Ni. Además, para las muestras reducidas, los resultados de XPS no permiten identificar un efecto electrónico de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre las nanopartículas de Ni^0 . Se observa alguna diferencia entre los perfiles de RTP de las muestras calcinadas, ya que el precursor de Ni^{2+} fue más fácilmente reducible en Ni/SA que en Ni/S. Esto sugiere que la fase filosilicato de Ni^{2+} formada sobre Ni/SA posee una estructura más desordenada o menos estable, en acuerdo con la menor concentración de láminas de filosilicato 1:1 en las micrografías TEM (Cap. III, Sección III.5.2). Teniendo en cuenta esto, una posible explicación sería que la interacción de la fase de Ni^{2+} con la superficie de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ produce la generación de partículas de Ni^0 superficialmente diferentes que cuando ocurre la interacción $\text{Ni}^{2+}\text{-SiO}_2$. Como consecuencia, la superficie expuesta de Ni metálico sería estructuralmente diferente en ambos casos. Esta suposición está en acuerdo con las diferentes capacidades específicas de quimisorción de H_2 (Tabla III.12, $Q_{\text{H}_2}^{\text{S}} = 0,3 \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Ni}^0}^{-1}$ para Ni/S contra $0,07 \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Ni}^0}^{-1}$ para Ni/SA): la muestra con menor capacidad para quimisorber H_2 disociativamente es la más selectiva a GBL.

La superficie de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizada posee una concentración apreciable de sitios ácidos de Lewis [17], de los cuales una parte significativa se encuentra expuesta aún en la superficie de la muestra Ni/SA reducida (Sección III.5.3, Tabla III.13). Además, tal como fue comentado previamente, la singular capacidad de descomposición de NH_3 que presentó esta muestra reducida durante los experimentos de DTP- NH_3 (Sección III.5.3) sugiere la presencia de sitios ácidos en la periferia de las nanopartículas de Ni metálico, conformando un tipo de sitio dual metal-ácido que es más eficiente para la descomposición de NH_3 que la superficie metálica por sí sola. Por lo tanto, la influencia de estos sitios en las reacciones de hidrogenólisis involucradas en este sistema no puede ser ignorada. En algunos trabajos sobre hidrogenólisis de glicerol en presencia simultánea de sitios metálicos y ácidos, se ha propuesto que el mismo ocurre a través de un mecanismo en dos etapas: deshidratación

intramolecular sobre un sitio ácido, con formación de un enlace C=O, seguida de hidrogenación sobre un sitio metálico [23,31-34]. En base a este mecanismo, se propone que sobre los sitios ácidos de Lewis adyacentes a las nanopartículas de Ni metálico presentes en la superficie de Ni/SA, especialmente sobre los más fuertes, ocurra una quimisorción *on-top* del AS a través del átomo de O de uno de sus grupos C=O. Este grupo podría entonces ser activado para subsecuentes reacciones de hidrogenación/hidrogenólisis por *spillover* de H quimisorbido sobre la superficie de las partículas metálicas [26], como es ilustrado en la Fig. IV.14.

La hidrogenólisis de AS a GBL ocurriría entonces sobre los sitios duales metal/ácido presentes en la superficie de Ni/SA, mediante un mecanismo concertado que involucraría las siguientes etapas:

- Hidrogenación del enlace C=O de la molécula de AS a C-OH, por *spillover* de H quimisorbido sobre la nanopartícula de Ni.
- Deshidratación intramolecular por interacción entre el grupo -OH con uno de los átomos de H del C α , con formación de un enlace C=C [35,36].
- Hidrogenación del enlace C=C formado en la etapa anterior, por *spillover* de H quimisorbido sobre la nanopartícula de Ni.

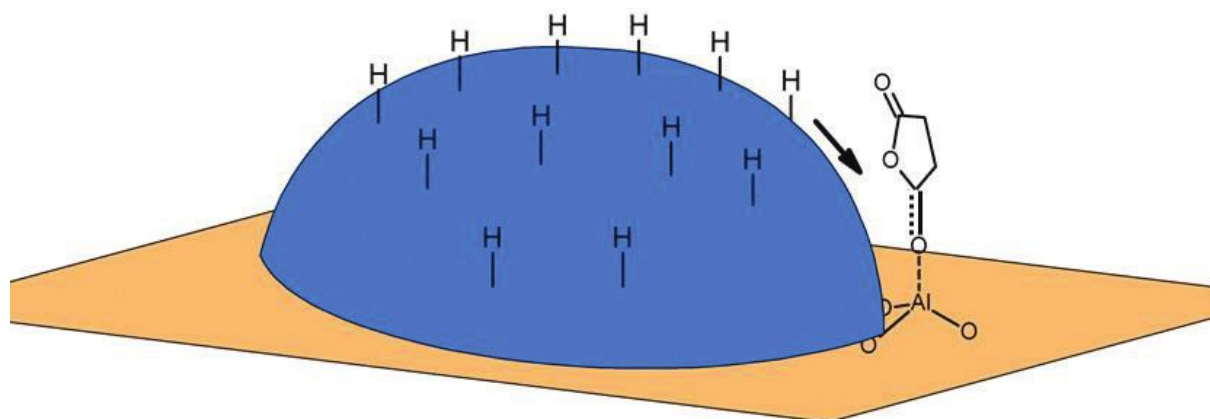


Figura IV.14. Esquema de la adsorción de la molécula de AS sobre un sitio ácido de Lewis adyacente a una nanopartícula de Ni metálico. Se ilustra el debilitamiento del enlace C=O y el *spillover* de los átomos de H quimisorbidos sobre la superficie metálica.

Estos sitios duales metal-ácido existentes sobre la superficie del catalizador Ni/SA (y Ni/SA-I) proveerían un mecanismo adicional de hidrogenólisis, además de los dos existentes sobre la superficie de la partícula metálica. En síntesis, se propone que sobre la superficie del catalizador Ni/SA podrían existir hasta tres tipos de sitios hidrogenolíticos: $S_{AS \rightarrow GBL}$ y $S_{AS \rightarrow AP}$ (similares a los presentes sobre la superficie metálica de Ni/S y Ni/S-I) y además los sitios duales metal/ácido $S_{AS(+)\rightarrow GBL}$. Es probable que en los catalizadores preparados sobre $SiO_2-Al_2O_3$, la superficie metálica de Ni presente menos sitios $S_{AS \rightarrow AP}$ y $S_{AS \rightarrow GBL}$ (o éstos sean menos activos) que en los preparados sobre SiO_2 , lo que estaría en línea, como fue sugerido anteriormente, con su menor capacidad específica de quimisorción de H_2 , que implica diferencias estructurales y/o electrónicas entre ambas superficies metálicas. La hidrogenólisis de AS sobre los sitios $S_{AS(+)\rightarrow GBL}$ en Ni/SA compensaría la pérdida de actividad de $S_{AS \rightarrow GBL}$ y $S_{AS \rightarrow AP}$, incluso conduciendo a un aumento en la actividad hidrogenolítica global y en la selectividad a GBL en comparación a Ni/S (Tablas IV.3 y IV.4).

Ni/SA-I presentó una mayor selectividad a GBL que Ni/S-I pero no mostró una diferencia significativa en conversión de AS. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que las muestras preparadas por impregnación presentan una dispersión metálica un orden menor que las preparadas por PD (Cap. III, Tabla III.12 y discusión subsiguiente), por lo que la concentración superficial de sitios $S_{AS(+)\rightarrow GBL}$ es menor sobre Ni/SA-I que sobre Ni/SA, y la hidrogenólisis de AS sobre dichos sitios apenas llega a compensar la pérdida de actividad de los sitios $S_{AS \rightarrow GBL}$ y $S_{AS \rightarrow AP}$. En consecuencia, como fue dicho previamente, los efectos sinérgicos del método de preparación y del soporte utilizado provocan que Ni/SA sea más activo que Ni/S y que Ni/SA-I, y más selectivo a GBL que el primero. La hipótesis del tercer sitio hidrogenolítico también es consistente con el hecho de que, cuando el soporte es $SiO_2-Al_2O_3$, la influencia de la temperatura de reacción sobre S_{GBL} es contrapuesta a la que se observa en los catalizadores soportados sobre SiO_2 (Tabla IV.4).

IV.4.2. Desactivación y oxidación a temperatura programada

Tal como se mencionó antes, la desactivación con actividad residual de los catalizadores se atribuye al efecto competitivo entre reacciones de deposición de compuestos carbonosos sobre la superficie catalítica (moléculas de reactivos, productos, compuestos insaturados precursores de coque o coque) y la regeneración (limpieza) de la superficie por reacciones de hidrogenación o hidrogenólisis de dichos compuestos [12-15]. La velocidad relativa de ambas reacciones superficiales definiría entonces la actividad residual o conversión de estado estacionario de los catalizadores, y el contenido final de residuos carbonosos en las muestras usadas en reacción. En esta sección se relacionan los resultados de los experimentos de oxidación a temperatura programada con la disminución de la conversión de AS durante los experimentos de actividad catalítica, para las muestras de Ni preparadas por PD, y se los compara con los resultados obtenidos para Ni/S-I [9]. En la Tabla IV.5 se resumen las actividades residuales hidrogenolíticas, y el contenido total de residuos carbonosos, para las tres muestras de Ni a todas las temperaturas de reacción ensayadas.

Como ya se comentó anteriormente, Ni/S-I no presentó desactivación, mientras que ambas muestras preparadas por PD presentaron una conversión de AS decreciente con el tiempo de reacción hasta alcanzar un estado estacionario (Figs. IV.6, IV.7 y IV.11). Como fue mencionado previamente, se propone que los sitios que sufren desactivación en las muestras preparadas por PD son principalmente los que producen la reacción de hidrogenólisis $AS \rightarrow GBL$ (Figs. IV.6, IV.7 y IV.12).

El contenido total de residuos carbonosos sigue la tendencia $Ni/SA > Ni/S > Ni/S-I$ (Tabla IV.5), es decir, es mayor para las muestras que presentan más desactivación, al menos cuando $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Además, para los catalizadores preparados por PD, el contenido de residuos carbonosos disminuyó cuando la temperatura de reacción aumentó de $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $195\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que la actividad residual aumentó (a_r^{AS} , Tabla IV.5). Estos resultados acuerdan con

Tabla IV.5. Conversión residual de AS y contenido de coque total (% p/p) de los catalizadores usados en reacción a diferentes temperaturas ($P=1$ bar, $W/F_{MA}^0 = 11,9$ g h mol⁻¹, $t = 185$ min).

Catalizador	T ^a (°C)	a _r ^{AS b}	C _T ^c (%)
Ni/S	170	0,84	3,96
	195	0,90	2,31
	220	0,95	2,51
Ni/S-I *	170	1	1,6
	220	1	1,6
Ni/SA	170	0,60	4,60
	195	0,92	3,24
	220	0,98	3,26

* Datos de [9].

^a Temperatura de reacción.

^b Actividad residual hidrogenolítica, definida como $X_{AS,f} / X_{AS,i}$

^c Contenido total de residuos carbonosos (% p/p) luego de la reacción.

la hipótesis, planteada previamente, de que la desactivación de los catalizadores preparados por PD está dada por la deposición de compuestos carbonosos que bloquean los sitios activos, y que son simultáneamente eliminados de la superficie catalítica mediante reacciones de hidrogenación/ hidrogenólisis, posibles debido al exceso de H₂ alimentado al reactor [15]. La disminución en el contenido total de residuos carbonosos al aumentar la temperatura de reacción, se debería entonces al aumento de la velocidad de las reacciones de limpieza respecto de la velocidad de deposición de dichos residuos.

El contenido total de residuos carbonosos permaneció prácticamente constante al aumentar T desde 195 °C a 220 °C, por lo que a $T > 195$ °C no habría un incremento preferencial de la velocidad de limpieza respecto de la de deposición de compuestos carbonosos. De todos modos, la actividad residual sí se incrementa con el aumento de T por encima de 195 °C. Esto puede ser explicado, como ya fue sugerido para Co/S y Ni/S (Sección IV.2.4), considerando que la E_{act} de la hidrogenólisis AS → GBL sobre la superficie limpia (al inicio de la reacción) es menor que sobre la superficie sucia (cuando se llega al estado estacionario) [29]. De esta

forma, al incrementar la temperatura de reacción, aumentaría más la conversión de AS a GBL en estado estacionario ($X_{AS,f}$) que la conversión inicial de AS ($X_{AS,i}$), provocando el aumento en la actividad residual (a_r^{AS}). El incremento de la temperatura de reacción influiría entonces sobre la actividad hidrogenolítica residual de los catalizadores preparados por PD de dos maneras: elevando la velocidad de limpieza superficial respecto de la de deposición de residuos carbonosos, y aumentando preferencialmente la velocidad de reacción en estado estacionario frente a la inicial.

Los perfiles de OTP para las muestras Ni/S y Ni/SA usadas en reacción, fueron presentados en las Figuras IV.10 y IV.13. Los perfiles obtenidos para la muestra Ni/S-I son muy similares en forma y posición a los observados para Ni/S [9,26]. El pico principal para la muestra Ni/S (Fig. IV.10.C) luego de la reacción a $T = 170$ °C presenta un máximo a 310 °C, que se desplaza a 300 °C cuando T aumenta desde 170 °C hasta 220 °C. La posición del máximo del pico de OTP para Ni/SA (Fig. IV.13) luego de la reacción a $T = 170$ °C, es de casi 360 °C, y se desplaza a 340 °C cuando T aumenta desde 170 hasta 220 °C. El desplazamiento hacia menores temperaturas del máximo del pico de OTP al aumentar la temperatura de reacción sobre Ni/S y sobre Ni/SA, se debe probablemente a la disminución en el contenido de especies carbonosas (Tabla IV.5). El perfil correspondiente a la muestra Ni/S usada en reacción a $T = 220$ °C presenta además un pico muy poco intenso ubicado alrededor de los 500 °C, que puede ser atribuido a una fase de coque más estable depositada sobre sitios ácidos de Lewis en la superficie del soporte [17], conformados por iones Ni^{2+} , en acuerdo con la reducción incompleta de esta muestra durante la activación en H_2 (Cap. III, Sección III.4.1). De todos modos, su intensidad es prácticamente despreciable respecto a la señal principal con máximo a 300-310 °C. La diferencia de 40-50 °C en la posición del pico principal de los perfiles de OTP entre Ni/SA y Ni/S estaría indicando que las especies carbonosas depositadas sobre Ni/SA son más estables que las depositadas sobre Ni/S,

probablemente debido a su interacción más fuerte con la superficie ácida del catalizador. Por lo tanto, en el caso del catalizador Ni/SA, las especies carbonosas responsables de la desactivación estarían depositadas sobre los sitios duales metal-ácido (Fig. IV.14), en acuerdo con la desactivación preferencial de los sitios que producen la reacción $AS \rightarrow GBL$.

El hecho de que sobre Ni/S-I existan residuos carbonosos en las muestras usadas en reacción, pero el catalizador no presente desactivación (Tabla IV.5) puede explicarse considerando que las especies carbonosas depositadas pueden migrar desde los sitios activos hasta la periferia de las partículas metálicas, acumulándose en la interfase entre la partícula metálica y el soporte. Por lo tanto, considerando el tamaño grande de las partículas metálicas de Ni sobre esta muestra, solamente se desactivaría una fracción muy pequeña de los sitios hidrogenolíticos, sin ocasionar una caída apreciable de la conversión de AS. Esto además explicaría el hecho de que el contenido de residuos carbonosos es el mismo a $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ que a $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$: al estar en contacto solamente con una fracción pequeña de los sitios activos, la velocidad de hidrogenación/hidrogenólisis de estos depósitos carbonosos no aumentaría de forma preferencial frente a la velocidad de deposición al aumentar la temperatura de reacción. La migración de las moléculas adsorbidas no sería posible sobre la superficie de las nanopartículas metálicas de Ni/S, debido a su adsorción más fuerte por la mayor concentración de átomos de Ni^0 insaturados (en bordes y vértices).

Como se propuso anteriormente, la estructura superficial de las nanopartículas metálicas de Ni en Ni/SA sería distinta a la de las nanopartículas metálicas de Ni en Ni/S. Es posible que la adsorción de las moléculas de reactivos y productos sobre la superficie metálica de Ni/SA sea más débil que sobre Ni/S, posibilitando la migración de los depósitos carbonosos hacia la periferia de las partículas de Ni^0 , bloqueando selectivamente los sitios duales metal-ácido. Esto permitiría explicar la ausencia de un pico de oxidación a $300\text{-}310\text{ }^{\circ}\text{C}$ en los perfiles de

OTP de esta muestra usada en reacción, y la desactivación preferencial de los sitios que hidrogenolizan AS a GBL.

IV.5. Resumen y conclusiones

Las muestras monometálicas preparadas por precipitación-deposición a pH constante fueron evaluadas en la hidrogenación/hidrogenólisis de anhídrido maleico en fase gas a presión atmosférica. En primer lugar se evaluaron y compararon las muestras monometálicas soportadas sobre SiO₂ (S), a saber: Cu/S, Co/S y Ni/S.

El catalizador Cu/S presentó una actividad hidrogenante escasa y una actividad hidrogenolítica prácticamente nula, a pesar de su alta área de Cu expuesta. Además presentó una desactivación muy importante con una actividad hidrogenante residual casi nula, atribuible a la deposición de compuestos carbonosos, o a la adsorción fuerte de moléculas de reactivos o productos sobre la superficie de Cu metálico. En el caso de Co/S, la actividad hidrogenante fue más elevada y la actividad en hidrogenólisis de AS fue muy alta, produciendo AP como producto principal. También presentó desactivación de los sitios hidrogenantes e hidrogenolíticos, pero con una elevada actividad residual. El catalizador Ni/S fue el más activo y estable de los monometálicos preparados sobre SiO₂, presentando una conversión de AM del 100 % incluso a 170 °C, y el mayor rendimiento y selectividad a GBL en todo el rango de temperaturas ensayado. Se observó una desactivación inicial de los sitios hidrogenolíticos, principalmente los que convierten AS en GBL. La desactivación con actividad residual en Co/S y en Ni/S se debería a la deposición reversible de especies carbonosas durante la reacción, posible gracias al exceso de H₂ alimentado al reactor y a la actividad hidrogenante/hidrogenolítica de ambos metales. Los resultados obtenidos, sugieren que existe un efecto importante de la fase tipo hidroxisilicato formada durante la preparación

por precipitación-deposición, que influye no solamente sobre la reducibilidad de los cationes metálicos, sino también sobre el tipo de superficie expuesta por cada metal, acentuando las diferencias en su comportamiento catalítico. Por ser el más activo, estable y selectivo a GBL, se seleccionó al Ni como el metal más adecuado para producir GBL a partir de AM en las condiciones utilizadas. Por otro lado, Co/S podría ser un buen candidato para la producción de AP a partir de AM.

Posteriormente se evaluó el catalizador monometálico de Ni preparado por precipitación-deposición sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SA), y se comparó su desempeño con el soportado sobre SiO_2 , para verificar la influencia del soporte. A su vez, los resultados obtenidos fueron contrastados con la información disponible para los monometálicos Ni/S y Ni/SA preparados por impregnación a humedad incipiente (-I). Se comprobó que los catalizadores de Ni preparados por precipitación-deposición son más activos en la hidrogenación/hidrogenólisis en fase gas de AM a GBL que los preparados por impregnación a humedad incipiente. Esta mayor actividad se atribuyó principalmente a la fase metálica altamente dispersa, constituida por nanopartículas de tamaño uniforme, interaccionando fuertemente con el soporte y que exponen una superficie metálica mucho mayor que las partículas grandes y heterogéneamente distribuidas en tamaños de los catalizadores preparados por impregnación.

La naturaleza del soporte utilizado presenta una notable influencia sobre el desempeño de los catalizadores basados en Ni preparados por precipitación-deposición a pH constante. Ni/SA preparado por precipitación-deposición fue más activo y selectivo que Ni/S preparado por el mismo método, y más activo que Ni/SA-I. La influencia positiva tanto del método de preparación como del soporte utilizado conduce a un efecto sinérgico que produjo el rendimiento y la selectividad a GBL en estado estacionario más altos obtenidos hasta ahora: 81 % y 88 % respectivamente, a una temperatura de reacción de 195 °C.

