



Revista de la Sociedad Química del Perú

ISSN: 1810-634X

[sqperu@gmail.com](mailto:sqperu@gmail.com)

Sociedad Química del Perú  
Perú

Hurtado Cotillo, Mario; Picasso, Gino; Sun-Kou, Rosario  
CATALIZADORES BASADOS EN  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  PARA LA DESHIDROGENACIÓN  
OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO  
Revista de la Sociedad Química del Perú, vol. 83, núm. 1, enero-marzo, 2017, pp. 91-105  
Sociedad Química del Perú  
Lima, Perú

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=371951877009>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en [redalyc.org](http://redalyc.org)

[redalyc.org](http://redalyc.org)

Sistema de Información Científica  
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal  
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

## CATALIZADORES BASADOS EN $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO

Mario Hurtado Cotillo<sup>a</sup>, Gino Picasso<sup>a\*</sup>, Rosario Sun-Kou<sup>b</sup>

### RESUMEN

Se prepararon catalizadores basados en óxidos mixtos de  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  ( $x=0,5$  a  $0,9$ ) por coprecipitación para la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano y se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), sorción de  $\text{N}_2$  (método BET), reducción a temperatura programada (TPR) y espectroscopia láser Raman (LRS). La reacción deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano se realizó en un reactor de lecho fijo para una relación constante W/F de  $0,48 \text{ g.s/mL}$ . La sustitución parcial del  $\text{Ni}^{+2}$  por  $\text{Fe}^{+3}$  en la red produjo la formación de espinelas, como se observó por el análisis XRD y que condujo a un aumento apreciable de la superficie específica, menor tamaño de poro y de la cristalita, respecto a las muestras simples ( $\text{NiO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). La selectividad a etileno mejoró sustancialmente en el rango de temperaturas de  $250$  a  $400^\circ\text{C}$ , considerando que etileno y  $\text{CO}_2$  fueron los productos finales. La máxima selectividad a etileno fue de  $84\%$  que se obtuvo con la muestra  $\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$  a  $300^\circ\text{C}$  como consecuencia de una acción conjunta de la mayor superficie respecto a la correspondiente a los óxidos simples, la tendencia de disminuir su temperatura de reducción al aumentar la composición de Ni en las muestras mixtas y la presencia de especies espinelas en las estructuras cristalinas, cuya detección fue confirmada por los espectros Raman.

**Palabras clave:** Catalizadores  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ , ODH del etano, selectividad a etileno.

## CATALYSTS BASED ON $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ FOR THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ETHANE TO ETHYLENE

### ABSTRACT

Catalysts based on mixed oxide of type  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  ( $x=0,5$  a  $0,9$ ) were prepared by coprecipitation for oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane and were characterized by X-ray diffraction (XRD), sorption of  $\text{N}_2$  (BET's method), temperature programmed reduction (TPR) and laser Raman spectroscopy (LRS). The ODH of ethane has been performed in a fixed bed reactor for a constant W/F ratio of  $0.48 \text{ g.s/mL}$ . The substitution of introduction of  $\text{Ni}^{+2}$  by  $\text{Fe}^{+3}$  into NiO framework allowed the formation of spinels detected by XRD

<sup>a</sup> Laboratorio de Investigación de Físicoquímica (LABINFIS-UNI), Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú, \*gpicasso@uni.edu.pe

<sup>b</sup> Departamento de Ciencias - Sección Química. Pontificia Universidad Católica del Perú. Avenida Universitaria 1801 - Lima 32.

analysis, dealing to a substantial increasing of specific surface, lesser pore and cristallite size compared with the values corresponding to simples samples ( $\text{NiO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). The selectivity improved drastically at temperatures ranging from 250 to 400°C, taking into count that  $\text{CO}_2$  and ethylene were the final products. The maximum selectivity to ethylene was 84% which was obtained with samples  $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$  at 300 °C as a consequence of multifactor contribution of higher surface area in relation to simple samples, major tendency to decrease the reduction temperature with the enrichment of Ni in the mixed composition and the presence of spinel species in crystal structures which were detected by Raman spectra.

**Key words:** Catalysts  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ , ODH of ethane, selectivity to ethylene.