El desempeño sobresaliente del catalizador Ni/SA es atribuido a la naturaleza de su fase activa. La misma está constituida por nanopartículas de Ni metálico, con tamaños entre 3 y 7 nm, uniformemente dispersas e interactuando con sitios ácidos de Lewis de fuerza variada ubicados sobre la superficie del soporte. Esto genera un tercer tipo de sitio hidrogenolítico en la interfase metal-soporte, de naturaleza dual metal-ácido, sobre los cuales puede adsorberse la molécula de AS e hidrogenolizarse selectivamente a GBL mediante un mecanismo concertado hidrogenación-deshidratación-hidrogenación. Además, el filosilicato 1:1 de Ni formado sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ posee un menor grado de cristalinidad, y por lo tanto es menos estable, que el formado sobre SiO_2 . Esto lleva a que la reducibilidad del hidroxisilicato de Ni presente en el precursor calcinado Ni/SA sea mayor que la del hidroxisilicato formado sobre Ni/S, lo que genera, durante el proceso de reducción, nanopartículas metálicas con una estructura superficial diferente, con menor capacidad de quimisorción de H_2 . Esta superficie metálica posee una menor capacidad de hidrogenólisis de AS para dar AP, lo que sumado a la presencia de los sitios duales metal-ácido, contribuye a la alta selectividad a GBL lograda con este catalizador.

Entre ambos catalizadores preparados por precipitación-deposición, Ni/SA presentó una desactivación mayor que Ni/S, con una caída del 40 % de su actividad inicial antes de alcanzar el nivel de actividad residual a 170 °C. Esto se atribuye a la mayor estabilidad de la especies carbonosas depositadas sobre los sitios duales metal-ácido, que se hidrogenan con menor velocidad que las depositadas sobre la superficie metálica de Ni. A pesar de su mayor desactivación, Ni/SA produjo las mayores actividades hidrogenolíticas en estado estacionario, con una alta selectividad y rendimiento en GBL. Por lo tanto, en el siguiente capítulo se estudiará la posibilidad de mejorar su rendimiento y especialmente su estabilidad, mediante la adición de un segundo metal que actúe como promotor.

IV.6. Bibliografía

- [1] S. Minoda, M. Miyajima, *Hydrocarbon Process.* 49 (1970) 176-178.
- [2] T. Aoki, *Catal. Sci. Tech.* 1 (1991) 373.
- [3] J. Kanetake, T. Asano, S. Masamune, *New process for production of Tetrahydrofuran*, *Ind. Eng. Chem.* 62 (1970) 24-32.
- [4] W. De Thomas, P. D. Taylor, H. F. Tomfohrde III, *Process for the production of gamma butyrolactone and THF in predetermined amounts*, ISP Investments Inc., US 5149836 (1993).
- [5] M. Messori, A. Vaccari, *Reaction pathway in vapour phase hydrogenation of maleic anhydride and its esters to γ -butyrolactone*, *J. Catal.* 150 (1994) 177-185.
- [6] Y.-L. Zhu, G.-W. Zhao, J. Chang, J. Yang, H.-Y. Zheng, H.-W.-Xiang, Y.-W. Li, *New insight for reaction route of hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone*, *Catal. Lett.* 96 (2004) 123-127.
- [7] C. I. Meyer, S.A. Regenhardt, A. J. Marchi, T. F. Garetto, *Gas phase hydrogenation of maleic anhydride at low pressure over silica-supported cobalt and nickel catalysts*, *Appl. Catal. A* 417 (2012) 59-65.
- [8] S. A. Regenhardt, C. I. Meyer, T. F. Garetto, A. J. Marchi, *Selective gas phase hydrogenation of maleic anhydride over Ni-supported catalysts: Effect of support on the catalytic performance*, *Appl. Catal. A* 449 (2012) 81-87.
- [9] C. I. Meyer, *Síntesis de γ butirolactona por hidrogenación selectiva de anhídrido maleico mediante catalizadores metálicos soportados*, Tesis Doctoral, UNL, Santa Fe, 2009.
- [10] J. M. Kanervo, R. I. Slioor, A. O. I. Krause, *Adsorption/desorption based characterization of hydrogenation catalysts*. In *Catalysis in Application*, S.D Jackson, J. S. J. Hargreaves, D. Lennon (Eds.), RSC, Cambridge, p. 94, 2003.
- [11] S. Smeds, T. Salmi, L. P. Lindfors, O. Krause, *Chemisorption and TPD studies of hydrogen on Ni/Al₂O₃*, *Appl. Catal. A* 144 (1996) 177.
- [12] P. Castaño, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, J. M. Arandes, J. Bilbao, *Enhancement of pyrolysis gasoline hydrogenation over Pd-promoted Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts*, *Fuel* 86 (2007) 2262-2274.
- [13] T. F. Garetto, C. I. Vignatti, A. Borgna, A. Monzón, *Deactivation and regeneration of Pt/Al₂O₃ catalysts during the hydrodechlorination of carbon tetrachloride*, *Appl. Catal. B* 87 (2009) 211-219.

- [14] A. Monzón, E. Romeo, A. Borgna, *Relationship between the kinetic parameters of different catalyst deactivation models*, Chem. Eng. J. 94 (2003) 19-28.
- [15] C. I. Meyer, A. J. Marchi, A. Monzon, T. F. Garetto, *Deactivation and regeneration of Cu/SiO₂ catalyst in the hydrogenation of maleic anhydride. Kinetic modeling*, Appl. Catal. A 367 (2009) 122-129.
- [16] G. F. Froment, K. B. Bischoff, J. De Wilde, *Chemical reactor analysis and design, 3rd Ed.*, p. 20. John Wiley & Sons, 2011.
- [17] S. A. Regenhardt, A. F. Trasarti, C. I. Meyer, T. F. Garetto, A. J. Marchi, *Selective gas-phase conversion of maleic anhydride to propionic acid on Pt-based catalysts*, Catal. Commun. 35 (2013) 59-63.
- [18] C. I. Meyer, S. A. Regenhardt, A. J. Marchi, T. F. Garetto, *Proceso de obtención de ácido propiónico a partir de anhídrido maleico en fase gas*, Acta en Trámite AR P20110102350, INPI, Buenos Aires, 30/06/2011.
- [19] E. L. Rodrigues, A. J. Marchi, C. R. Apesteguía, J. M. C. Bueno, *Promoting effect of zinc on the vapor-phase hydrogenation of crotonaldehyde over copper-based catalysts*, Appl. Catal. A 294 (2005) 197-207.
- [20] P. Marécot, A. Akhachane, C. Micheaud, J. Barbier, *Deactivation by coking of supported palladium catalysts. Effect of time and temperature*, Appl. Catal. A 169 (1998) 189-196.
- [21] A. Gil, A. Díaz, L. M. Gandía, M. Montes, *Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts*, Appl. Catal. A 109 (1994) 167-179.
- [22] M. Montes, Ch. Penneman de Bosscheyde, B. K. Hodnett, F. Delannay, P. Grange, B. Delmon, *Influence of metal-support interactions on the dispersion, distribution, reducibility and catalytic activity of Ni/SiO₂ catalysts*, Appl. Catal. 12 (1984) 309-330.
- [23] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, *Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin*, Appl. Catal. A 318 (2007) 244-251.
- [24] G. L. Castiglioni, M. Ferrari, A. Guercio, A. Vaccari, R. Lancia, C. Fumagalli, *Chromium-free catalysts for selective vapor phase hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone*, Catal. Today 27 (1996) 181-186.
- [25] G. L. Castiglioni, A. Vaccari, G. Fierro, M. Inversi, M. Lo Jacono, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, M. Gazzano, *Structure and reactivity of copper-zinc-cadmium chromite catalysts*, Appl. Catal. A 123 (1995) 123-144.
-

-
- [26] M. E. Bertone, C. I. Meyer, S. A. Regenhardt, V. Sebastian, T. F. Garetto, A. J. Marchi, *Highly selective conversion of maleic anhydride to γ -butyrolactone over Ni-supported catalysts prepared by precipitation-deposition method*, Appl. Catal. A 503 (2015) 135-146.
- [27] C. I. Meyer, S. A. Regenhardt, M. E. Bertone, A. J. Marchi, T. F. Garetto, *Gas-phase maleic anhydride hydrogenation over Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: effect of metal loading*, Catal. Lett. 143 (2013) 1067-1073.
- [28] B. Coq, F. Figueras, *Structure-activity relationships in catalysis by metals: some aspects of particle size, bimetallic and support effects*, Coord. Chem. Reviews 178-180 (1998) 1753-1783.
- [29] G. A. Somorjai, *Modern concepts in surface science and heterogeneous catalysis*, J. Phys. Chem. 94 (1990) 1013-1023.
- [30] F. Klasovsky, P. Claus, *Metal nanoclusters in catalysis: effects of nanoparticle size, shape, and structure*, in *Metal nanoclusters in catalysis and materials science – the issue of size control*, B. Corain, G. Schmid, N. Toshima (Eds.), Elsevier, p. 167, 2008.
- [31] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism*, J. Catal. 240 (2006) 213-221.
- [32] S. Xia, Z. Yuan, L. Wang, P. Chen, Z. Hou, *Hydrogenolysis of glycerol on bimetallic Pd-Cu/solid-base catalysts prepared via layered double hydroxides precursors*, Appl. Catal. A 403 (2011) 173–182.
- [33] I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shimao, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catalytic performance of Rh/SiO₂ in glycerol reaction under hydrogen*, Green Chem. 9 (2007) 582-588.
- [34] Z. Yuan, L. Wang, J. Wang, S. Xia, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng, *Hydrogenolysis of glycerol over homogeneously dispersed copper on solid base catalysts*, Appl. Catal. B 101 (2011) 431-440.
- [35] N. M. Bertero, C. R. Apesteguía, A. J. Marchi, *Liquid-phase dehydration of 1-phenylethanol over HZSM-5: Kinetic modeling*, Catal. Commun. 10 (2009) 1339-1344.
- [36] N. M. Bertero, *Síntesis catalítica selectiva de productos químicos valiosos a partir de cetonas aromáticas*, Tesis doctoral, UNL, Santa Fe, 2007.
-

CAPÍTULO V

MEJORAS EN LAS PROPIEDADES
CATALÍTICAS DEL NI:
BIMETÁLICOS CU-NI/SIO₂-AL₂O₃

CAPÍTULO V

MEJORAS EN LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL Ni: BIMETÁLICOS CU-Ni/SiO₂-AL₂O₃

Contenidos

V.1. Introducción.....	V-3
V.2. Preparación y caracterización de los precursores hidratados	V-4
V.2.1. Preparación de los precursores hidratados	V-4
V.2.2. Caracterización por DRX	V-6
V.3. Caracterización de los precursores calcinados y de las muestras reducidas	V-8
V.3.1. Contenido metálico y propiedades texturales.....	V-8
V.3.2. Difracción de rayos X.....	V-10
V.3.3. Reducción a temperatura programada	V-14
V.3.4. Capacidad de quimisorción de H ₂	V-16
V.3.5. Espectroscopía XPS	V-18
V.3.5.1. Descripción de los espectros.....	V-18
V.3.5.2. Discusión	V-23
V.3.6. Resumen de los resultados de caracterización	V-28
V.4. Actividad catalítica.....	V-30
V.4.1. Conversión de anhídrido succínico	V-31
V.4.2. Rendimientos a productos de hidrogenólisis.....	V-35
V.4.3. Selectividad a GBL	V-37
V.5. Oxidación a temperatura programada.....	V-40
V.6. Conclusiones.....	V-44
V.7. Bibliografía.....	V-46

V.1. Introducción

El catalizador Ni/SA preparado por precipitación-deposición a pH constante fue el más activo y selectivo de los estudiados hasta el momento. Esto se debe a la elevada capacidad hidrogenolítica de la fase altamente dispersa de Ni metálico *per se* y a la influencia del soporte, que mejora su actividad y selectividad respecto a Ni/S, probablemente debido a la diferente superficie metálica expuesta sobre cada soporte y a un mecanismo adicional de hidrogenólisis en el que intervienen los sitios ácidos de Lewis presentes en la superficie. Sin embargo, este catalizador presentó una mayor desactivación de su actividad hidrogenolítica respecto a Ni/S, con una caída del 40 % de su actividad inicial antes de alcanzar el nivel de actividad residual. Es decir, que a pesar de ser el catalizador con las mayores actividad y selectividad iniciales y globales entre los estudiados hasta el momento, su comportamiento catalítico aún es susceptible de ser mejorado, principalmente en lo que respecta a su estabilidad en reacción. Para esto, se plantea la posibilidad de modificarlo adicionando un segundo metal como promotor.

La posibilidad de modificar el comportamiento catalítico del Ni mediante la adición de Cu fue planteada en varios trabajos previos. Algunos autores sostienen que la adición simultánea de Cu y Ni durante la preparación afecta la cristalinidad del precursor obtenido [1]. Otros verificaron la formación de aleaciones al co-impregnar el soporte con una solución de nitratos de Cu y Ni [2-4]. En algunos casos los autores determinaron que la adición de Cu mejora la dispersión de la fase de NiO presente en el precursor [5], en consecuencia, la de la fase metálica que se obtendría por reducción. Previamente, se observó que la adición de Cu en pequeñas cantidades aumenta la actividad en hidrogenólisis de AS del catalizador Ni/SiO₂-Al₂O₃ preparado por impregnación a humedad incipiente [6].

En este capítulo se presentan resultados correspondientes a catalizadores bimetálicos de Cu-Ni/SiO₂-Al₂O₃, preparados por el método de coprecipitación-deposición, en la conversión de AM a GBL en fase gas. El comportamiento de los catalizadores bimetálicos se compara con el de los correspondientes monometálicos de Ni y Cu preparados por el mismo método. El objetivo es evaluar la influencia de la adición de pequeñas cantidades de Cu sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas del catalizador Ni/SiO₂-Al₂O₃, y determinar así la factibilidad de mejorar sus propiedades en la hidrogenólisis de AS a GBL. En particular, se espera mejorar su estabilidad, variando la relación entre Cu y Ni y manteniendo constante la carga metálica total.

V.2. Preparación y caracterización de los precursores hidratados

V.2.1. Preparación de los precursores hidratados

La preparación por precipitación-deposición (PD) a pH constante del precursor hidratado de Ni/SA ya se describió en el Cap. III (Sección III.2.1). Los precursores bimetálicos se prepararon por coprecipitación-deposición de Cu y Ni, siguiendo un procedimiento similar: a una suspensión acuosa de 10 g de SiO₂-Al₂O₃ calcinada, vigorosamente agitada, se añadió de forma continua, gota a gota, una solución de K₂CO₃ de concentración 0,5 M (solución precipitante) con un pH aproximado de 12. En forma simultánea, se añadió gota a gota una solución mezcla de Cu(NO₃)₂ y Ni(NO₃)₂, de concentración total aproximada 0,35 M y con la proporción Cu/(Cu+Ni) adecuada a la del catalizador final deseado. El agregado de esta solución ácida se llevó a cabo de forma de controlar el pH de la suspensión en $7,2 \pm 0,2$. La temperatura se mantuvo entre 64 y 66 °C durante todo el proceso. Finalmente, la suspensión fue filtrada, lavada y secada en estufa a $T \approx 90$ °C.

Durante la preparación de la muestra monometálica de Cu a $\text{pH} = 7,2 \pm 0,2$, se observó la precipitación de un hidroxicarbonato de Cu en el seno de la solución. La presencia de este compuesto separado del soporte se confirmó por: 1) el color verde de la muestra luego del secado (en contraste con el color celeste que presentó el precursor de Cu/S, Sección III.2.1), y 2) el difractograma de rayos X correspondiente (Fig. V.1.A), que presentó señales intensas atribuibles a una fase de malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, PDF-2-41-1390) de tamaño de cristalito grande (~ 65 nm). El modelo de precipitación-deposición propuesto en el Cap. III (Sección III.6) implica la necesidad de contar con una buena interacción entre la superficie del soporte y los iones metálicos presentes en solución, para lograr la nucleación de la fase hidroxisilicato superficial, que a su vez actúe como núcleo para la posterior precipitación de fases hidroxisilicato, hidroxicarbonato o hidróxido del metal, firmemente ancladas a la superficie del soporte. Como el punto isoeléctrico de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es mayor que el de SiO_2 [7], se llevó a cabo la preparación a $\text{pH} = 9,2 \pm 0,2$, con la intención de aumentar el grado de hidrólisis de los grupos -OH superficiales del soporte. Al aumentar el pH en 2 unidades, también aumenta la concentración de $\text{Si}(\text{OH})_4$ y de especies $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^+$ y $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$ en solución [8-9], que influyen significativamente en el proceso descrito en la Sección III.6. De esta manera, se obtuvo un sólido color celeste luego del secado en estufa, sobre la cual no fue posible detectar fases cristalinas por DRX (Fig. V.1.B-f). Por lo tanto, cuando en adelante se mencione la muestra Cu/SA, se estará haciendo referencia al precursor preparado a $\text{pH} = 9,2 \pm 0,2$.

Tanto para las muestras bimetálicas como para la monometálica de Cu, el líquido filtrado fue límpido y de color transparente, y no presentó una concentración detectable por A.A. de Cu o Ni, indicando la precipitación-deposición completa de ambos metales. El sólido retenido fue homogéneo y de granulometría semejante a la del soporte previo a la preparación, con color verde para todas las muestras bimetálicas y celeste para la monometálica de Cu. Las

composiciones teóricas de las muestras preparadas, y la nomenclatura correspondiente, se muestran en la Tabla V.1.

V.2.2. Caracterización por DRX

Los precursores hidratados preparados por (co)precipitación-deposición fueron analizados por DRX, según el procedimiento descrito en el Cap. II (Sección II.3.3). Los difractogramas correspondientes se muestran en la Fig. V.1.B. En el caso de los precursores hidratados que contienen Ni (Fig. V.1.B a-e), se detectaron dos bandas muy anchas y de baja intensidad a $2\theta = 34,3^\circ$ y $60,7^\circ$, que pueden ser asignadas a un compuesto tipo pecoraíta, filosilicato 1:1 de Ni de fórmula $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, (PDF-2-22-0754) de tamaño de cristalito pequeño [10-12]. En ninguna de las muestras que contienen Ni fue posible detectar señales correspondientes a una especie tipo hidroxisilicato de Cu ni otra especie cristalina de Cu^{2+} , sugiriendo que los iones Ni^{2+} y Cu^{2+} se encuentran formando parte de la misma fase filosilicato 1:1. Sin embargo, también es posible que exista una fase segregada de Cu^{2+} , que no sea detectable por DRX debido a su baja concentración y/o a su tamaño de cristalito muy pequeño.

Tabla V.1. Composición teórica y nomenclatura de los catalizadores del Capítulo V.

Composición teórica		R_M^a	Nomenclatura
Ni (% p/p)	Cu (% p/p)		
10	-	0	Ni/SA
9,9	0,1	0,0092	NiCu01
9,75	0,25	0,023	NiCu025
9,5	0,5	0,046	NiCu05
9	1	0,093	NiCu1
-	10	1	Cu/SA

^a Relación atómica Cu/(Cu+Ni) teórica.

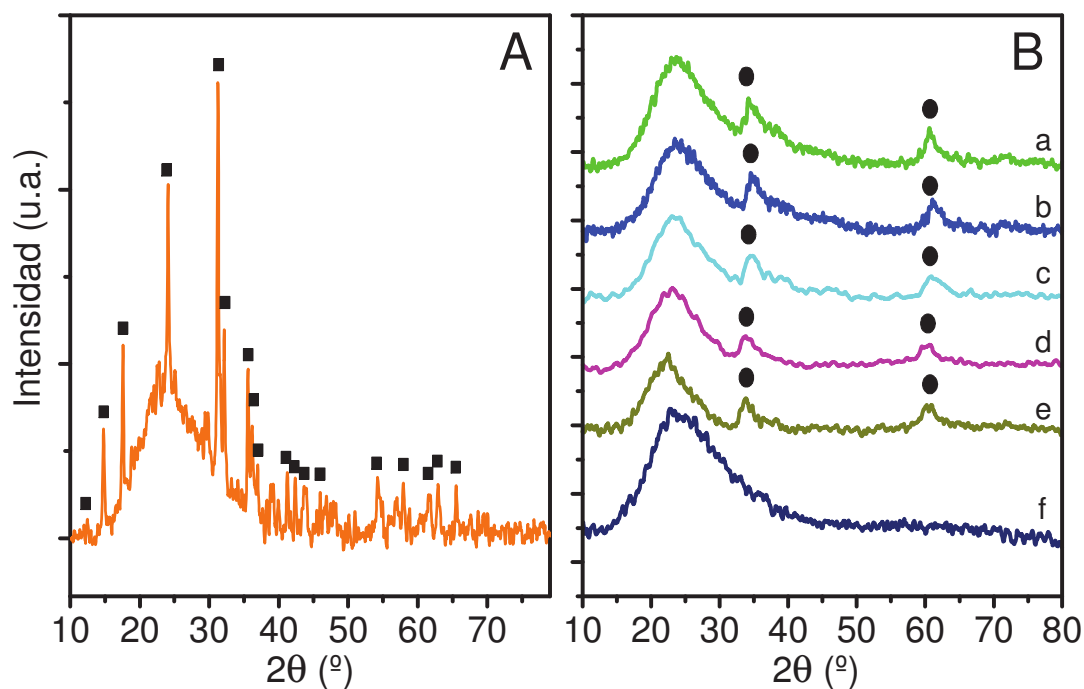


Figura V.1. Difractogramas de rayos X de Cu/SiO₂-Al₂O₃ preparada a pH = 7,2 ± 0,2 (A) y de los precursores hidratados (B). (a) Ni/SA, (b) NiCu01, (c) NiCu025, (d) NiCu05, (e) NiCu1, (f) Cu/SA.
 ■ Cu₂CO₃(OH)₂, PDF-2-41-1390, ● Ni₃Si₂O₅(OH)₄ (PDF-2-22-0754).

Al igual que la muestra Cu/S (Cap. III, Sección III.2.1), el difractograma de la muestra Cu/SA preparada a pH = 9,2 ± 0,2 (Fig. V.1.B-f) no presentó ninguna señal atribuible a un compuesto cristalino, indicando que la o las fases de Cu²⁺ formadas son amorfas o poseen un tamaño de cristalito menor a 4 nm [13], por lo que se encontrarían altamente dispersas sobre la superficie del soporte. La ausencia de picos en este difractograma y el color celeste que presentó la muestra, permiten concluir que al llevar a cabo la preparación de Cu/SA a pH 9,2 ± 0,2 se obtiene un hidroxisilicato de Cu²⁺ poco cristalino o de tamaño de cristalito pequeño, firmemente anclado a la superficie de la SiO₂-Al₂O₃.

El hecho de que para Ni/SA sea factible obtener un filosilicato 1:1 de Ni llevando a cabo la precipitación-deposición a pH = 7,2 ± 0,2, pero para lograr la precipitación de un hidroxisilicato de Cu sobre la superficie de SiO₂-Al₂O₃ el pH debe ser dos unidades más alto, indica que la formación de Ni₃Si₂O₅(OH)₄ está más favorecida que la del hidroxisilicato de Cu, en acuerdo con la mayor estabilidad del mismo discutida en el Cap. III (Sección III.3).

V.3. Caracterización de los precursores calcinados y de las muestras reducidas

Todos los precursores hidratados fueron sometidos a calcinación en flujo de aire durante 4 horas a 500 °C. De esta manera se obtuvieron los precursores calcinados, que fueron caracterizados por espectrometría de Absorción Atómica (A.A.), fisisorción de N₂ a -196 °C, reducción a temperatura programada (RTP) y difracción de rayos X (DRX). Algunas de las muestras fueron también estudiadas por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), para determinar si existen cambios en las propiedades electrónicas de los metales por formación de un compuesto intermetálico. Además, parte de los precursores calcinados fueron reducidos en flujo de H₂ puro a 500 °C (excepto Cu/SA que fue reducido a 300 °C) durante 60 min, y pasivados según la técnica descrita en el Cap. II (Sección II.2.4), para ser caracterizados por DRX y XPS, ya que los equipos utilizados no poseen capacidad de reducción *in situ* en las condiciones necesarias. Las temperaturas de reducción se determinaron a partir de los perfiles de RTP, con el objetivo de obtener una velocidad significativa de reducción de la fase de M²⁺ y evitar la sinterización de la fase metálica y del soporte (ver Sección V.3.3).

V.3.1. Contenido metálico y propiedades texturales

En la Tabla V.2 se resumen los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras por A.A. y fisisorción de N₂ a -196 °C. La carga metálica total estuvo siempre entre el 9 % y 10 % en peso, y la relación atómica Cu/(Cu+Ni) (R_M) fue muy cercana a la teórica (dada en la Tabla V.1).

Para todas las muestras que contienen Ni se observaron isothermas características de sólidos mesoporosos con S_g= 404-470 m² g⁻¹, V_p= 0,5-0,59 cm³ g⁻¹ y d_p= 4,8-5,4 nm. Para la muestra

Ni/SA, S_g y V_p fueron algo menores que en el caso del soporte SiO₂-Al₂O₃, pero d_p fue muy similar, indicando un bloqueo no selectivo de la estructura porosa del soporte durante la preparación. Para la serie bimetalica, S_g y V_p aumentan casi linealmente con el aumento en el contenido de Cu. En cambio, el d_p es menor que para Ni/SA, manteniéndose en valores entre 4,8 y 5,1 nm. Esto es un claro indicio de que el aumento de R_M influye en la estructura de la o las fases de Cu²⁺ y Ni²⁺ formadas durante la precipitación-deposición. Probablemente, los iones Cu²⁺ coprecipiten con Ni²⁺ ocupando parte de los huecos octaédricos en la fase de filosilicato 1:1, distorsionando de esta forma su estructura cristalina y generando un aumento de superficie específica. Previamente se ha reportado que la formación de filosilicatos de Ni por precipitación-deposición sobre SiO₂ puede provocar un aumento en la superficie específica de las muestras [12].

La superficie específica (S_g) y el volumen de poro (V_p) de la muestra Cu/SA son aproximadamente un 80% de S_g y V_p del soporte, mientras que d_p es un 10% mayor. Esto

Tabla V.2. Contenido metálico y propiedades texturales de los precursores calcinados y del soporte.

Muestra	[M] ^a (%p/p)		R_M ^b	S_g ^c (m ² .g ⁻¹)	V_p ^c (cm ³ .g ⁻¹)	d_p ^c (nm)
	Cu	Ni				
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-	-	-	467	0,67	5,5
Ni/SA	---	9,40	0,000	404	0,55	5,4
NiCu01	0,10	9,20	0,010	408	0,50	4,9
NiCu025	0,21	9,30	0,020	425	0,51	4,8
NiCu05	0,48	8,80	0,048	435	0,55	5,1
NiCu1	1,00	9,30	0,090	470	0,59	5,0
Cu/SA	9,30	---	1,000	370	0,57	6,2

^a Contenido metálico determinado por espectrometría de absorción atómica.

^b Relación atómica Cu/(Cu+Ni) experimental.

^c Superficie específica (S_g), Volumen de poro total (V_g) y diámetro medio de poro (D_p) determinados por fisisorción de N₂ a -196 °C.

puede explicarse a partir del pH más alto utilizado en la preparación de Cu/SA: en estas condiciones, la SiO₂-Al₂O₃ se disuelve en mayor grado que al utilizar pH = 7,2, y reprecipita con una estructura menos porosa, o bloqueando los poros más pequeños, causando la caída en S_g y V_p y el aumento en d_p.

De todos modos, para todo el conjunto de muestras, S_g se mantuvo en valores entre 370 y 470 m² g⁻¹, V_p entre 0,5 y 0,59 cm³ g⁻¹, y d_p entre 4,8 y 6,2 nm. Estas variaciones no son significativas, puesto que se conserva la mesoporosidad, por lo que puede considerarse que todas las muestras estudiadas en este capítulo poseen propiedades texturales comparables.

V.3.2. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas y reducidas-pasivadas se presentan en la Fig. V.2 A y B respectivamente.

Las señales correspondientes a Ni₃Si₂O₅(OH)₄ observadas en los DRXs de los precursores calcinados que contienen Ni (Fig. V.2.A a-e) tienen menor intensidad que los picos observados en los DRXs de los precursores hidratados (Fig. V.1). Además, se observó una señal adicional a 2θ = 43°, coincidente con la señal principal del NiO (PDF-2-44-1159). Tanto la reducción en la intensidad de los picos de la fase filosilicato 1:1 de Ni como la presencia del pico principal de NiO en el precursor calcinado, estarían indicando la conversión parcial de la fase tipo pecoraíta para dar una fase de NiO con tamaño de cristalito muy pequeño, durante la calcinación a 500 °C. Alternativamente, esto podría ser causado por la descomposición de Ni(OH)_x(CO₃)_y o Ni(OH)₂ depositados sobre el soporte, en pequeñas cantidades y/o altamente dispersos y no detectables por DRX, según se discutió en el Cap. III.

En cambio, en el caso de la muestra Cu/SA, luego de la calcinación, se detectó solamente una fase policristalina de CuO con estructura tipo tenorita (PDF-2-48-1548), con tamaño

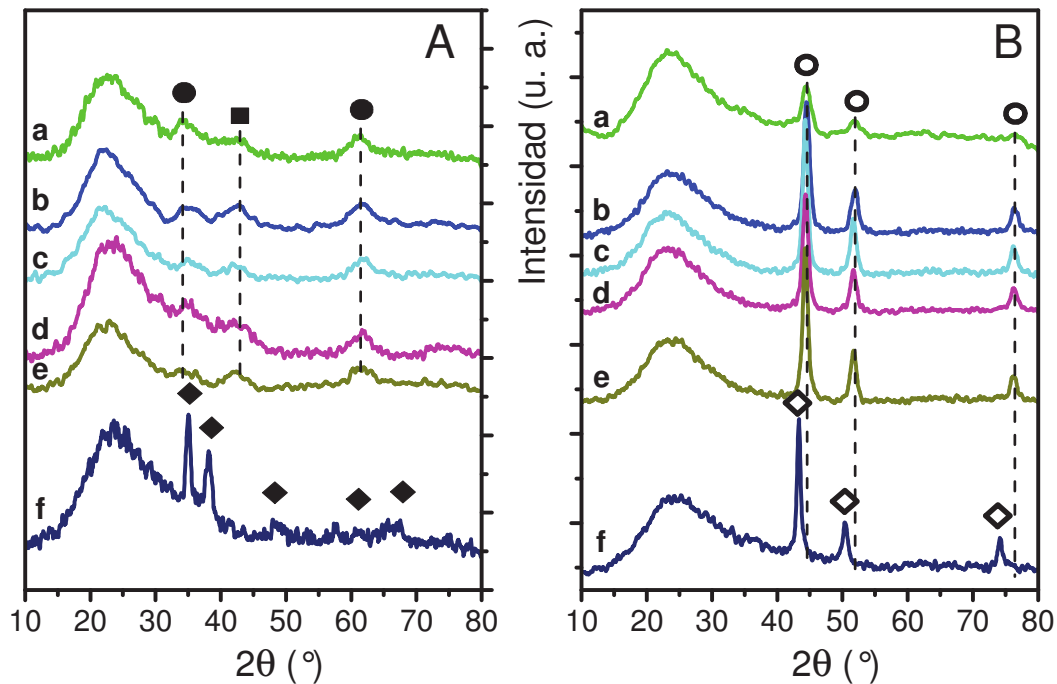


Figura V.2. Difractogramas de rayos X de los precursores calcinados (A) y de las muestras reducidas (B). (a) Ni/SA, (b) NiCu01, (c) NiCu025, (d) NiCu05, (e) NiCu1, (f) Cu/SA. (■) NiO (PDF-2-44-1159), (●) Ni₃Si₂O₅(OH)₄ (PDF-2-22-0754), (◆) CuO (PDF-2-48-1548), (○) Ni⁰ (PDF-2-04-0850), (◇) Cu⁰ (PDF-2-04-0836).

medio de cristalito de aproximadamente 12 nm. El tamaño de cristalito se determinó empleando la ecuación de Scherrer y considerando los planos cristalográficos (1 1 -1) y (1 1 1), que arrojaron valores similares.

Es importante destacar que el precursor calcinado Cu/S no mostró señales de CuO detectables por DRX (ver Cap. III, Sección III.3.2), pero por el color de la muestra se dedujo que ocurrió la descomposición de las fases de Cu²⁺, formadas durante la precipitación-deposición, para dar una fase de CuO altamente disperso [14]. Por lo tanto, la presencia de picos de difracción asignables a CuO con tamaño de cristalito más grande en el difractograma de la muestra Cu/SA, revela que las fases de Cu²⁺ precipitadas-depositadas sobre SiO₂-Al₂O₃ se encuentran ancladas más débilmente al soporte que las precipitadas-depositadas sobre SiO₂, lo que facilita su descomposición y el crecimiento de cristalitos durante la calcinación. Esto está en acuerdo con lo observado en el caso de las muestras de Ni y discutido en el Cap. III: la precipitación-deposición de M²⁺ sobre SiO₂-Al₂O₃ genera una fase hidroxisilicato

menos estable que sobre SiO₂, probablemente más desordenada debido a la presencia de iones Al³⁺ en la estructura del óxido. Es posible también que el precursor hidratado Cu/SA presente una mayor proporción de fases Cu(OH)₂ y/o Cu(OH)_x(CO₃)_y que Cu/S, debido al pH más elevado utilizado en su preparación.

En la Fig. V.2.B se observan los difractogramas de rayos X de las muestras reducidas-pasivadas. En este caso fue posible identificar una fase de Ni metálico (PDF-2-04-0850) para todas las muestras que contienen Ni (difractogramas a-e), sin observarse señales que indiquen la presencia, al menos en cantidades significativas, de las fases de filosilicatos de Ni y/o de NiO. Además, en ninguna muestra bimetalica (difractogramas b-e) se observan picos de difracción asignables a una fase de Cu²⁺ y/o de Cu⁰, posiblemente debido a la formación de una fase tipo aleación de Cu y Ni, o a la presencia de una fase segregada de Cu⁰ en muy baja concentración y/o con tamaño de cristalito menor al detectable por la técnica. En el caso de la muestra Cu/SA (Fig. V.2.B-f) se detectó solamente una fase de Cu metálico (PDF-2-04-0836).

En la Tabla V.3 se presentan las fases detectadas por DRX en las muestras reducidas, el tamaño medio de cristalito para cada una calculado aplicando la ecuación de Scherrer, y el grado de cristalinidad relativo a la muestra NiCu025. Este último se calculó de forma análoga a como se hizo en el Cap. III (Ec. III.2 y Tabla III.8), es decir, sumando las intensidades integradas de todos los picos presentes en el difractograma de cada muestra y dividiendo la suma de intensidades de cada una por la de la muestra de mayor intensidad total. El tamaño de cristalito de Ni metálico en la muestra Ni/SA fue de 5 nm, cercano al límite de detección de la técnica. El bajo grado de cristalinidad de la fase de Ni metálico para esta muestra (G_C, Tabla V.3) lleva a inferir que una parte de esta fase está constituida por cristalitos de un tamaño menor a 4 nm, por lo que no es detectada por DRX [13]. Para las cuatro muestras bimetalicas, el tamaño medio de cristalito de la fase metálica estuvo entre 8,2 y 9,6 nm, casi el doble que

Tabla V.3. Fases detectadas por DRX y tamaño medio de cristalito para las muestras reducidas.

Muestra	Fase policristalina detectada	$\langle L \rangle^a$ (nm)	G_c^b (%)
Ni/SA	Ni ⁰	5,0	44
NiCu01	Ni ⁰	8,2	96
NiCu025	Ni ⁰	9,6	100
NiCu05	Ni ⁰	8,8	94
NiCu1	Ni ⁰	9,5	95
Cu/SA	Cu ⁰	12,3	74

^a Tamaño medio de cristalito de la fase metálica calculado mediante la ecuación de Scherrer considerando la familia de planos cristalográficos (1 1 1).

^b Grado de cristalinidad relativo a la muestra NiCu025.

para Ni/SA. Congruentemente, la intensidad de las señales fue significativamente mayor, por lo que el grado de cristalinidad estuvo entre el 94 % y el 100 %, indicando que la adición de Cu modifica de algún modo el crecimiento de los cristales de la fase metálica durante la reducción en atmósfera de H₂. Esto está en acuerdo con la hipótesis de la formación de una fase tipo aleación de Cu y Ni planteada anteriormente, y por lo tanto constituye una evidencia a favor de que los iones Cu²⁺ y Ni²⁺ se encuentran formando parte de la misma fase hidroxisilicato en los precursores hidratados y calcinados, según fue sugerido en las secciones previas.

Por otro lado, la muestra Cu/SA presentó un tamaño de cristalito más grande que el resto de las muestras y similar al de la fase CuO en el precursor calcinado, en acuerdo con que Cu/S presentó un tamaño de cristalito metálico más grande que Ni/S (ver Cap. III, Sección III.4.2). Esto estaría en correlación con que la fase hidroxisilicato de Cu²⁺ se encuentra anclada menos firmemente a la superficie del soporte que la fase hidroxisilicato de Ni²⁺, lo que lleva a la formación de cristalitos metálicos más grandes durante la reducción en H₂. A su vez, la incorporación de Cu²⁺ a la fase hidroxisilicato de Ni²⁺ en las muestras bimetálicas,

influye sobre el proceso de reducción, permitiendo el crecimiento de cristalitas de mayor tamaño.

V.3.3. Reducción a temperatura programada

Los perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de los precursores calcinados, obtenidos según el procedimiento descrito en el Cap. II (Sección II.3.4), se muestran en la Fig. V.3. El mejor ajuste de estos perfiles se obtuvo mediante la deconvolución con dos picos gaussianos, que se muestran superpuestos en color negro.

La muestra monometálica de Ni y las cuatro bimetálicas (Fig. V.3, curvas a-e) presentan un pico principal ancho con un máximo alrededor de los 535 °C, que se asigna a la reducción de la fase de Ni₃Si₂O₅(OH)₄. A partir de la deconvolución de estas señales con dos picos

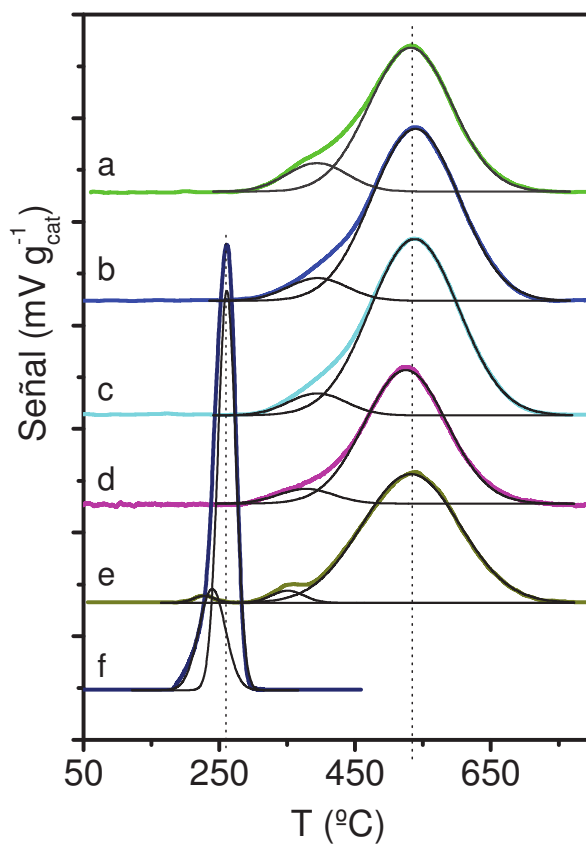


Figura V.3. Perfiles de reducción a temperatura programada de los precursores calcinados. (a) Ni/SA, (b) NiCu01, (c) NiCu025, (d) NiCu05, (e) NiCu1, (f) Cu/SA.

gaussianos, se observó que en todos los casos se encuentra presente un pico de menor intensidad, con un máximo entre 370 y 395 °C, cuyo área es entre el 5 % y el 10 % del área total y se asigna a la reducción de una fase de NiO altamente dispersa [15,16], en acuerdo con lo observado por DRX (Fig. V.2) y discutido en la sección anterior. La muestra NiCu1 (curva e) presentó además un pequeño pico de reducción a 220 °C, asignable a la reducción de una fase de CuO de tamaño de partícula pequeño [17], no detectable por DRX debido a su baja concentración. De todos modos, el área de este pico representa aproximadamente un 1 % del área total del perfil, mientras que el contenido de Cu de la muestra representa un 10 % de la carga metálica total. El resto de las muestras bimetálicas (NiCu01, NiCu025 y NiCu05) no presentaron picos asignables a la reducción de una fase de CuO, y además la presencia de Cu²⁺ en el precursor prácticamente no modifica la reducibilidad de las especies de Ni²⁺. Esto constituye otra evidencia de que los iones Cu²⁺ y Ni²⁺ se encuentran interaccionando íntimamente entre sí, formando parte de la misma fase filosilicato, en acuerdo con los resultados de DRX ya analizados. Estos resultados estarían indicando que el filosilicato 1:1 de Ni²⁺ puede aceptar el reemplazo parcial de dichos iones por Cu²⁺ manteniendo su estructura, hasta aproximadamente un 9% de Cu. La interacción íntima de los iones Cu²⁺ y Ni²⁺ en la fase filosilicato favorecería la formación de una aleación Cu-Ni a temperaturas de calcinación y reducción relativamente bajas (500 °C) en comparación con las necesarias para alear Cu y Ni por procesos de fusión (T > 1100 °C) [18].