## INTRODUCCIÓN

El gas de Camisea es una de las reservas de gas natural más importantes de Latinoamérica desde su comercialización en el año 2004. Esta reserva de gas natural tiene el 10% de etano, además el volumen de la reserva del gas natural es aproximadamente de 4,20 trillones de pies cúbicos<sup>1</sup>. Por otro lado, el etileno es una fuente importante de materia prima para la industria petroquímica<sup>2</sup>, y de otros numerosos procesos químicos y productos de alto valor económico, a esto se suma que tiene un mayor precio relativo respecto al etano. Entre los productos que se obtienen a partir del etileno podemos mencionar a los polímeros sintéticos, estireno, óxido de etileno, monómeros de acetato de cloruro de vinil y acetato de vinil, dicloroetano, etilbenceno, acetaldehído, etano y otros productos<sup>3</sup>.

A diferencia del craqueo del etano que presenta una serie de desventajas por limitaciones termodinámicas y formación de coque<sup>3-4</sup>, la reacción de deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano, es una buena alternativa para la producción de etileno, sobre todo a partir del gas de Camisea<sup>1</sup>.

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

En este trabajo se muestran los primeros resultados, obtenidos por nuestro grupo, en la reacción ODH del etano utilizando catalizadores basados en óxidos de  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  ( $x=0,5$  a 0,9), preparados por el método de coprecipitación y usando un reactor de lecho fijo. La actividad y selectividad a etileno se evaluó en el rango de temperaturas de 250 hasta 400°C

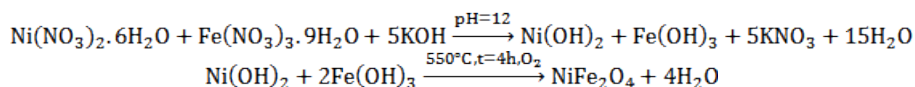
con una relación constante de peso-flujo  $W/F = 0,48\text{g.s/mL}$ , con el objetivo de explorar los mecanismos de activación de los catalizadores en diferentes condiciones<sup>7</sup>. Además, se estudió la selectividad a etileno como una función de la conversión para una relación variable  $W/F$  de 0,12 a 1,2 g.s/mL a una temperatura constante de 350°C, con el objetivo de encontrar la máxima relación conversión-selectividad para cada catalizador.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos de $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$

Los materiales de partida fueron nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99% EMSURE MERCK), nitrato de hierro nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99% EMSURE MERCK) e hidróxido de potasio puro (MERCK), usando como solvente el agua desionizada (MiliQ).

Se prepararon soluciones de nitrato de níquel y nitrato de hierro con diferentes relaciones molares de  $x=\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$  (tabla 1), con un volumen total de 100 mL. Luego se utilizó KOH 1M como agente precipitante, para formar los hidróxidos correspondientes. La solución se mantuvo en agitación durante la adición del agente precipitante hasta alcanzar un  $\text{pH}=12$ . La muestra resultante se secó en la estufa a 100°C durante 12 h. Al cabo de ese tiempo, se calcinó a 550°C durante 4 h con una rampa de calentamiento de 2°C/min<sup>7</sup>. Las reacciones correspondientes al proceso son las siguientes<sup>7-9</sup>:



Se graficaron los valores de pH en función del volumen añadido del agente precipitante KOH 1M para la formación de los hidróxidos metálicos (figura 1); las curvas obtenidas presentaron dos puntos de inflexión a:  $\text{pH}=4$  y  $\text{pH}=10$  que se asoció con la precipitación de los hidróxidos  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , respectivamente. Como se observa de la figura 1, a un  $\text{pH}=12$  todos los hidróxidos metálicos precipitaron.

**Tabla 1.** Preparación de los óxidos mixtos de  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$

x	Ni (0,25M)-Fe (0,25M) 100 mL		Masa de la sal		Agente precipitante
	Ni (moles)	Fe (moles)	Ni (g)	Fe (g)	KOH 1M (mL)
0	0	0,025	---	10,0962	75
0,9	0,003	0,023	0,7268	9,0866	73
0,8	0,005	0,020	1,4536	8,0769	70
0,5	0,025	0,025	7,2681	10,0962	125
1,0	0,025	0	7,2681	---	50

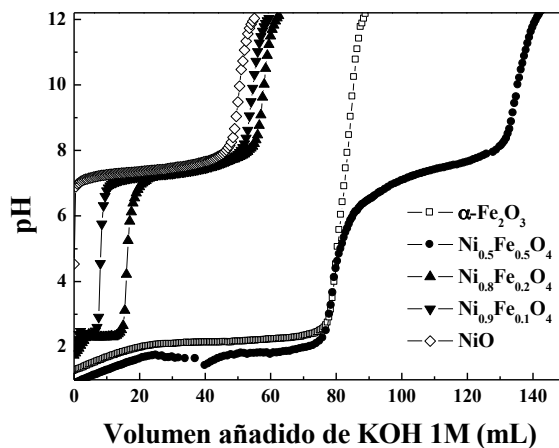


Figura 1. Curvas de precipitación, pH vs volumen añadido de KOH 1M.