El perfil RTP de la muestra Cu/SA (curva f) presentó un pico esbelto con un máximo a 260 °C, asignable a la reducción de partículas de CuO con baja interacción con el soporte, y otro pico más pequeño centrado en 240 °C, asignable a una fase de CuO de tamaño de partícula menor [19]. Esto está en acuerdo con la detección por DRX de una fase de CuO, con estructura tipo tenorita, en el precursor calcinado de esta muestra (Fig. V.2.A-f).

V.3.4. Capacidad de quimisorción de H₂

En el Cap. III se concluyó que la quimisorción volumétrica estática de H₂ a temperatura ambiente no es una técnica adecuada para determinar la dispersión de muestras de Ni preparadas por precipitación-deposición sobre SiO₂-Al₂O₃. De todos modos, puede brindar información valiosa respecto del estado de la superficie metálica expuesta por las mismas. Por lo tanto, para todas las muestras del presente capítulo se realizó la quimisorción de H₂ según el procedimiento descrito en el Cap. II (Sección II.3.5.1). Previo a la obtención de las isothermas de adsorción, se realizó la reducción *in situ* de los precursores calcinados, en las condiciones descritas al inicio de la Sección V.3. La capacidad de quimisorción disociativa de H₂ para toda la serie, expresada como μmol de H₂ por gramo de muestra, se presenta en la Tabla V.4, y también (por gramo de Ni) en función de la relación atómica Cu/(Cu+Ni) (R_M) en la Fig. V.4.

La muestra Cu/SA quimisorbió muy poco H₂; 15 veces menos que Ni/SA, en acuerdo con la menor capacidad intrínseca del Cu respecto del Ni para la quimisorción disociativa de H₂

Tabla V.4. Volumen de H₂ quimisorbido por las muestras reducidas.

Muestra	$Q_{H_2}^a$ ($\mu\text{mol}_{H_2} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
Ni/SA	18,5
NiCu01	9,13
NiCu025	8,14
NiCu05	5,69
NiCu1	4,75
Cu/SA	1,27

^a Capacidad de quimisorción disociativa de H₂ a T ambiente.

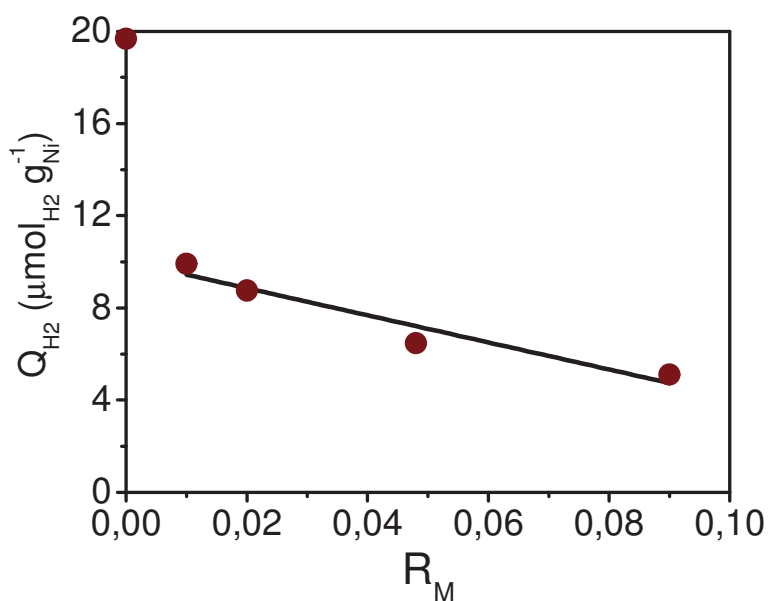


Figura V.4. H₂ quimisorbido irreversiblemente en función de R_M .

[3], y 5 veces menos que Cu/S (Cap. III, Sección III.4.3). En acuerdo con lo anterior, la capacidad de quimisorción de H₂ disminuye a la mitad cuando se agrega apenas un 0,1% p/p de Cu a Ni/SA. Más aún, se observó que para las muestras bimetálicas ($R_M = 0,01$ a $0,09$), la capacidad de quimisorción disociativa de H₂ por gramo de Ni cae en forma prácticamente lineal a medida que se aumenta el contenido en Cu en el rango de composiciones analizado en esta tesis (Fig. V.4).

La menor capacidad de quimisorción de H₂ de Cu/SA respecto de Cu/S está en acuerdo con la influencia del soporte en la quimisorción de H₂ de la fase de Ni metálico discutida en el Cap. III: es posible que la fase metálica de Cu posea una menor capacidad para la quimisorción disociativa de H₂ cuando está soportada sobre SiO₂-Al₂O₃ que cuando está soportada sobre SiO₂, debido a la influencia de la interacción metal-soporte sobre la estructura de la fase metálica formada por reducción.

En el caso de las muestras bimetálicas, si la fase de Cu⁰ estuviera segregada de la fase de Ni⁰, no debería modificar su capacidad específica de quimisorción de H₂, al menos de la manera drástica que se determinó experimentalmente (Fig. V.4). En consecuencia, tanto la disminución brusca al agregar 0,1 % p/p de Cu, como la caída lineal al aumentar R_M , indican que la mayor parte del Cu⁰ se encuentra interaccionando íntimamente con la fase metálica de Ni, modificándola y reduciendo así su capacidad de quimisorción de H₂. Esto probablemente se da a causa de un efecto de “dilución” de los ensambles de átomos de Ni⁰ superficiales con átomos de Cu⁰, posible gracias a la formación de una aleación Cu-Ni. Esto está en acuerdo con los resultados de RTP, en los que en general no se detecta la reducción de una fase segregada de Cu⁰ en los perfiles salvo para una concentración de Cu del 10 % respecto a la carga metálica total, y con los DRXs, en los que no fue posible detectar una fase de Cu²⁺ ni de Cu⁰, tanto en los difractogramas de los precursores calcinados como en los de las muestras reducidas, respectivamente (Fig. V.2).

V.3.5. Espectroscopía XPS

Las muestras Ni/SA, NiCu025, NiCu1 y Cu/SA se analizaron por XPS, tanto en su forma de precursor calcinado como en su forma reducida. Para el análisis de las muestras reducidas-pasivadas, éstas fueron introducidas en la cámara de pretratamiento del espectrómetro, donde se expusieron a un flujo de H₂(5%)/Ar durante 20 minutos a 400 °C, con el objetivo de eliminar la capa de óxido superficial generada durante la pasivación. La escala de energía de ligadura (E.L.) de todos los espectros se ajustó en base a la posición de la línea de emisión del C 1s a 284,6 eV. La línea de base se calculó aplicando el método de Shirley [20]. Los picos fueron ajustados utilizando combinaciones de funciones Gaussianas y Lorentzianas (GL), haciendo uso del software CasaXPS. Esto permitió establecer las posiciones de las señales principales y secundarias en las regiones que se visualizan en cada espectro.

V.3.5.1. Descripción de los espectros

Los espectros de XPS correspondientes a la región Ni 2p de las muestras calcinadas Ni/SA, NiCu025 y NiCu1 se presentan en Fig. V.5.A y de las correspondientes muestras reducidas en Fig. V.5.B. En el Cap. III (Sección III.5.1) ya se discutieron los espectros del precursor calcinado y de la muestra reducida Ni/SA. Para la muestra Ni/SA calcinada, a partir de la posición de la señal principal Ni 2p_{3/2} (856,3 eV), su desplazamiento respecto de la posición del pico de NiO de la muestra Ni/S-I, la presencia de un pico satélite a 862,6 eV y la diferencia de E.L. entre las señales principales de Ni 2p_{3/2} y Si 2p, se confirmó que los iones Ni²⁺ se encuentran formando parte de una fase hidroxisilicato de Ni [21,22]. Con la asistencia de otras técnicas de caracterización (DRX, RTP, TEM), se determinó que se trata de un filosilicato 1:1 de Ni de fórmula Ni₃Si₂O₅(OH)₂ (Cap. III, secciones III.3.2, III.3.3 y III.5.2). En los espectros de XPS de los precursores calcinados NiCu025 y NiCu1, se observó una

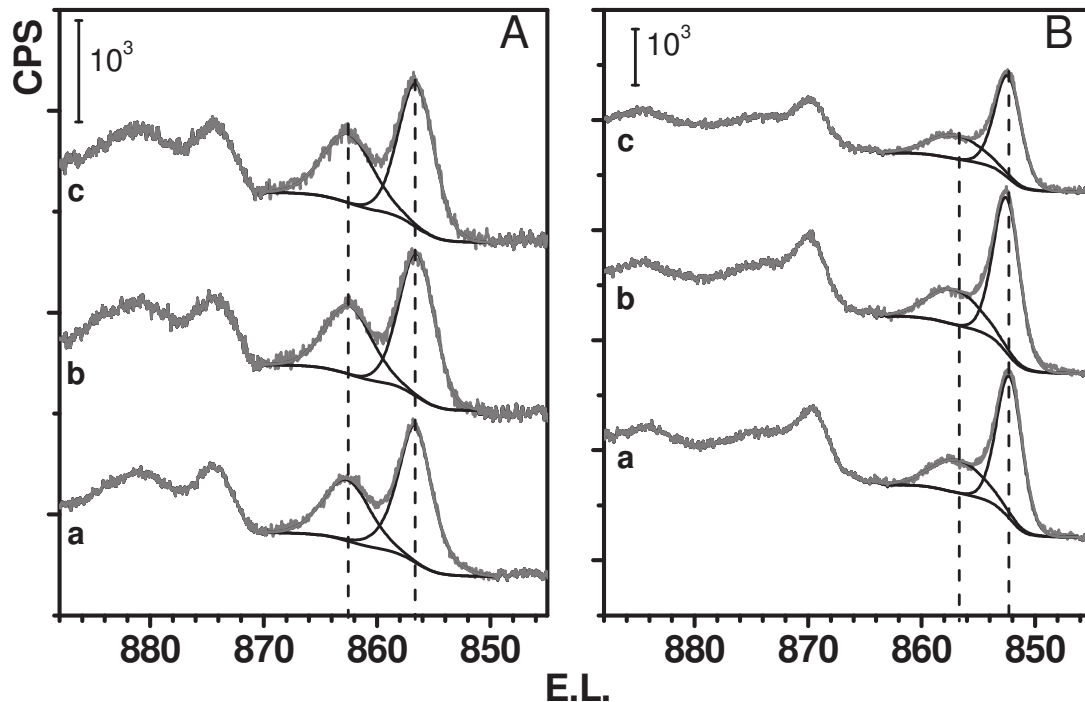


Figura V.5. Espectros de XPS en la zona Ni 2p para los precursores calcinados (A) y las muestras reducidas (B). (a) Ni/SA, (b) NiCu0.25, (c) NiCu1.

banda a 856,4 eV, asignada a la señal principal de Ni 2p_{3/2}, y un pico satélite a 862,5 eV (Fig. V.5.A), es decir, en posiciones similares a las observadas por XPS para el precursor calcinado Ni/SA (Fig. V.5.A-a). Por lo tanto, en base a la asignación previamente hecha para Ni/SA, se considera que los iones Ni²⁺ en los precursores calcinados NiCu0.25 y NiCu1 se encuentran predominantemente formando parte de una fase filosilicato 1:1 de Ni, en acuerdo con lo detectado por DRX (Fig. V.2.A) y RTP (Fig. V.3).

La muestra Ni/SA reducida (Fig. V.5.B-a) presentó una señal intensa en posición 851,8 eV, asignable a Ni en estado metálico [22], y una señal superpuesta a 856,3 eV, asignable al filosilicato de Ni detectado en el precursor calcinado. Previamente, a partir de los RTPs del precursor calcinado y de la muestra reducida, se determinó que ésta última posee un 25% del Ni superficial total como Ni²⁺ (Sección III.5.1, Tabla III.10), en acuerdo con que la reducción de los filosilicatos de Ni es incompleta. Las muestras NiCu0.25 y NiCu1 reducidas presentaron espectros similares al de la muestra Ni/SA reducida (Fig. V.5.B), con intensidades equivalentes en las señales. La concentración atómica de Ni²⁺ respecto del Ni

total estuvo alrededor del 26 % para ambas muestras (ver Tabla V.6), indicando también una reducción incompleta de la fase de Ni²⁺. La reducción incompleta de las muestras que contienen Ni es consistente con el hecho de que, en todos los casos, la reducción se llevó a cabo a una temperatura menor a la del máximo consumo de H₂ en el perfil de RTP (Fig. V.3).

Los espectros correspondientes a la región Cu 2p para las muestras NiCu025, NiCu1 y Cu/SA, calcinadas y reducidas, se presentan en las Figuras V.6 A y B, respectivamente.

El espectro correspondiente al precursor calcinado Cu/SA (Fig. V.6.A-c) presentó, en la zona Cu 2p_{3/2}, un pico ancho centrado aproximadamente en 935 eV, acompañado de un satélite a 943,5 eV. Para realizar el ajuste de esa zona del espectro, fue necesario considerar cuatro picos; dos para la señal principal (934 y 935,5 eV) y dos para el satélite (942,5 y 944,8 eV). En cambio, los precursores calcinados NiCu025 y NiCu1 (Fig. V.6.A, a y b), presentaron una señal, lógicamente más débil debido al menor contenido de Cu, pero centrada a aproximadamente en 934,5 eV, que pudo ser ajustada aceptablemente con sólo dos picos GL; uno para el pico principal y uno para el satélite. En principio, estos resultados estarían indicando que las especies Cu²⁺ en los precursores calcinados de las muestras bimetálicas son distintas a las presentes en la muestra Cu/SA. Estas diferencias son explicadas más adelante en esta misma sección.

Los espectros de las mismas muestras, reducidas (Fig. V.6.B) presentan una señal principal de Cu 2p_{3/2} centrada en 932,3(0,2) eV, que se asigna a una fase de Cu metálico [23]. En el espectro de la muestra Cu/SA reducida (Fig. V.6.B-c) no se observó ninguna contribución de la fase de Cu²⁺ detectada en el precursor calcinado, indicando que la reducción de estos cationes es total. En cambio, los espectros de las muestras NiCu025 y NiCu1 reducidas (Fig. V.6.B a y b) presentaron una pequeña contribución de un pico a ~934,5 eV (ver inserto en Fig. V.6.B), indicando que el Cu²⁺ presente en el precursor calcinado fue reducido sólo parcialmente.

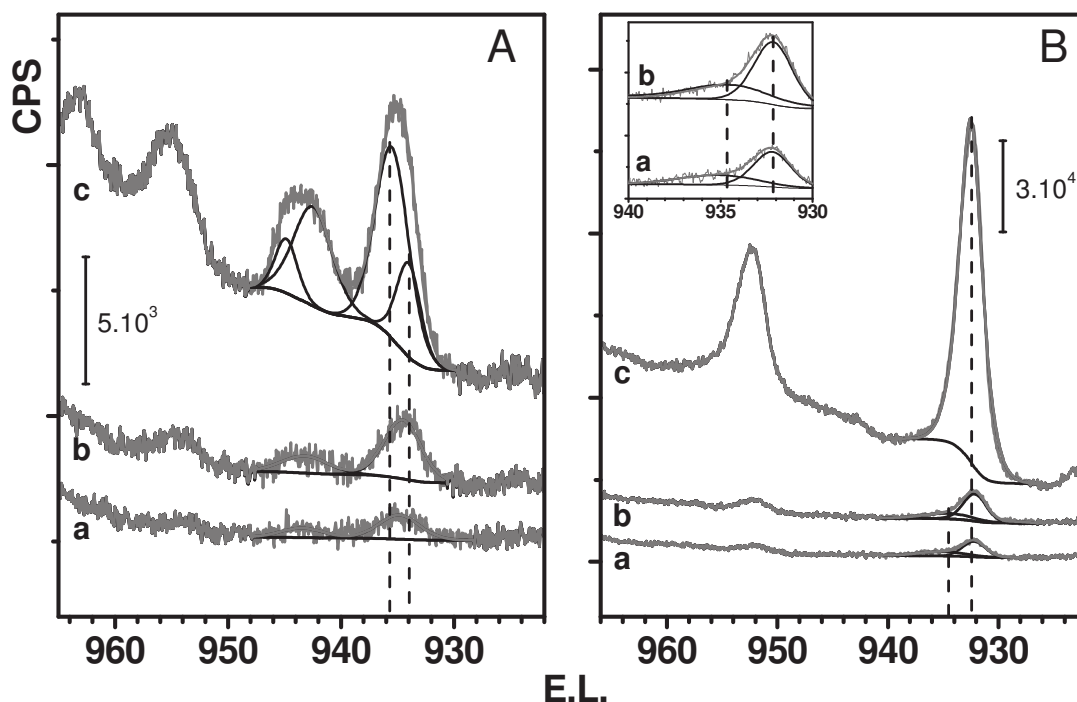


Figura V.6. Espectros de XPS en la zona Cu 2p para los precursores calcinados (A) y las muestras reducidas (B). (a) NiCu025, (b) NiCu1, (c) Cu/SA. Inserto: detalle señales Cu 2p_{3/2}.

Teniendo en cuenta las diferencias observadas en los espectros Cu 2p para las muestras calcinadas Cu/SA, NiCu1 y NiCu025 (Fig. V.6.A), tanto en lo que respecta a las E.L. determinadas como al ajuste de las señales obtenidas, la asignación de los picos correspondientes no resulta una tarea sencilla. Una posibilidad sería que, en concordancia con la asignación que realizan Huang *et al.* al estudiar muestras Cu/SiO₂ preparadas por un método sol-gel [24], el pico a $934,3 \pm 0,3$ eV corresponda a Cu²⁺ en una fase hidroxisilicato de Cu, mientras que el pico a 935,5 eV (el pico más intenso en la señal principal de la muestra Cu/SA, Fig. V.6.A-c) corresponda a Cu²⁺ en una fase de CuO. Esto implicaría la presencia de hidroxisilicato de Cu luego de la calcinación en la muestra Cu/SA, y no en las muestras NiCu025 y NiCu1. Sin embargo, esta interpretación no está en acuerdo con: a) el cambio de color de la muestra Cu/SA de azulado a verde oscuro luego de la calcinación, lo que sugiere la descomposición de la fase hidroxisilicato de Cu²⁺ (de color celeste) a CuO (de color verde) [19]; b) la detección por DRX de una fase de CuO en el precursor calcinado Cu/SA, pero no

en los precursores calcinados de las muestras bimetálicas (Fig. V.2.A); c) el hecho de que los picos observados por RTP del precursor calcinado Cu/SA (Fig. V.3-f) se condicen con la reducción de CuO de diferente tamaño de partícula y no con la reducción de hidroxisilicatos de Cu²⁺ [14,17,19]; y d) la reducción completa de Cu²⁺ a Cu⁰ en Cu/SA, y no en NiCu025 ni en NiCu1 (Fig. V.6.B), en acuerdo con la presencia de un hidroxisilicato mixto de Cu²⁺ y Ni²⁺ en los precursores bimetálicos, más estable térmicamente que la fase de CuO en Cu/SA.

Para asistir en la identificación de las especies de Cu²⁺, en la Tabla V.5 se resumen los resultados de las deconvoluciones de los tres espectros de la Fig. V.6.A en la zona Cu 2p_{3/2}, considerando la posición de cada pico y su intensidad relativa a la sumatoria de intensidades de todos los picos (%). Además se incluyen datos de la deconvolución de espectros de la referencia [25], en la que Biesinger *et al.* estudiaron por XPS muestras patrón de CuO y Cu(OH)₂. La deconvolución de la señal principal de la muestra Cu/SA se parece a la del patrón de CuO: ambas son ajustadas por dos picos, desplazados entre sí 1,4-1,5 eV, que suman el 63-64 % de la intensidad total de la región. La discrepancia más importante se da en las E.L., ya que los picos de Cu/SA están desplazados entre 0,9 y 1 eV hacia mayores E.L. respecto del patrón CuO. Se debe tener en cuenta que Biesinger *et al.* utilizaron CuO no soportado en las mediciones, por lo que parte del desplazamiento podría deberse a la interacción de la fase de CuO con el soporte. Además, el CuO másico probablemente posee un tamaño de partícula significativamente mayor que la que se encuentra en la superficie del soporte en el precursor calcinado Cu/SA. Existen antecedentes en la literatura de la influencia del tamaño de partícula del CuO soportado sobre la forma y la posición de las señales en la región Cu 2p, habiéndose reportado desplazamientos de hasta 1,8 eV hacia mayores E.L. en la posición de la señal al aumentar la dispersión de la fase CuO soportada sobre SiO₂ [26]. En tanto, la señal principal de Cu(OH)₂ fue deconvolucionada con un solo pico, centrado a 934,6 eV y cuya intensidad es el 60 % del total. La deconvolución de la señal Cu 2p_{3/2} en los

Tabla V.5. Deconvolución de los espectros de la Fig. V.6.A en la zona de Cu 2p_{3/2} y de patrones CuO y Cu(OH)₂.

Muestra	Señal principal				Pico satélite					
	Pico 1		Pico 2		Pico 3		Pico 4		Pico 5	
	E.L. ^a (eV)	I _r ^b (%)	E.L. ^a (eV)	I _r ^b (%)	E.L. ^a (eV)	I _r ^b (%)	E.L. ^a (eV)	I _r ^b (%)	E.L. ^a (eV)	I _r ^b (%)
Cu/SA	934,0	17	935,5	46	-	-	942,5	28	944,8	9
NiCu025	934,6	71	-	-	-	-	943,4	29	-	-
NiCu1	934,5	73	-	-	-	-	943,2	27	-	-
CuO^c	933,1	31	934,5	33	940,5	3	941,6	28	943,7	6
Cu(OH)₂^c	934,6	60	-	-	939,3	6	942,2	28	944,12	7

^a Energía de ligadura del máximo del pico.

^b Intensidad del pico relativo a la suma de intensidades de todos los picos en cada muestra.

^c Datos de Ref. [25].

precursores calcinados NiCu025 y NiCu1 se parece más a la de Cu(OH)₂ que a la de CuO, en acuerdo con la no detección de CuO en dichas muestras por DRX, ni por RTP en NiCu025.. Esto está en acuerdo con la hipótesis de que los iones Cu²⁺ se encuentran formando parte de la misma fase que los iones Ni²⁺: si los iones Cu²⁺ se encuentran reemplazando a los iones Ni²⁺ en la capa brucítica de la estructura del filosilicato 1:1, su entorno de coordinación sería mucho más parecido al de los iones Cu²⁺ en Cu(OH)₂ (Cu²⁺ en coordinación octaédrica con 6 grupos -OH⁻) que en CuO (Cu²⁺ en coordinación tetragonal plana con 4 átomos O²⁻). La fase de CuO detectada por RTP en el precursor calcinado NiCu1 (Fig. V.3-e) no sería detectable por XPS debido a su muy baja concentración superficial.

V.3.5.2. Discusión

El análisis hecho hasta el momento, permite concluir que la identificación por XPS del estado de los iones Cu²⁺ en los precursores calcinados está en acuerdo con lo observado por el resto de las técnicas de caracterización. El precursor Cu/SA presenta, luego de la calcinación,

una fase de CuO altamente dispersa, que se reduce totalmente en atmósfera de H₂ a 300 °C. En cambio, los iones Cu²⁺ en los precursores calcinados NiCu025 y NiCu1, están formando parte de la fase filosilicato 1:1 de Ni, reemplazando parcialmente a los iones Ni²⁺ de la capa octaédrica (excepto por una pequeña fracción presente como CuO en NiCu1), y no se reducen completamente en flujo de H₂ puro a 500 °C. Una evidencia adicional para esta aseveración la constituye la cuantificación de la proporción atómica superficial de $M^{2+}/(M^{2+}+M^0)$, donde M=Cu o Ni, que se presenta en las columnas segunda y tercera de la Tabla V.6: para las dos muestras bimetálicas reducidas, la proporción de metal superficial no reducido o, lo que es decir lo mismo, el grado de reducción, es similar para Cu y Ni. Si los iones Cu²⁺ estuvieran segregados de la fase Ni²⁺, su reducción sería completa, como sucede en el caso de Cu/SA. Por lo tanto, el hecho de que Cu y Ni posean el mismo grado de reducción indica que lo que se reduce en flujo de H₂ a 500 °C es una fase mixta de Cu²⁺ y Ni²⁺, y no fases de Cu²⁺ y de Ni²⁺ por separado.

Como se describió en el Cap. II (Sección II.3.7), el cociente de intensidades (afectadas por el factor de sensibilidad experimental) entre la señal correspondiente al metal reducido y una sumatoria de señales correspondientes a otros elementos presentes en la superficie, es proporcional a la dispersión metálica de la muestra, siempre que el denominador sea independiente de la dispersión (Ec. II.27). Los cocientes de intensidades (R^N) para la suma de Ni y Cu metálicos en las cuatro muestras fueron calculados en forma similar a como se hizo para estimar el tamaño de partícula de Ni metálico en el Cap. III (Sección III.5.1), y los valores se muestran en la cuarta columna de la Tabla V.6. Si bien estos valores no se pueden utilizar para calcular una dispersión metálica con precisión, porque el factor de proporcionalidad de la Ec. II.27 varía según el metal considerado, el hecho de que sean similares entre Ni/SA, NiCu025 y NiCu1 indica que la dispersión metálica no se ve significativamente afectada con el agregado de Cu, a pesar del aumento del tamaño de

cristalito determinado por DRX (Tabla V.3). El valor de R^N para el Cu metálico en Cu/SA es similar al del resto de las muestras, por lo que la dispersión metálica de Cu estaría en el mismo orden.

Algunos autores, al estudiar muestras bimetálicas por XPS, han observado desplazamientos en las E.L. de los elementos involucrados y se los han atribuido a la formación de aleaciones: Vasil'kov *et al.* [27] estudiaron muestras de Ni y Au, y observaron que la E.L. de los fotoelectrones de Ni 2p_{3/2} aumenta y la E.L. correspondiente a Au 4f_{7/2} disminuye al aumentar el contenido en Au. Castaño *et al.* [28] observaron un efecto similar al estudiar catalizadores de Ni-Pd/SiO₂-Al₂O₃: la E.L. de Ni 2p_{3/2} disminuye y la E.L. de Pd 3d_{5/2} aumenta al incrementar el contenido de Ni. En las quinta y sexta columnas de la Tabla V.6 (E.L. Ni⁰ y E.L. Cu⁰) se muestran las posiciones de las señales Ni 2p_{3/2} y Cu 2p_{3/2}, respectivamente, correspondientes a los elementos en estado metálico de las muestras analizadas. De forma similar a lo reportado en la literatura, se observa que la E.L. de Ni 2p_{3/2} aumenta ligeramente al agregar pequeñas cantidades de Cu. A su vez, la E.L. de Cu 2p_{3/2} en las muestras bimetálicas es menor que en Cu/SA. Esto estaría indicando que existe una interacción íntima

Tabla V.6. Proporción superficial de metal no reducido, concentración superficial relativa de metal reducido, posiciones de las señales principales para Cu y Ni metálicos, parámetro Auger del Ni metálico y desplazamiento químico.

Muestra reducida	$\frac{I_{Ni^{2+}}}{I_{Ni^{2+}}+I_{Ni^0}}$ ^a	$\frac{I_{Cu^{2+}}}{I_{Cu^{2+}}+I_{Cu^0}}$ ^a	R^N ^b	E.L. Ni ⁰ ^c (eV)	E.L. Cu ⁰ ^c (eV)	α' ^d (eV)	$\Delta\alpha'$ ^e (eV)
Ni/SA	25,0	-	0,059	852,25	-	1699,09	0
NiCu025	26,0	28,0	0,063	852,52	932,19	1698,98	-0,11
NiCu1	25,8	23,2	0,054	852,39	932,15	1698,78	-0,31
Cu/SA	-	0,0	0,062	-	932,50	-	-

^a Fracción de metal no reducido (%).

^b Cociente de intensidades definido según Ec. II.27 (Cap. II), para la suma Cu⁰+Ni⁰.

^c Posición de la señal del elemento en estado metálico en la región 2p_{3/2}.

^d Parámetro Auger: suma de la E.L. de Ni 2p_{3/2} y la energía cinética de la transición Auger Ni LMM.

^e Desplazamiento químico. Se toma α' de la muestra Ni/SA como referencia.

entre Cu y Ni en la fase metálica, aunque podría argüirse que los desplazamientos en E.L. son relativamente pequeños, especialmente teniendo en cuenta que la escala de energía de todos los espectros fue corregida según la posición de la señal de C 1s, correspondiente a especies carbonosas de naturaleza incierta. En estos casos, el parámetro Auger modificado [29-31] puede ser utilizado para identificar cambios químicos en el entorno de los átomos de un elemento, como los que ocurren al formar aleaciones. Dicho parámetro se calcula según la Ec. V.1:

$$\alpha' = E.C._{(C_1C_2C_3)} + E.L._{(C)} \quad \text{Ec. V.1}$$

donde:

- α' : Parámetro Auger modificado (eV)
- $E.C._{(C_1C_2C_3)}$: Energía cinética de la transición Auger que involucra los niveles de energía C₁, C₂ y C₃ (eV)
- $E.L._{(C)}$: Energía de ligadura del fotoelectrón emitido desde el nivel C (eV)

Definido de esta manera, α' es independiente de la energía de los rayos X incidentes, de los efectos de carga superficial de la muestra y por lo tanto de la calibración de la escala de energía, brindando una medida mucho más confiable que la simple posición de los picos de emisión de fotoelectrones para la identificación de un cambio químico. Para el Ni metálico, α' fue calculado a partir de la E.L. de Ni 2p_{3/2} y la E.C. de la señal Auger (Ni LMM) aplicando la Ec. V.1, y sus valores se muestran en la penúltima columna de la Tabla V.6. A su vez, se calculó el llamado “desplazamiento químico” (*chemical shift*, $\Delta\alpha'$), que consiste en la diferencia entre los valores de α' en la muestra y en un patrón del elemento en “estado puro”. En este caso, se tomó como referencia el valor de α' calculado para la muestra Ni/SA, y los valores de $\Delta\alpha'$ obtenidos de esta manera se presentan en la última columna de la Tabla V.6. Cabe aclarar que α' no pudo ser calculado para el Cu metálico ya que la señal Auger (Cu LMM) resultó muy débil para las muestras bimetálicas, debido a la baja carga de Cu. La

disminución de α' correspondiente al Ni metálico al aumentar el contenido de Cu, constituye otra evidencia de la formación de una aleación Ni-Cu, en acuerdo con lo observado por Biesinger *et al* al estudiar varias aleaciones conteniendo Ni metálico [32]. La interacción íntima entre Cu y Ni en la fase metálica es coherente con la identificación del filosilicato 1:1 mixto de Cu²⁺ y Ni²⁺ en los precursores calcinados de las muestras bimetalicas. Es decir, este tipo de aleaciones Cu-Ni con bajo contenido de Cu, son posibles de formar a baja temperatura, por reducción en corriente de H₂ de un hidroxisilicato mixto de Cu²⁺ y Ni²⁺, en el cual ambas especies iónicas se encuentran en íntimo contacto.

Por último, a partir de la intensidad de las señales de Cu⁰ y Ni⁰ en la región 2p_{3/2} (cada una afectada por el factor de sensibilidad experimental correspondiente), se calculó la relación atómica Cu⁰/(Cu⁰+Ni⁰) superficial ($R_{M,sup}$) para las dos muestras bimetalicas analizadas por XPS. Los resultados se presentan en la Tabla V.7, junto con la relación atómica Cu/(Cu+Ni) *bulk* ($R_{M,bulk}$) calculada a partir de los resultados de A.A. (datos replicados de la Tabla V.2). Se observa que $R_{M,sup}$ sobrepasa por más del triple a $R_{M,bulk}$ en el caso de NiCu025, y prácticamente la duplica en el caso de NiCu1. Es decir, la concentración de Cu metálico es entre dos y tres veces mayor en la superficie que en el promedio de las partículas metálicas.

Es sabido que las superficies bimetalicas suelen presentar propiedades diferentes a las de sus constituyentes por separado. Se reconocen dos factores principales que contribuyen a la modificación de las propiedades electrónicas y químicas de un metal en un compuesto

Tabla V.7. Relación atómica Cu/(Cu+Ni) superficial y *bulk* de las muestras bimetalicas reducidas.

Muestra	$R_{M,bulk}$^a	$R_{M,sup}$^b
NiCu025	0,020	0,067
NiCu1	0,090	0,166

^a Relación atómica Cu/(Cu+Ni) *bulk* determinada por A.A.

^b Relación atómica Cu⁰/(Cu⁰+Ni⁰) superficial determinada por XPS.

bimetálico [33]: a) el efecto ligando, que consiste en la modificación de la estructura electrónica del metal debido al cambio en el “entorno electrónico” por formación de enlaces entre heteroátomos, y b) el cambio en la geometría de la fase metálica, que puede provocar una variedad de efectos, por ejemplo la modificación de las distancias interatómicas al introducir tensiones en la red cristalina del metal, lo que puede inducir alteraciones en su estructura electrónica, al modificar el solapamiento de los orbitales atómicos. De todos modos, es más probable que en una aleación Cu-Ni, el primer factor sea el determinante de las modificaciones electrónicas, debido a que ambos metales cristalizan con la misma estructura y poseen un radio atómico muy similar.

El enriquecimiento superficial en Cu de la fase metálica, entonces, provocaría una modificación estructural, probablemente una dilución de los arreglos de átomos de Ni metálico superficiales. Esto provoca también una modificación electrónica respecto de la fase metálica de la muestra Ni/SA, que se manifiesta especialmente a nivel superficial. Tanto el efecto electrónico como el geométrico (dilución) son función de la proporción atómica Cu/(Cu+Ni) en la fase metálica. Esto explicaría el desplazamiento de las E.L. de las señales de Cu⁰ y Ni⁰ en la región 2p_{3/2} del espectro, y del parámetro Auger modificado (Tabla V.6), a pesar del bajo contenido en Cu de las muestras. Además, tal como fue sugerido en la Sección V.3.4, esta explicación es consistente con la disminución de la capacidad de la fase metálica para la quimisorción disociativa de H₂ (Tabla V.4 y Fig. V.4), ya que tanto la geometría como las propiedades electrónicas de la superficie metálica son fundamentales para la interacción de la misma con las moléculas en fase gas [34].

V.3.6. Resumen de los resultados de caracterización

En base a los resultados de RTP y DRX, se concluye que en la muestra Ni/SA y en las muestras bimetalicas Cu-Ni se obtiene, a partir de la (co)precipitación-deposición a pH=

7,2±0,2, un compuesto superficial tipo pecoraíta (filosilicato 1:1 de Ni: Ni₃Si₂O₅(OH)₄), como consecuencia de la alta interacción de los iones Ni²⁺ con el soporte. Esta fase se mantiene prácticamente inalterada durante la calcinación, y es reducible solamente a T > 450 °C. No fue posible detectar una fase segregada de iones Cu²⁺ en los precursores calcinados de las muestras bimetálicas, excepto una muy pequeña cantidad de CuO en la muestra NiCu1, por lo que se infiere que los iones Cu²⁺ están reemplazando parcialmente a los iones Ni²⁺ en la fase hidroxisilicato. Esto fue confirmado por XPS, ya que a partir de la señal Cu 2p_{3/2} se determinó que los iones Cu²⁺ en las muestras bimetálicas están formando parte de una fase hidroxisilicato. Además, al reducir los precursores calcinados a 500 °C, se logró el mismo grado de reducción para Cu y para Ni, indicando que los iones Cu²⁺ y Ni²⁺ se encuentran en la misma fase en el precursor calcinado. Esta interacción íntima entre Cu²⁺ y Ni²⁺ en el precursor calcinado lleva a la formación, luego de la reducción en H₂, de una fase bimetálica tipo aleación de Cu y Ni, enriquecida superficialmente en Cu, cuya configuración y propiedades electrónicas superficiales son dependientes de su relación atómica Cu/(Cu+Ni). Esto permite explicar la menor capacidad de las muestras bimetálicas para la quimisorción disociativa de H₂ respecto de la muestra monometálica de Ni.

En el caso de la muestra Cu/SA, por precipitación-deposición se logró obtener una fase amorfa o altamente dispersa, probablemente de una especie tipo hidroxisilicato de Cu²⁺. Para esto fue necesario utilizar pH= 9,2 ± 0,1 durante la precipitación. Esta fase resulta menos estable que la obtenida en los precursores que contienen una alta proporción de Ni²⁺. En consecuencia, el hidroxisilicato de Cu se descompone extensivamente durante la calcinación a 500 °C, produciendo una fase de CuO con tamaño de cristalito relativamente grande, pero con una interacción con el soporte que evita su sinterización durante su reducción a 300 °C. La fase de Cu metálico en la muestra reducida posee una dispersión similar a la de las muestras que contienen Ni, pero una capacidad de quimisorción de H₂ prácticamente despreciable. Esto

está en acuerdo con el hecho de que el enriquecimiento superficial en Cu en las muestras bimetalicas disminuye la capacidad de quimisorción de H₂ respecto del Ni metálico.

V.4. Actividad catalítica

Las muestras estudiadas en el presente capítulo fueron evaluadas en la hidrogenación/hidrogenólisis de AM en fase gas, a presión atmosférica, a 170 y 195 °C. Previo a los experimentos de actividad catalítica, los precursores calcinados fueron reducidos *in situ* en las condiciones detalladas en la Sección V.3.

Tanto el catalizador monometálico de Ni como los cuatro catalizadores bimetalicos Cu-Ni resultaron muy activos para la hidrogenación de AM a AS, de manera tal que la conversión de AM fue siempre del 100%, incluso a 170 °C, y constante durante todas las experiencias. Considerando que la hidrogenación de AM a AS y la hidrogenólisis de AS a GBL y AP son reacciones consecutivas (ver Cap. IV, Sección IV.1) [35], se calcularon punto por punto las conversiones de AS (X_{AS}) aplicando la Ec. IV.1 (Cap. IV), como una medida de la actividad catalítica.

Por otra parte, la muestra Cu/SA mostró una actividad relativamente baja y una desactivación importante, alcanzándose a 195 °C una conversión máxima de AM de apenas un 20 % y una conversión de AS de sólo el 1,5 %. Este resultado permite concluir que, de existir una fase de Cu⁰ segregada, prácticamente no influiría sobre la actividad catalítica. Por lo tanto, cualquier influencia de la adición de Cu al catalizador monometálico de Ni puede atribuirse a un efecto promotor.

V.4.1. Conversión de anhídrido succínico

En la Fig. V.7 A y B se muestran las evoluciones temporales de X_{AS} para los catalizadores Ni/SA y bimetálicos Cu-Ni, a 170 °C y 195 °C respectivamente.

A 170 °C (Fig. V.7.A), se observó una caída de la conversión de AS a lo largo del tiempo para todos los catalizadores, luego de la cual X_{AS} alcanza un estado estacionario. De todos modos, tanto las conversiones de AS iniciales y finales, como el tiempo en el cual se alcanza el estado estacionario, fueron fuertemente dependientes del contenido de Cu. Para visualizar mejor esto, en la Tabla V.8 se resumen las conversiones iniciales ($t = 20$ min) y finales ($t = 185$ min), junto con el tiempo de estabilización (t_{EE}), para todos los catalizadores estudiados a 170 °C de temperatura de reacción.

Considerando la conversión a $t = 20$ min, el patrón de actividad catalítica a 170 °C es NiCu025 > NiCu01 > NiCu05 \cong Ni/SA > NiCu1 (Tabla V.8). Es decir, la X_{AS} inicial aumenta con el aumento en el contenido de Cu, hasta un 90 % para NiCu025, y disminuye marcadamente con los aumentos subsiguientes. En otras palabras, las modificaciones geomé-

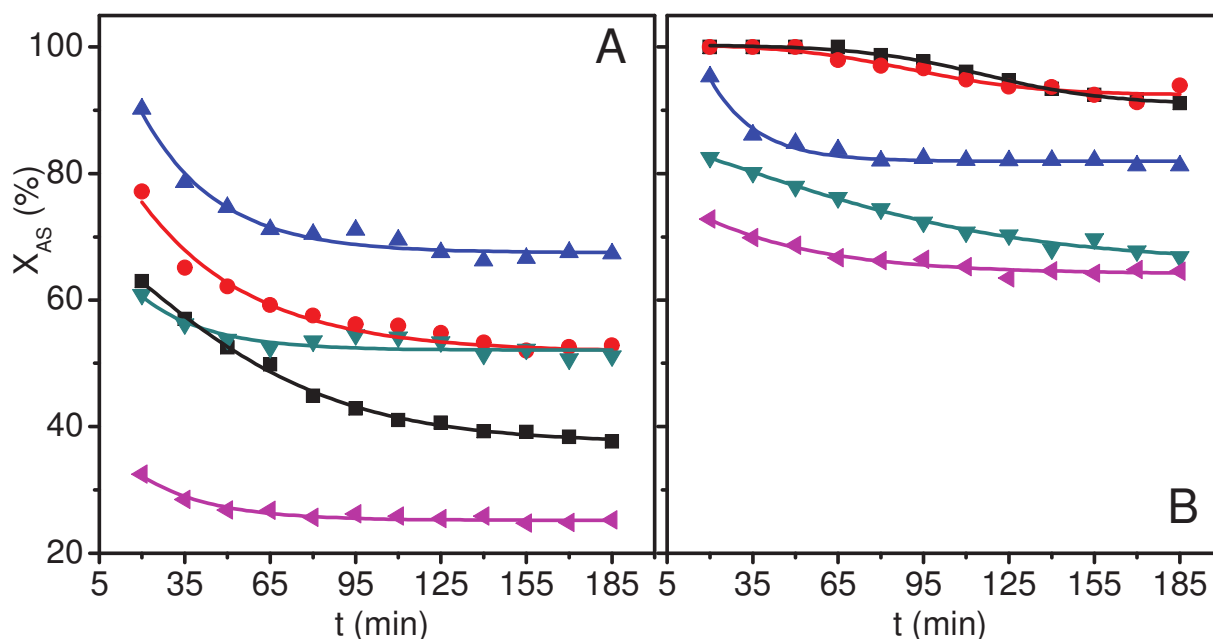


Figura V.7. Conversión de anhídrido succínico (X_{AS}) en función del tiempo a 170 °C (A) y 195 °C (B). ($P = 1$ bar, $W/F_{MA}^0 = 12 \cdot g \cdot h \cdot mol^{-1}$). ■ Ni/SA, ● NiCu01, ▲ NiCu025, ▼ NiCu05, ◄ NiCu1.

Tabla V.8. Conversión de AS inicial y final, y tiempo de estabilización, para todos los catalizadores que contienen Ni. (T = 170 °C, W/F_{AM}⁰ = 11,9 g·h·mol⁻¹; H₂/AM ≅ 90).

Catalizador	X_{AS,i}^a (%)	X_{AS,f}^a (%)	t_{EE}^b (min)
Ni/SA	63	38	155
NiCu01	77	52	140
NiCu025	90	68	110
NiCu05	61	51	80
NiCu1	33	26	80
Cu/SA	4	2,5	125

^a Conversión de AS inicial (t = 20 min) y final (t = 185 min).

^b Tiempo de reacción al cual se alcanza el estado estacionario en conversión de AS.

tricas (efecto dilución) y electrónicas del agregado de Cu sobre la fase metálica de Ni, tienen un efecto positivo sobre la actividad hidrogenolítica hasta una relación Cu/(Cu+Ni) = 0,02. El agregado adicional de Cu hace que estos efectos, probablemente en mayor medida el geométrico, se vuelvan perjudiciales para la actividad hidrogenolítica, disminuyéndola hasta hacerla menor que la de Ni/SA cuando Cu/(Cu+Ni) = 0,09 (NiCu1, Tabla V.2). Meyer [36] observó un fenómeno similar utilizando catalizadores bimetálicos Cu-Ni/SiO₂-Al₂O₃ preparados por coimpregnación a humedad incipiente, obteniendo un máximo de actividad para una relación Cu/(Cu+Ni) = 0,05. Esta relación es mayor que la que da un máximo de actividad en el caso de los catalizadores preparados por PD, y además se pudo observar únicamente a T > 195 °C pero no a T = 170 °C.

Tanto la mayor relación Cu/(Cu+Ni) como la mayor temperatura de reacción necesarios para evidenciar el efecto promotor del Cu sobre la actividad del Ni en los catalizadores preparados por coimpregnación, indican que la modificación de la superficie metálica por formación de una aleación Cu-Ni es más importante en los catalizadores preparados por PD [37]. Esto está en acuerdo con lo observado por Meyer [36] para las muestras bimetálicas de

bajo contenido en Cu, a saber: a) En los difractogramas de rayos X solamente se observó la presencia de una fase de NiO, y en los perfiles de RTP no se observaron picos de reducción asignables a una fase de CuO, indicando que los iones Cu²⁺ reemplazan parcialmente a los iones Ni²⁺ en la estructura de NiO; b) en los espectros de XPS de las muestras reducidas no se observaron desplazamientos de las E.L. de Cu⁰ ni de Ni⁰ respecto de las muestras monometálicas, por lo que no se evidenció una interacción fuerte Cu-Ni (efecto aleación); c) la relación superficial Cu/(Cu+Ni) fue similar a la relación *bulk*, por lo que no se detectó un enriquecimiento superficial en Cu. Puede considerarse, entonces, que la fase de hidroxisilicato mixto de Cu²⁺ y Ni²⁺ presente en las muestras preparadas por PD provee un contacto más íntimo entre ambos metales, lo que provoca, luego de la reducción, un efecto electrónico y geométrico más marcado que al reducir el óxido mixto de Cu²⁺ y Ni²⁺ presente en los precursores de las muestras coimpregnadas.

Además del efecto observado en la X_{AS} inicial, a medida que se aumenta el contenido de Cu, el tiempo en el cual se alcanza el estado estacionario claramente disminuye, así como se observa una tendencia a hacerse menor para la caída en X_{AS} (Tabla V.8). En línea con lo planteado en el Cap. IV, es probable que la modificación de la superficie metálica con la adición de Cu influya en las velocidades relativas de deposición de precursores de coque y “limpieza” o regeneración de la superficie mediante reacciones de hidrogenación/hidrogenólisis de los mismos [38-40]. La adición de pequeñas cantidades de Cu a la fase metálica aumentaría la velocidad de regeneración respecto de la velocidad de deposición de residuos carbonosos, lo que provocaría que la caída en actividad sea menor, y que se alcance antes el nivel de actividad residual. Esto será retomado y discutido en mayor profundidad en la Sección V.5.

A T = 195 °C el patrón de X_{AS} inicial es diferente que el observado a 170 °C: Ni/SA ≅ NiCu01 > NiCu025 > NiCu05 > NiCu1 (Fig. V.7.B). Este cambio en el patrón de actividad

hidrogenolítica al aumentar T en 25 °C indica que la influencia de la temperatura de reacción es diferente para cada catalizador, lo cual estaría relacionado con una variación de la energía de activación (E_{act}) aparente para la hidrogenólisis de AS a GBL con la relación Cu/(Cu+Ni), en acuerdo con las modificaciones geométricas y electrónicas de la fase metálica al adicionar Cu a la misma.

Además, para cada catalizador, la caída en X_{AS} es diferente a 195 °C que a 170 °C: para Ni/SA disminuye desde 23 % a 170 °C hasta un 9 % a 195 °C, para NiCu01 de un 25 % a un 7,5 %, para NiCu025 de un 22 % a un 13 %, mientras que para NiCu05 aumenta de un 10 % a un 15 %, y para NiCu1 de un 7 % a un 12 %. Estos cambios estarían indicando que, para Ni/SA, NiCu01 y NiCu025 la velocidad de regeneración aumenta más con la temperatura de reacción que la velocidad de deposición de residuos carbonosos, mientras que sería al revés para NiCu05 y NiCu1.

Como fue comentado previamente, tanto la variación de la actividad hidrogenolítica inicial con el contenido de Cu, como el cambio en el patrón de X_{AS} y en el comportamiento respecto de la desactivación al aumentar T desde 170 °C a 195 °C, están en acuerdo con la íntima interacción entre los átomos de Cu y los de Ni en las partículas metálicas. La coprecipitación-deposición de Cu y Ni sobre SiO₂-Al₂O₃ provoca la formación, luego de la reducción, de un compuesto tipo aleación de Cu y Ni, enriquecido superficialmente en Cu, con estructura y propiedades electrónicas dependientes de la proporción Cu/(Cu+Ni). De esta forma, las propiedades catalíticas de la superficie metálica se ven profundamente modificadas al adicionar muy pequeñas cantidades de Cu a la fase metálica de Ni, y al variar la proporción entre ambos metales en un rango muy estrecho, obteniéndose una interacción óptima de la fase metálica con la molécula de AS cuando la relación Cu/(Cu+Ni) = 0,02.

V.4.2. Rendimientos a productos de hidrogenólisis

Los únicos productos de hidrogenólisis detectados para todos los catalizadores, tanto a 170 °C como a 195 °C, fueron GBL, AP y CH₄, en acuerdo con lo descrito en el Cap. IV y con resultados previos obtenidos en la hidrogenación de AM en fase gas sobre catalizadores de Cu, Ni y Co [35-37,40,41].

Los rendimientos en GBL (Y_{GBL}) en función del tiempo para todos los catalizadores a 170 °C y 195 °C se presentan en la Fig. V.8 A y B, respectivamente. La evolución temporal de Y_{GBL} fue similar a la de X_{AS} (Fig. V.7), pero con valores algo menores. Igualmente, la tendencia con el contenido de Cu fue similar a la observada para X_{AS} , y además, para cada catalizador, Y_{GBL} aumentó con el aumento en la temperatura de reacción.

Mientras que las evoluciones temporales de los rendimientos en GBL fueron similares a las de la conversión de AS, es decir, presentaron una caída con el tiempo de reacción, el rendimiento en AP (Y_{AP}), en general, siguió evoluciones diferentes a las anteriores (Fig. V.9). Por ejemplo, a 170 °C cada catalizador presentó un rendimiento en AP prácticamente

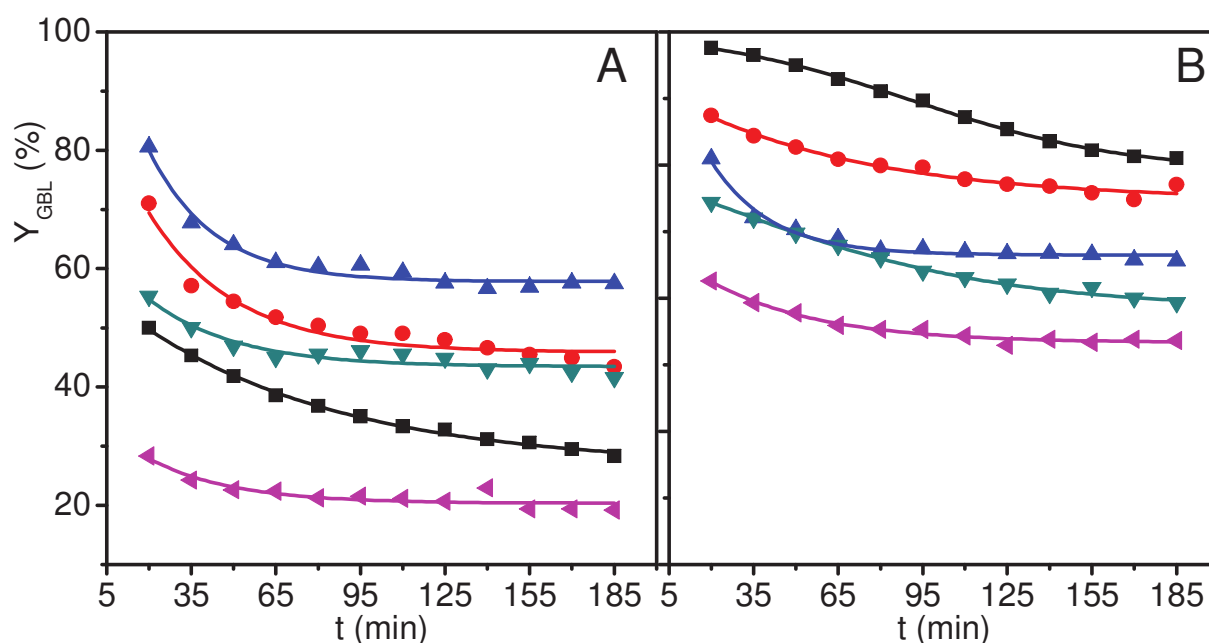


Figura V.8. Rendimiento en γ -butirolactona (Y_{GBL}) en función del tiempo a 170 °C (A) y 195 °C (B). ($P = 1$ bar, $W/F_{\text{MA}}^0 = 12 \cdot \text{g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$). ■ Ni/SA, ● NiCu01, ▲ NiCu025, ▼ NiCu05, ◀ NiCu1.

constante en el tiempo, con una oscilación inicial máxima de $\pm 1\%$ (Fig. V.9.A), con la excepción de NiCu05 que presentó un leve aumento inicial. Los rendimientos en AP para todos los catalizadores estuvieron entre el 4 % y el 10 %, y la tendencia con el contenido de Cu para el rendimiento inicial en AP fue similar a la observada para la conversión de AS (Fig. V.7.A). En cambio, a 195 °C, se determinó que el rendimiento en AP para los catalizadores con menor actividad hidrogenolítica a dicha temperatura (NiCu025, NiCu05 y NiCu1, Fig. V.7.B) se mantiene prácticamente constante o aumenta levemente (Fig. V.9.B). En cambio, con los catalizadores que dan una conversión inicial de AS del 100 % (Ni/SA y NiCu01, Fig. V.7.B), se observó un aumento importante de Y_{AP} con el tiempo de reacción (Fig. V.9.B), es decir, opuesta a la evolución temporal de GBL (Fig. V.8.B). El rendimiento en CH₄ (no se muestra) a 170 °C fue siempre menor al 1%, y a 195 °C no sobrepasó el 1,5%. Por tal motivo, no se consideró relevante la contribución de la hidrogenólisis de GBL a AP + CH₄ en el análisis de distribución de productos.

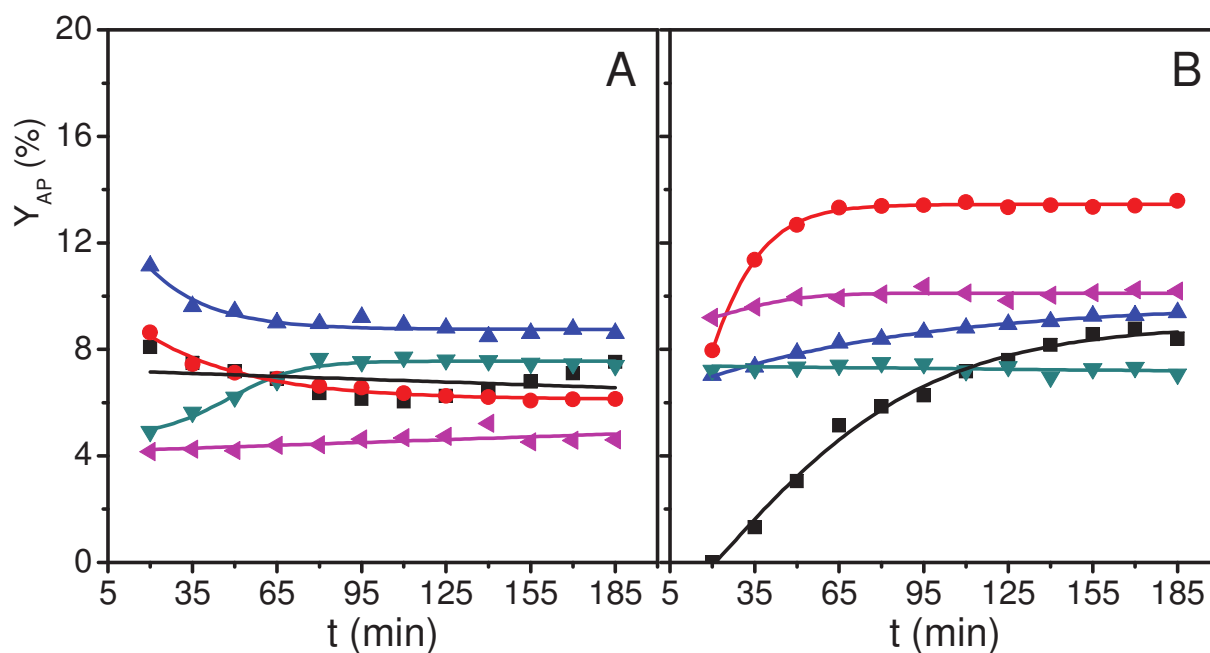


Figura V.9. Rendimiento en ácido propiónico (Y_{AP}) en función del tiempo a 170 °C (A) y 195 °C (B). ($P = 1$ bar, $W/F_{MA}^0 = 12 \cdot g \cdot h \cdot mol^{-1}$). ■ Ni/SA, ● NiCu01, ▲ NiCu025, ▼ NiCu05, ◄ NiCu1.

El hecho de que Y_{AP} e Y_{GBL} presenten evoluciones temporales diferentes entre sí, está en acuerdo con la hipótesis planteada en el Cap. IV sobre la coexistencia de al menos dos tipos de sitios hidrogenolíticos sobre la superficie metálica [41]: $S_{AS \rightarrow GBL}$ y $S_{AS \rightarrow AP}$. En base a las evoluciones mostradas en Figs. V.7 - V.9, se propone que los sitios que se desactivan son los $S_{AS \rightarrow GBL}$, y no los $S_{AS \rightarrow AP}$. El aumento de Y_{AP} con el tiempo de reacción a 195 °C, mientras X_{AS} se mantiene aproximadamente en el 100 % e Y_{GBL} disminuye, también fue explicado en el Cap. IV (Sección IV.3.2): los sitios $S_{AS \rightarrow GBL}$ son inicialmente más activos que los $S_{AS \rightarrow AP}$ y, en consecuencia, casi todo el AS es convertido a GBL por los mismos. A medida que se desactivan, hay más AS disponible en la fase gas, que puede adsorberse sobre los sitios $S_{AS \rightarrow AP}$ e hidrogenolizarse produciendo AP y CO.

A modo de resumen y para visualizar más claramente el efecto de la adición de Cu sobre la actividad hidrogenolítica y el rendimiento en GBL de los catalizadores, en la Fig. V.10 se muestra la variación de la conversión inicial y final de AS y el rendimiento inicial y final en GBL, para $T = 170$ °C, en función de la relación molar Cu/(Cu+Ni) (R_M). Se observa claramente que tanto para X_{AS} como para Y_{GBL} existe una relación Cu/(Cu+Ni) alrededor de 0,02 para la cual el efecto promotor es óptimo. El agregado de una mayor cantidad de Cu resulta en un efecto inhibitor, disminuyendo drásticamente la actividad hidrogenolítica de la fase metálica cuando $Cu/(Cu+Ni) \geq 0,05$.

V.4.3. Selectividad a GBL

En la Tabla V.9 se presentan las selectividades a GBL (S_{GBL}), iniciales y finales, para todos los catalizadores a 170 °C y a 195 °C. Para los cálculos de S_{GBL} se aplicó la definición dada en el Cap. IV (Ec. IV.2). En general, se observa que los valores de selectividad a GBL finales son menores que los iniciales. Esto está en acuerdo con lo expresado anteriormente sobre la

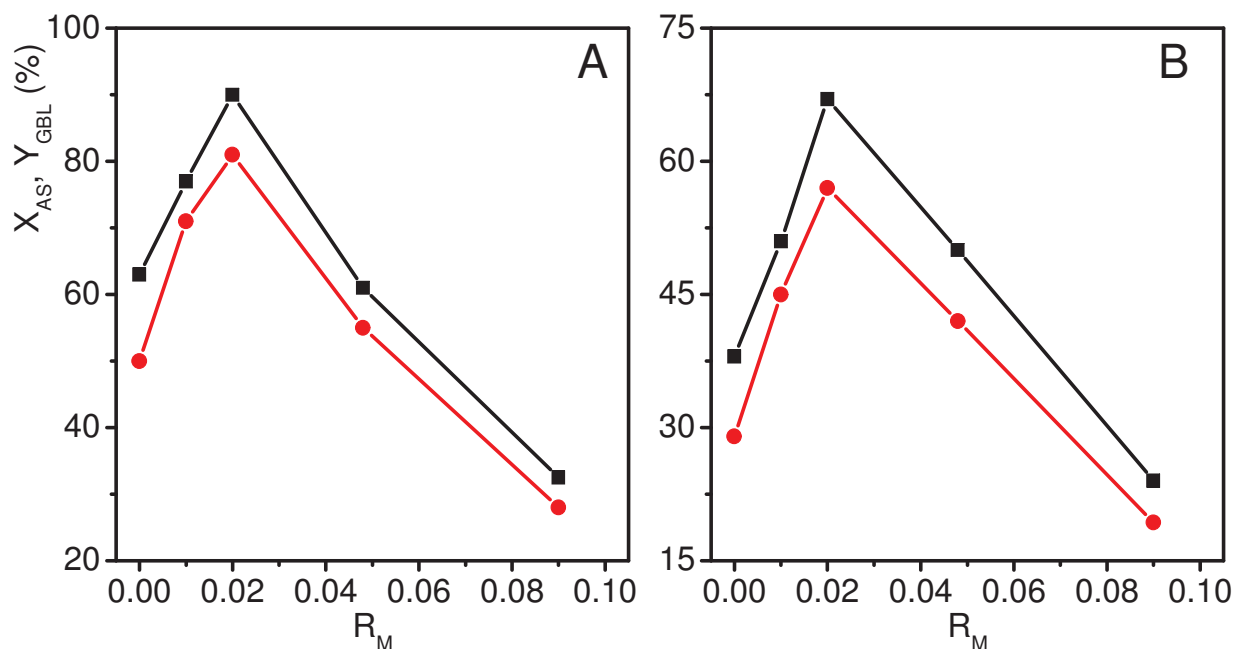


Figura V.10. Influencia de la relación molar Cu/(Cu+Ni) sobre la conversión de AS y el rendimiento en GBL iniciales (A) y finales (B) a $T = 170$ °C. ■ X_{AS} , ● Y_{GBL} . ($P = 1$ bar, $W/F_{MA}^0 = 12 \cdot g \cdot h \cdot mol^{-1}$).

desactivación preferencial de $S_{AS \rightarrow GBL}$ frente a $S_{AS \rightarrow AP}$.

Para analizar el efecto del contenido de Cu y de la temperatura de reacción sobre la selectividad a GBL, solamente se tendrán en cuenta los valores iniciales ($t = 20$ min) para no superponer el efecto de la desactivación. Puede observarse que S_{GBL} inicial a 170 °C sobre Ni/SA es del 80 % (Tabla V.9), mientras que para todos los catalizadores bimetálicos este valor es mayor; entre 87 % y 92 %. S_{GBL} final sigue una tendencia similar, en acuerdo con la desactivación de los sitios $S_{AS \rightarrow GBL}$ y no de $S_{AS \rightarrow AP}$. A 195 °C la tendencia se invierte, siendo S_{GBL} inicial del 97 % para Ni/SA y entre el 85 % y el 90 % para los catalizadores bimetálicos. La selectividad a GBL inicial tan alta para Ni/SA se explica, como fue comentado anteriormente, a partir de la mucho mayor actividad inicial de $S_{AS \rightarrow GBL}$ que de $S_{AS \rightarrow AP}$, que disminuye con el tiempo de reacción al desactivarse dichos sitios. Además se observa que, al aumentar T desde 170 °C hasta 195 °C, S_{GBL} inicial aumenta cuando se utiliza Ni/SA como catalizador, mientras que disminuye cuando se utilizan los catalizadores bimetálicos. La E_{act} de la hidrogenólisis $AS \rightarrow GBL$, entonces, sería mayor que la E_{act} de $AS \rightarrow AP$ sobre Ni/SA,

Tabla V.9. Selectividad a GBL inicial y final a 170 °C y 195 °C, y aumento en conversión de AS con el aumento de T, para todos los catalizadores que contienen Ni. ($W/F_{AM}^0 = 11,9 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$; $P = 1 \text{ atm}$).

Catalizador	$S_{GBL,i}^{170}$ (%) ^a	$S_{GBL,f}^{170}$ (%) ^a	$S_{GBL,i}^{195}$ (%) ^a	$S_{GBL,f}^{195}$ (%) ^a	$X_{AS,i}^{195} / X_{AS,i}^{170}$ ^b
Ni/SA	80	75	97	88	1,59
NiCu01	92	88	87	83	1,30
NiCu025	89	85	85	81	1,10
NiCu05	91	86	90	89	1,34
NiCu1	87	78	86	83	2,20

^a Selectividad a GBL a 170 y 195 °C, inicial ($t = 20 \text{ min}$) y final ($t = 185 \text{ min}$). $S_{GBL} = Y_{GBL}/X_{AS}$.

^b Cociente entre la conversión inicial de AS a 195 °C y a 170 °C.

mientras que el caso sería el contrario para los catalizadores bimetálicos, en acuerdo con la mayor S_{GBL} que presentan estos últimos a $T = 170 \text{ °C}$. Para ayudar en la interpretación de estos resultados, se incluye como última columna de la Tabla V.9 el cociente entre la conversión inicial de AS a 195 °C, y la conversión inicial de AS a 170 °C, para cada uno de los catalizadores. Esta columna da una medida de cuántas veces aumenta la actividad en hidrogenólisis de AS para cada catalizador, al aumentar T desde 170 °C a 195 °C.

Es notable cómo el aumento en $X_{AS,i}$ al aumentar T en 25 °C, presenta una tendencia en función del contenido de Cu, que está totalmente invertida respecto al efecto que el mismo tiene sobre X_{AS} e Y_{GBL} a 170 °C (Fig. V.10). El único catalizador bimetalico que presenta un aumento en $X_{AS,i}$ mayor que Ni/SA con el aumento de 25 °C en T, es NiCu1, que también fue la única muestra con menor X_{AS} que Ni/SA a 170 °C (Fig. V.7 y Tabla V.8). Es decir, a mayor efecto promotor, menor influencia de la temperatura de reacción sobre la actividad catalítica. Esto está en acuerdo con lo discutido en la Sección V.4.1: el efecto promotor de la adición de pequeñas cantidades de Cu a la fase metálica de Ni, está dado por una disminución de la E_{act} de la reacción de hidrogenólisis de AS a GBL.

La tendencia observada para S_{GBL} puede ser explicada entonces, considerando que el agregado de pequeñas cantidades de Cu modifica la estructura y propiedades electrónicas de la superficie metálica de Ni de tal manera que hace más efectiva la interacción de los sitios $S_{\text{AS} \rightarrow \text{GBL}}$ con la molécula de AS, disminuyendo E_{act} para su hidrogenólisis a GBL. También los sitios $S_{\text{AS} \rightarrow \text{AP}}$ son modificados, y la energía de activación de la reacción $\text{AS} \rightarrow \text{AP}$ se ve disminuida, pero en menor grado que E_{act} de la reacción $\text{AS} \rightarrow \text{GBL}$. Esto provoca que a 170 °C, los catalizadores bimetálicos posean una S_{GBL} mayor que Ni/SA. Al aumentar T a 195 °C, la actividad de $S_{\text{AS} \rightarrow \text{GBL}}$ aumenta más que la actividad de $S_{\text{AS} \rightarrow \text{AP}}$ para Ni/SA, aumentando de esta forma S_{GBL} , en acuerdo con la mayor E_{act} para la producción de GBL que para la producción de AP que presenta este catalizador. En cambio, para los catalizadores bimetálicos, la actividad de $S_{\text{AS} \rightarrow \text{GBL}}$ aumenta menos que la de $S_{\text{AS} \rightarrow \text{AP}}$, por lo que S_{GBL} disminuye. Esto se debe a la menor E_{act} de la hidrogenólisis $\text{AS} \rightarrow \text{GBL}$ que de $\text{AS} \rightarrow \text{AP}$, lograda modificando las propiedades superficiales de la fase metálica con el agregado de Cu.

V.5. Oxidación a temperatura programada

Con el objetivo de obtener información adicional respecto de las causas de la desactivación observada para todas las muestras, y sobre la modificación de la estabilidad con el contenido de Cu, se realizaron experimentos de OTP a las muestras utilizadas en reacción a 170 °C, según el procedimiento descrito en el Cap. II (Sección II.3.9). Los perfiles de OTP obtenidos se presentan en la Fig. V.11.

Todos los perfiles son similares y presentan un único pico, más o menos ancho, con máximos entre 340 °C y 360 °C. El perfil correspondiente a la muestra Ni/SA ya se presentó y analizó en el Cap. IV. Se propuso, en base a las temperaturas de quemado, que las especies carbonosas se encuentran depositadas preferencialmente sobre los sitios ácidos del soporte,

incluyendo los que se encuentran en la interface metal-soporte, en acuerdo con el mecanismo adicional de hidrogenólisis de AS a GBL planteado para esta muestra respecto a la soportada sobre SiO₂ (Cap. IV, Sección IV.4.2). Por lo tanto, se asume que la naturaleza y la ubicación de los residuos carbonosos depositados sobre las cuatro muestras bimetálicas Cu-Ni, son similares a las de los depositados sobre la muestra monometálica Ni/SA. La temperatura de quemado es similar incluso para la muestra Cu/SA, lo que refuerza la hipótesis de que los residuos carbonosos se encuentran depositados sobre los sitios ácidos, incluyendo los que se encuentran en la interfase metal-soporte, ya que previamente se determinó que los residuos depositados sobre la fase metálica de Cu se queman a una temperatura algo menor que los depositados sobre la fase metálica de Ni (ver Cap. IV, Sección IV.2.4).

En la Tabla V.10 se muestra la temperatura del máximo del pico en el perfil de OTP para cada muestra, el contenido total de residuos carbonosos obtenido por integración numérica del perfil correspondiente, y la actividad residual en reacción calculada como el cociente entre la

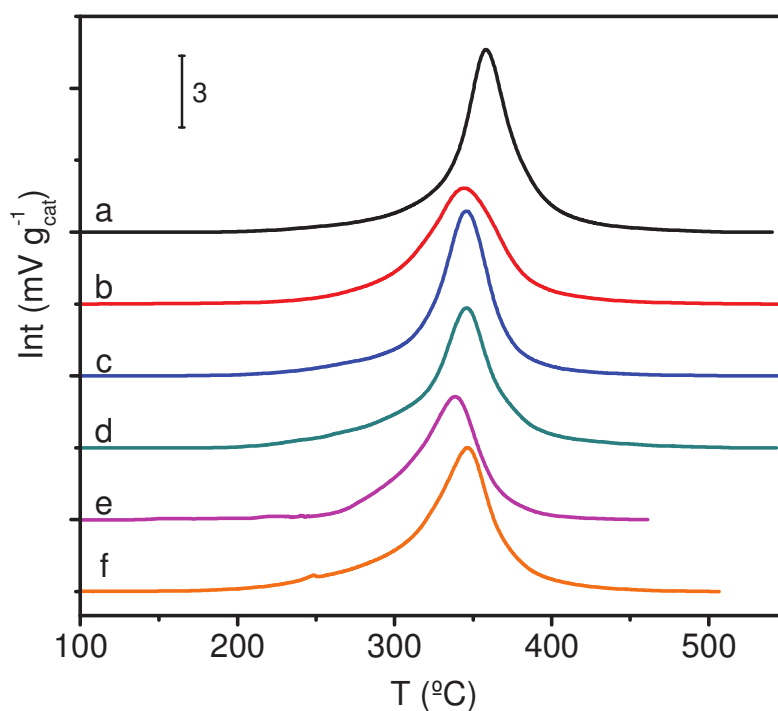


Figura V.11. Perfiles de OTP para las muestras evaluadas en reacción a $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ bar}$ y $W/F_{AM}^0 = 11,9\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$. (a) Ni/SA, (b) NiCu01, (c) NiCu025, (d) NiCu05, (e) NiCu1, (f) Cu/SA.

conversión de AS final ($t = 185$ min) e inicial ($t = 20$ min) a $T = 170$ °C. El contenido de residuos carbonosos para las muestras bimetálicas (C_T , Tabla V.10) está entre 3,2 % y 3,8 %, mientras que para ambas muestras monometálicas es de alrededor del 4,5 %. Por otro lado, la actividad residual (a_r , Tabla V.10) aumenta con el contenido de Cu en la fase metálica hasta NiCu05, tal como fuera adelantado en la Sección V.4.1, resultando en una actividad residual mayor para las muestras bimetálicas que para la monometálica de Ni. La influencia de la adición de metales como Co y Cu respecto del aumento en la estabilidad y la disminución en la formación de depósitos carbonosos en catalizadores basados en Ni ha sido reportada previamente [42]. El menor contenido en residuos carbonosos en las muestras bimetálicas que en la monometálica de Ni está en acuerdo con su mayor actividad residual, pero no llega a explicar la tendencia observada en la serie de muestras bimetálicas.

Como ya se discutió en el Cap. IV, estos resultados pueden explicarse considerando que el fenómeno de desactivación con actividad residual se debe a la deposición reversible de residuos carbonosos [38-40], es decir, existe una competencia entre la deposición de residuos

Tabla V.10. Temperatura del máximo en los perfiles de OTP, contenido de carbón total y actividad residual de las muestras evaluadas en reacción a 170 °C. ($W/F_{AM}^0 = 11,9$ g·h·mol⁻¹; $P = 1$ atm).

Muestra	T_{max}^a (°C)	C_T^b (%)	a_r^c (%)
Ni/SA	358	4,5	60,3
NiCu01	345	3,6	65,0
NiCu025	346	3,8	74,5
NiCu05	345	3,7	82,0
NiCu1	340	3,2	79,0
Cu/SA	345	4,4	~0

^a Temperatura de máxima velocidad de quemado de residuos carbonosos en el perfil de OTP.

^b Contenido total de residuos carbonosos (% en peso de muestra).

^c Actividad residual en reacción, calculada como el cociente entre X_{AS} a $t = 185$ min y a $t = 20$ min.

y su gasificación sobre los sitios hidrogenantes/hidrogenolíticos debido al exceso de H₂ presente. Los principales sitios responsables de la hidrogenólisis de AS para dar GBL cuando el soporte es SiO₂-Al₂O₃ serían, según fue planteado previamente, los sitios ácidos de Lewis lindantes con las nanopartículas metálicas ($S_{AS(+)} \rightarrow GBL$, ver Cap. IV, Fig. IV.14). Por lo tanto, la caída selectiva del rendimiento en GBL con el tiempo de reacción (ver Sección V.4.2) se debería al bloqueo de dichos sitios por deposición reversible de residuos carbonosos, lo que está en acuerdo con la temperatura de quemado de los mismos (Fig. V.11 y Tabla V.10). De todos modos, como se comentó al inicio de esta sección, se considera que los residuos carbonosos se depositan sobre todos los sitios ácidos presentes en las muestras, por lo que la mayor parte de los mismos no se encontrarían en contacto con las nanopartículas metálicas y, por lo tanto, no jugarían ningún rol en la desactivación de los sitios $S_{AS(+)} \rightarrow GBL$. En consecuencia, solamente una fracción del contenido total de residuos carbonosos detectados en las muestras utilizadas en reacción (C_T , Tabla V.10) se encontraría efectivamente en contacto con los sitios hidrogenolíticos, y serían eliminados más rápidamente sobre las muestras bimetálicas que sobre las monometálicas. Esto explica que la actividad residual sea significativamente mayor en las muestras bimetálicas que en la monometálica de Ni (un 35 % mayor para NiCu05 que para Ni/SA) pero el contenido de residuos carbonosos solamente sea, en promedio, un 0,9 % menor. Adicionalmente, no se debe perder de vista que la actividad intrínseca de los sitios $S_{AS(+)} \rightarrow GBL$ se ve significativamente modificada al variar la proporción Cu/(Cu+Ni), lo que podría contribuir a la mayor actividad residual de los catalizadores bimetálicos respecto a Ni/SA, y explicaría que los catalizadores bimetálicos posean actividades residuales diferentes entre sí pero C_T similar (Tabla V.10). Además del aumento de la velocidad de regeneración de los sitios $S_{AS(+)} \rightarrow GBL$ por gasificación de los residuos carbonosos, y de su actividad intrínseca, la adición de Cu a la fase metálica de Ni conduce a una reducción del tiempo para alcanzar la conversión de estado estacionario (t_{EE} , Tabla V.8).

La hipótesis de que los residuos carbonosos se encuentran depositados principalmente sobre los sitios ácidos, tanto sobre la superficie del soporte como en la interface metal-soporte, y no sobre la superficie de las partículas metálicas, explica el hecho de que la temperatura de quemado y la cantidad de residuos carbonosos para Cu/SA sea similar que para Ni/SA (Tabla V.10). Por lo tanto, la deposición de residuos carbonosos estaría determinada por la acidez del soporte; y la naturaleza de la fase metálica (mono o bimetalica) influiría principalmente en la velocidad de gasificación por hidrogenación/hidrogenólisis de la fracción de dichos residuos que se encuentre en la interface de las partículas metálicas con el soporte.

V.6. Conclusiones

Se prepararon por el método de (co)precipitación-deposición a pH constante, catalizadores de Cu, de Ni y bimetalicos Cu-Ni sobre SiO₂-Al₂O₃. Los precursores hidratados de todas las muestras presentaron fases tipo hidroxisilicatos de Cu²⁺ y/o Ni²⁺, con una alta interacción con el soporte y altamente dispersas. La fase hidroxisilicato que contiene Ni fue térmicamente muy estable y prácticamente no se descompuso por calcinación en aire, mientras que el hidroxisilicato de Cu formado en la superficie de la muestra monometalica Cu/SA se descompuso dando una fase de CuO altamente dispersa. Por reducción en H₂ de los precursores calcinados de las muestras monometalicas, se obtuvieron fases metálicas de Ni o Cu constituidas principalmente por nanopartículas. En cambio, la reducción en H₂ del hidroxisilicato mixto de Cu²⁺ y Ni²⁺ presente en los precursores bimetalicos, produjo la formación de una fase bimetalica tipo aleación Cu-Ni, altamente dispersa y enriquecida superficialmente en Cu, que posee una estructura y propiedades electrónicas superficiales diferentes a las de ambos metales por separado, dependientes de la proporción relativa entre

Cu y Ni. La interacción íntima que se logra entre Cu y Ni se ve favorecida por el método utilizado para preparar los precursores.

A pesar de la casi nula actividad del catalizador monometálico de Cu en la hidrogenación-hidrogenólisis de anhídrido maleico en fase gas, la adición de este metal en muy pequeñas cantidades a la formulación del catalizador Ni/SiO₂-Al₂O₃, resulta en un aumento importante de la actividad en hidrogenólisis selectiva de anhídrido succínico a γ -butirolactona. La relación molar óptima desde el punto de vista de la actividad hidrogenolítica se encuentra alrededor de $Cu/(Cu+Ni) = 0,02$. Para relaciones molares $Cu/(Cu+Ni) \geq 0,05$, la adición de Cu resulta en un efecto inhibitor de la actividad del Ni en la reacción de interés.

Además del aumento en actividad hidrogenolítica, la adición de Cu como promotor promueve la eliminación, por hidrogenación/hidrogenólisis durante la reacción, de los residuos carbonosos depositados en la interfase metal-soporte, resultando en una menor acumulación de los mismos y en una mayor actividad residual del catalizador.

V.7. Bibliografía

- [1] V. Nichele, M. Signoretto, F. Pinna, E. Ghedini, M. Compagnoni, I. Rossetti, G. Cruciani, A. Di Michele, *Bimetallic Ni-Cu Catalysts for the low-temperature ethanol steam reforming: Importance of metal-support interactions*, Catal. Lett. 145 (2015) 549-558.
- [2] J.-H. Lee, E.-G. Lee, O.-S. Joo, K.-D. Jung, *Stabilization of Ni/Al₂O₃ catalyst by Cu addition for CO₂ reforming of methane*, Appl. Catal. A 269 (2004) 1-6.
- [3] Y. Liu, D. Liu, *Study of bimetallic Cu-Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide hydrogenation*, Int. J. Hydrogen Energy 24 (1999) 351-354.
- [4] B. M. Reddy, G. M. Kumar, I. Ganesh, A. Khan, *Vapour phase hydrogenation of cinnamaldehyde over silica supported transition metal-based bimetallic catalysts*, J. Molec. Catal. A 247 (2006) 80-87.
- [5] L. Qihai, L. Zili, Z. Xinhua, L. Cuijin, D. Jiao, *Hydrogen production by steam reforming of ethanol over copper doped Ni/CeO₂ catalysts*, J. Rare Earths 29 (2011) 872-877.
- [6] C. I. Meyer, M. E. Bertone, A. J. Marchi, T. F. Garetto, *Hidrogenación de anhídrido maleico en fase gas sobre catalizadores soportados de Cu y Ni: influencia del soporte y del método de preparación*, XXII Congreso Iberoamericano de Catálisis, Chile (2010).
- [7] M. Kosmulski, *Chemical Properties of Material Surfaces*, Marcel Dekker, 2001.
- [8] R. K. Iler, *Effect of adsorbed alumina on the solubility of amorphous silica in water*, J. Colloid. Interf. Sci. 43 (1973) 399-408.
- [9] J. E. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th Ed., McGraw-Hill, 1999.
- [10] A. Gil, A. Díaz, L. M. Gandía, M. Montes, *Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts*, Appl. Catal. A 109 (1994) 167-179.
- [11] A. J. Majewski, J. Wood, W. Bujalski, *Nickel-silica core@shell catalyst for methane reforming*, Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 14531-14541.

- [12] M. Montes, Ch. Penneman de Bosscheyde, B. K. Hodnett, F. Delannay, P. Grange, B. Delmon, *Influence of metal-support interactions on the dispersion, distribution, reducibility and catalytic activity of Ni/SiO₂ catalysts*, Appl. Catal. 12 (1984) 309-330.
- [13] C. Suryanarayana, M. Grant Norton, *X-ray diffraction: A practical approach*, Springer Science+business media, N.Y. (1998).
- [14] C. J. G. Van der Grift, A. Mulder, J. W. Geus, *Characterization of Silica-supported Copper catalysts by means of temperature-programmed reduction*, Appl. Catal. 60 (1990) 181-192.
- [15] M. Nieva, M. Villaverde, A. Monzón, T. Garetto, A. Marchi, *Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts*, Chem. Eng. J. 235 (2014) 158–166.
- [16] N. Bertero, A. Trasarti, C. Apesteguia and A. Marchi, *Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO₂: a comprehensive study of the phenomenon*, Appl. Catal. A 394 (2011) 228–238.
- [17] A. J. Marchi, J. L. Fierro, J. Santamaría and A. Monzón, *Dehydrogenation of isopropyl alcohol on a Cu/SiO₂ catalyst: a study of the activity evolution and reactivation of the catalyst*, Appl. Catal. A 142 (1996) 375–386.
- [18] W. F. Smith, J. Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales (4^{ta} ed.)*, McGraw-Hill, 2006.
- [19] C. J. G. Van der Grift, A. F. H. Wielers, A. Mulder, J. W. Geus, *The reduction behaviour of silica-supported copper catalysts prepared by deposition-precipitation*, Termoch. Acta 171 (1990) 95-113.
- [20] D. A. Shirley, *High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence band of gold*, Phys. Rev. B 5 (1972) 4709-4714.
- [21] C. Plana, S. Amenise, A. Monzón, E. García-Bordejé, *Ni on alumina-coated cordierite monoliths for in situ generation of CO-free H₂ from ammonia*, J. Catal. 275 (2010) 228-235.
- [22] M. V. Bykova, D. Yu. Ermakov, V. V. Kaichev, O. A. Bulavchenko, A. A. Saraev, M. Yu. Lebedev, V. A. Yakovlev, *Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study*, Appl. Catal. B 113-114 (2012) 296-307.

- [23] A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom, C. J. Powell, *NIST Standard reference database 20*, version 4.1 (Web version, <http://srdata.nist.gov/xps>) 2012.
- [24] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, *Highly dispersed silica-supported copper nanoparticles prepared by precipitation-gel method: A simple but efficient and stable catalyst for glycerol hydrogenolysis*, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5090-5099.
- [25] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. St. C. Smart, *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn*, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 887-898.
- [26] J. P. Espinós, J. Morales, A. Barranco, A. Caballero, J. P. Holgado, A. R. González-Elipe, *Interface effects for Cu, CuO, and Cu₂O deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS determination of the valence state of Copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ catalysts*, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 6921-6929.
- [27] A. Y. Vasil'kov, S. A. Nikolaev, V. V. Smirnov, A. V. Naumkin, I. O. Volkov, V. L. Podshibikhin, *An XPS study of the synergetic effect of gold and nickel supported on SiO₂ in the catalytic isomerization of allylbenzene*, *Mendeleev Commun.* 17 (2007) 268-270.
- [28] P. Castaño, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, J. M. Arandes, J. Bilbao, *Enhancement of pyrolysis gasoline hydrogenation over Pd-promoted Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts*, *Fuel* 86 (2007) 2262-2274.
- [29] C. D. Wagner, *Auger lines in X-ray photoelectron spectrometry*, *Anal. Chem.* 44 (1972) 967-973.
- [30] S. W. Gaarenstroom, N. Winograd, *Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides*, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 3500.
- [31] C. D. Wagner, J. A. Taylor, *Contributions to screening in the solid state by electron systems of remote atoms: effects to photoelectrons and Auger transitions*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 28 (1982) 211-217.
- [32] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. St. C. Smart, *The role of the Auger parameter in XPS studies of nickel metal, halides and oxides*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 2434-3442.

- [33] J. G. Chen, C. A. Menning, M. B. Zellner, *Monolayer bimetallic surfaces: Experimental and theoretical studies of trends in electronic and chemical properties*, Surf. Sci. Reports 63 (2008) 465-486.
- [34] A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, B. Hammer, T. Bligaard, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *The electronic structure effect in heterogeneous catalysis*, Catal. Lett. 100 (2005) 111-114.
- [35] C. I. Meyer, S.A. Regenhardt, A. J. Marchi, T. F. Garetto, *Gas phase hydrogenation of maleic anhydride at low pressure over silica-supported cobalt and nickel catalysts*, Appl. Catal. A 417 (2012) 59-65.
- [36] C. I. Meyer, *Síntesis de γ butirolactona por hidrogenación selectiva de anhídrido maleico mediante catalizadores metálicos soportados*, Tesis Doctoral, UNL, Santa Fe, 2009.
- [37] M. E. Bertone, S. A. Regenhardt, C. I. Meyer, V. Sebastian, T. F. Garetto, A. J. Marchi, *Highly selective Cu-modified Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for the conversion of maleic anhydride to γ butyrolactone in gas phase*, Top. Catal. 59 (2016) 159-167.
- [38] A. Monzón, E. Romeo, A. Borgna, *Relationship between the kinetic parameters of different catalyst deactivation models*, Chem. Eng. J. 94 (2003) 19-28.
- [39] T. F. Garetto, C. I. Vignatti, A. Borgna, A. Monzón, *Deactivation and regeneration of Pt/Al₂O₃ catalysts during hydrodechlorination of carbon tetrachloride*, Appl. Catal. B 87 (2009) 211-219.
- [40] C. I. Meyer, A. J. Marchi, A. Monzon, T. F. Garetto, *Deactivation and regeneration of Cu/SiO₂ catalyst in the hydrogenation of maleic anhydride. Kinetic modeling*, Appl. Catal. A: General 367 (2009) 122-129.
- [41] S. A. Regenhardt, C. I. Meyer, T. F. Garetto, A. J. Marchi, *Selective gas phase hydrogenation of maleic anhydride over Ni-supported catalysts: Effect of support on the catalytic performance*, Appl. Catal. A 449 (2012) 81-87.
- [42] J. Remón, J. A. Medrano, F. Bimbela, L. García, J. Arauzo, *Ni/Al-Mg-O solids modified with Co or Cu for the catalytic steam reforming of bio-oil*, Appl. Catal. B 132-133 (2013) 433-444.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES FINALES

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES FINALES

Contenidos

VI.1. Introducción	VI-3
VI.2. Catalizadores monometálicos	VI-4
VI.2.1. Propiedades fisicoquímicas de los sólidos obtenidos	VI-4
VI.2.2. Desempeño catalítico	VI-5
VI.3. Catalizadores bimetálicos.....	VI-7
VI.4. Tareas a futuro.....	VI-9

VI.1. Introducción

El objetivo de la presente tesis fue desarrollar nuevos catalizadores sólidos eco-compatibles, basados en metales no-nobles, que permitan obtener selectivamente γ -butirolactona (GBL) por hidrogenación-hidrogenólisis de anhídrido maleico (AM) en fase gas.

En primer lugar, se demostró la factibilidad de obtener catalizadores metálicos soportados, con las características fisicoquímicas y catalíticas deseadas, aplicando los principios de la precipitación-deposición, pero llevando a cabo el procedimiento a pH controlado y constante. No existen antecedentes bibliográficos sobre el uso de este método, que a pesar de no estar bien considerado en la literatura especializada, presenta una serie de ventajas frente a la “clásica” *precipitación-deposición homogénea*, como el mejor control de las variables de preparación críticas (pH, tiempo y temperatura) para lograr las características deseadas del sólido catalítico final, así como un escalado más simple y directo para obtener un catalizador de uso industrial.

Gracias a la aplicación de estos principios, se lograron controlar propiedades de los catalizadores que resultan altamente sensibles para la reacción de interés, como ser el tamaño de las partículas metálicas y su distribución, la interacción de las mismas con el soporte, y la interacción entre distintos elementos metálicos presentes. Esto permitió obtener catalizadores con una mayor actividad y selectividad en la hidrogenación/hidrogenólisis de anhídrido maleico a γ -butirolactona que los desarrollados hasta el momento, a menores temperaturas.

VI.2. Catalizadores monometálicos

VI.2.1. Propiedades fisicoquímicas de los sólidos obtenidos

Se prepararon cuatro muestras monometálicas por el método de precipitación-deposición (PD) a pH constante: Cu, Co y Ni sobre SiO₂ (S), y Ni sobre SiO₂-Al₂O₃ (SA). Los iones metálicos inicialmente presentes en solución fueron depositados exclusivamente en la superficie del soporte, produciendo compuestos de interacción con el mismo que pudieron identificarse como hidroxisilicatos de Cu, Co y Ni según el caso, y particularmente como filosilicatos 1:1 en el caso del Ni. La estabilidad de estos compuestos siguió la tendencia Cu/S < Ni/SA < Ni/S < Co/S, por lo que la calcinación en aire de las muestras produjo la descomposición total del hidroxisilicato de Cu a CuO altamente disperso, pero no de los hidroxisilicatos de Ni ni de Co. Además, se detectó la formación de hidróxidos y/o hidroxicarbonatos de los iones metálicos correspondientes, según la tendencia Cu/S > Ni/SA > Ni/S > Co/S, en acuerdo con la estabilidad de los hidroxisilicatos formados. La reducción en corriente de H₂ de los iones metálicos presentes en las muestras calcinadas, resultó en la formación de una fase metálica compuesta por nanopartículas homogéneamente distribuidas sobre el soporte, sin aglomeración de cristalitos. La formación de este tipo de fase metálica se logra gracias a la presencia de los compuestos de alta interacción con el soporte formados en los precursores hidratados. Las muestras preparadas por precipitación-deposición exponen una superficie metálica al menos un orden de magnitud mayor que muestras análogas preparadas por impregnación a humedad incipiente, cuyos precursores calcinados consisten principalmente de una fase de óxido del metal con baja interacción con el soporte.

Las muestras Ni/S y Ni/SA reducidas poseen una fase de Ni metálico formada por nanopartículas de tamaños muy similares. A pesar de esto, Ni/SA presentó una capacidad

específica de quimisorción de H_2 mucho menor que Ni/S, pero una capacidad de descomposición de NH_3 mucho mayor. Estas diferencias se atribuyeron a las interacciones metal-soporte y la existencia de sitios ácidos superficiales, aportados por el soporte, en íntimo contacto con las nanopartículas metálicas en Ni/SA. Esto permitió determinar que las nanopartículas metálicas de Ni presentan una superficie diferente en ambas muestras, y que sobre Ni/SA existe un tipo de sitio dual compuesto por sitios ácidos de Lewis adyacentes a las nanopartículas de Ni metálico, con una alta actividad para la descomposición de NH_3 .

Teniendo en cuenta los resultados de caracterización, fue posible proponer un mecanismo para la precipitación-deposición a pH constante para Ni/S y Ni/SA, que puede hacerse extensivo a Cu/S y Co/S. A partir del mecanismo propuesto, se obtuvo un modelo para la posible estructura del sólido superficial formado en este proceso. Además, se demostró que el método de precipitación-deposición a pH constante desarrollado y utilizado en la presente tesis, permite obtener sólidos semejantes a los obtenidos por el método clásico de precipitación-deposición homogénea, pero con la posibilidad de un mejor control de las variables críticas de la precipitación, como ser pH, temperatura y tiempo, tal como fue adelantado en la sección previa.

VI.2.2. Desempeño catalítico

El catalizador Cu/S presentó una actividad en hidrogenación de AM escasa, y una actividad en hidrogenólisis de anhídrido succínico (AS) prácticamente nula, a pesar de su alta área de Cu metálico expuesta. Además se desactivó rápidamente sin mostrar una actividad residual significativa, probablemente debido a la adsorción fuerte e irreversible del reactivo y/o productos en las condiciones de reacción empleadas en esta tesis. En el caso de Co/S, la actividad hidrogenante fue más elevada y la actividad en hidrogenólisis de AS fue muy alta, obteniéndose principalmente ácido propiónico como producto, y observándose una

desactivación inicial de los sitios hidrogenantes y de los hidrogenolíticos. El catalizador Ni/S fue el más activo, selectivo y estable de los tres catalizadores soportados sobre SiO₂, logrando un rendimiento máximo en GBL del 42 % a 220 °C. No se observó desactivación de los sitios hidrogenantes, pero sí se desactivaron los sitios hidrogenolíticos en menor medida que para Co/S, hasta llegar a un nivel de actividad constante. La desactivación con actividad residual en Co/S y en Ni/S se debe a la deposición reversible de especies carbonosas durante la reacción, cuya gasificación parcial en reacción es posible gracias al exceso de H₂ alimentado al reactor.

Posteriormente se evaluó el catalizador Ni/SA, y se comparó su desempeño con Ni/S, para verificar la influencia del soporte, y con la información disponible para los monometálicos Ni/SiO₂ y Ni/SiO₂-Al₂O₃ preparados por impregnación a humedad incipiente. Los catalizadores de Ni preparados por PD son más activos en la hidrogenación/hidrogenólisis selectiva de AM a GBL en fase gas que los preparados por impregnación, debido a que presentan una fase metálica altamente dispersa, constituida por nanopartículas de tamaño uniforme, interaccionando fuertemente con el soporte y que exponen una superficie metálica mucho mayor que las partículas grandes y heterogéneamente distribuidas en tamaños de los catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente.

A su vez, Ni/SA fue más activo y selectivo que Ni/S, y más activo que Ni/SiO₂-Al₂O₃ preparado por impregnación. Al utilizar SiO₂-Al₂O₃ como soporte, se obtiene por precipitación-deposición una fase filosilicato de Ni con menor estabilidad que al utilizar SiO₂, lo que genera, por reducción en H₂, partículas metálicas superficialmente diferentes, con menor capacidad para la hidrogenólisis de AS a ácido propiónico (AP). A su vez, se genera un nuevo tipo de sitio hidrogenolítico de naturaleza dual metal-ácido, formado por sitios ácidos de Lewis vecinos a las nanopartículas de Ni metálico, que poseen una alta actividad en la hidrogenólisis selectiva de AS a GBL, mediante un mecanismo concertado hidrogenación-

deshidratación-hidrogenación. Tanto la estructura de la superficie de Ni metálico como la presencia de los sitios duales metal-ácido, contribuyen a la mayor actividad y selectividad a GBL de Ni/SA respecto de Ni/S. A su vez, la alta dispersión lograda para la fase metálica causa que Ni/SiO₂-Al₂O₃ preparado por PD sea más activo que Ni/SiO₂-Al₂O₃ preparado por impregnación, y por lo tanto produzca un mayor rendimiento en GBL.

La especies carbonosas depositadas sobre los sitios duales metal-ácido son más estables y se hidrogenan con menor velocidad que las depositadas sobre la superficie metálica de Ni, ocasionando que Ni/SA se desactive en mayor medida que Ni/S, con una caída del 40 % de su actividad inicial antes de alcanzar el nivel de actividad residual a 170 °C. De todos modos, el efecto sinérgico del método de preparación y del soporte utilizados produjeron el rendimiento y la selectividad a GBL en estado estacionario más altos obtenidos entre los catalizadores monometálicos: 81 % y 88 % respectivamente, a 195 °C

Por lo tanto, se considera logrado uno de los objetivos de la presente tesis: mejorar el rendimiento catalítico del Ni en la hidrogenación-hidrogenólisis de AM a GBL respecto de los catalizadores desarrollados hasta el momento.

VI.3. Catalizadores bimetálicos

Se exploró la posibilidad de mejorar el desempeño catalítico de Ni/SA, especialmente en lo que respecta a su selectividad a GBL y su estabilidad en reacción. Para esto se prepararon por el método de coprecipitación-deposición sobre SiO₂-Al₂O₃ catalizadores bimetálicos Cu-Ni, con carga metálica total constante. En base a resultados obtenidos en trabajos previos, se decidió utilizar bajas relaciones Cu/(Cu+Ni), con el objetivo de que el Cu actúe como promotor del desempeño catalítico de la fase metálica de Ni. Además, estos catalizadores se compararon con los correspondientes monometálicos de Cu y Ni.

En el caso de la muestra Cu/SA, fue necesario llevar a cabo la precipitación-deposición a $\text{pH} = 9,2 \pm 0,2$ para lograr la formación de un hidroxisilicato de Cu, anclado a la superficie del soporte y altamente disperso. Al igual que en el caso de Cu/S, el hidroxisilicato formado se descompone a CuO por calcinación en aire. La reducción del precursor calcinado produce la formación de una fase de Cu metálico con una dispersión similar a la de las muestras que contienen Ni, pero una capacidad de quimisorción de H_2 prácticamente despreciable. Prácticamente no se observó actividad catalítica de esta muestra en la hidrogenación-hidrogenólisis de AM en las condiciones empleadas en esta tesis.

En todos los precursores bimetálicos se logró la formación de un hidroxisilicato mixto de Cu^{2+} y Ni^{2+} a $\text{pH} = 7,2 \pm 0,2$, con una estabilidad similar a la del precursor Ni/SA. Esta fase hidroxisilicato no se descompuso por calcinación en aire a $500\text{ }^\circ\text{C}$, y permitió la generación de una fase bimetálica tipo aleación de Cu y Ni por reducción en H_2 a baja temperatura ($500\text{ }^\circ\text{C}$). La fase bimetálica formada está constituida por nanopartículas metálicas de tamaño similar a las presentes en Ni/SA, enriquecidas superficialmente en Cu, y presenta una configuración y propiedades electrónicas superficiales diferentes a las de ambos metales por separado. Además, dichas propiedades son dependientes de la relación atómica $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ni})$ utilizada. Como consecuencia, la capacidad de quimisorción de H_2 de la fase metálica disminuye con el aumento en el contenido de Cu. La alta interacción entre Cu y Ni en la fase bimetálica, se ve favorecida por el método utilizado para preparar los precursores.

Como consecuencia de las propiedades particulares de la fase bimetálica enriquecida superficialmente en Cu, la adición de este metal en muy pequeñas cantidades a la formulación del catalizador Ni/SA resulta en un aumento de la actividad en hidrogenólisis selectiva de AS a GBL. Además, la fase bimetálica Cu-Ni es más efectiva para la remoción por hidrogenación/hidrogenólisis *in situ* de los residuos carbonosos depositados sobre los sitios duales metal-ácido, que ocasionan la disminución del rendimiento en GBL. En consecuencia,

poseen una actividad residual mayor que el catalizador monometálico Ni/SA. La relación molar óptima desde el punto de vista de la actividad hidrogenolítica se encuentra alrededor de $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ni}) = 0,02$, con el que se obtuvo un rendimiento final en GBL del 60 %, a sólo 170 °C. Para relaciones molares $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ni}) \geq 0,05$, la adición de Cu resulta en un efecto inhibitorio para la reacción de interés.

Por lo tanto, puede afirmarse que el agregado de Cu en muy pequeñas cantidades a la fase metálica de Ni, por coprecipitación-deposición de ambos metales sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, permitió cumplir otro de los objetivos planteados previamente: aumentar la actividad hidrogenolítica y la estabilidad en reacción de la muestra Ni/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

VI.4. Tareas a futuro

El trabajo desarrollado en la presente tesis podría complementarse y ampliarse mediante las siguientes actividades:

1. Estudio de la influencia de la temperatura y el pH de la preparación sobre las características fisicoquímicas de las muestras obtenidas por precipitación-deposición de Ni sobre SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, y posterior evaluación catalítica de las mismas. En particular, se prevé que estas variables podrían impactar de forma importante sobre el tipo de hidroxisilicato obtenido en la precipitación-deposición y sobre su estabilidad, lo que permitiría modular las propiedades de la fase nanometálica final.
2. Estudio por reducción a temperatura programada de la fase hidroxisilicato de Ni y mixto de Cu-Ni en los precursores hidratados, para verificar si dicha fase es más fácilmente reducible que la obtenida luego de la calcinación.
3. Evaluación en reacción de los catalizadores obtenidos por reducción directa de los precursores hidratados.

4. Estudio de la influencia de la carga de Ni en las características fisicoquímicas y el desempeño catalítico de los catalizadores monometálicos de Ni preparados por precipitación-deposición, por ejemplo variando la carga metálica entre el 5 % y el 30 %.
5. Preparación por precipitación-deposición, caracterización y evaluación de catalizadores de Ni sobre otros soportes mesoporosos de diferente densidad y fuerza de sitios ácidos, como SiO₂-Al₂O₃ de distinta relación Si/Al o algún tipo de zeolita, por ejemplo mordenitas desaluminizadas.
6. Estudio de la posibilidad de conformar *pellets* catalíticos con los precursores calcinados obtenidos por precipitación-deposición, para su uso en reactores de lecho fijo en fase gas a mayor escala. Estudio de la influencia de factores como la presión de conformado y agregado de aditivos sobre las características fisicoquímicas y catalíticas de las muestras *pelletizadas*.
7. Modelado cinético de la reacción sobre Ni/SA y los catalizadores bimetálicos más activos y estables obtenidos.
8. Simulación del reactor y optimización de las condiciones de reacción: temperatura, tiempo de contacto, relación H₂/AM, entre otras.
9. Estudio de estabilidad en reacción para el catalizador monometálico y el bimetálico más activos y selectivos en la hidrogenación/hidrogenólisis de AM en fase gas, en las condiciones óptimas determinadas por modelado cinético y simulación.