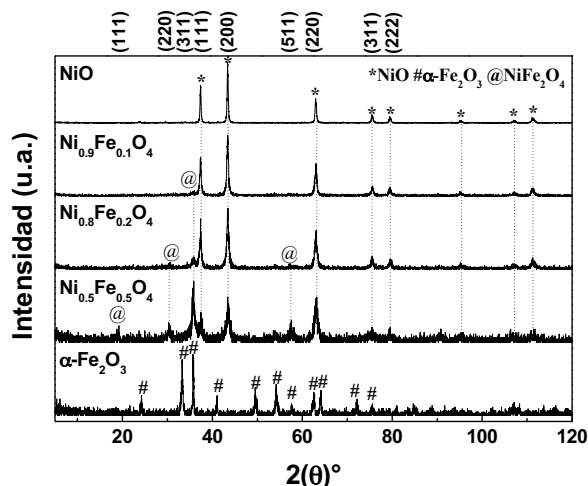
## RESULTADOS y DISCUSIÓN

### A.- Caracterización de los catalizadores.

#### 1.- Análisis por difracción de rayos X (XRD).

Para la identificación cristalográfica de las fases cristalinas presentes en las muestras se utilizó la técnica de difracción de rayos X (XRD). El equipo utilizado fue un difractómetro RIGAKU Modelo Miniflex, con tubo de cobre y filtro de níquel, con 30 kV y 15 mA, ubicado en el Laboratorio de rayos X de INGEMMET. El equipo está provisto de un ánodo rotatorio. Se usó un monocromador de grafito con el objetivo de seleccionar la radiación  $\text{CuK}\alpha$  del ánodo de cobre y se trabajó con ángulos de barrido ( $2\theta$ ) entre  $10^\circ$  y  $120^\circ$  a una velocidad de  $0,02^\circ/\text{s}$ .

Los difractogramas de rayos X de la figura 2 mostraron los picos bien definidos en los siguientes ángulos ( $2\theta$ ):  $37,3$ ;  $43,4$ ;  $63,0$ ;  $75,5$ ;  $79,5$ , los cuales se corresponden con el óxido de níquel (NiO) con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (JCPDS 4-835)<sup>10</sup> y al óxido de hierro ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), correspondiente a la estructura cristalina hexagonal compacta, cuyos picos aparecen a valores  $2\theta$  de:  $24,2$ ;  $33,3$ ;  $35,7$ ;  $41,1$ ;  $49,5$ ;  $54,2$ ;  $57,6$ ;  $62,6$ ;  $64,2$ ;  $72,2$ ;  $75,6$  (JCPDS 33-0664)<sup>11</sup>.



**Figura 2.** XRD de los catalizadores  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  y de los óxidos puros  $\text{NiO}$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Los difractogramas correspondientes a los óxidos mixtos ( $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ ) presentaron picos correspondientes al óxido de níquel, con formación de pequeños picos asignados a la espinela de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  en posiciones angulares  $2\theta$  de: 19,2; 30,5; 35,7; 57,5<sup>12</sup>. Para determinar el tamaño de cristalita se aplicó la ecuación de Scherrer:

$$\beta_s(2\theta)_{hkl} = \frac{K\lambda}{T \cos(\theta_{hkl})} \quad (1)$$

Donde,  $\beta_s$  es el tamaño de la cristalita,  $K$  es una magnitud adimensional cercana a 0,9 (factor de forma del cristal),  $T$  es el ancho medio del pico en radianes y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X<sup>13</sup>. Para determinar el tamaño de cristalita se ha seleccionado el pico más intenso de cada difractograma, que para  $\text{NiO}$  y las muestras mixtas correspondió al plano (200). Los cambios observados en el tamaño del parámetro de red en las muestras mixtas respecto al  $\text{NiO}$  indican la sustitución parcial del  $\text{Ni}^{2+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  en la red. La contracción del parámetro de red, observada en las muestras mixtas respecto al cristal  $\text{NiO}$  sostiene esta hipótesis (tabla 2).

## 2.- Caracterización por sorción de $\text{N}_2$ (Método BET).

Para la medición de la superficie específica se utilizó el equipo Micromeritics GEMINI-VII serie t, ubicado en el Laboratorio de Investigación de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias (LABINFIS-UNI). Se utilizó  $\text{N}_2$  como gas de análisis (gas  $\text{N}_2$ , 99% LINDE) y nitrógeno líquido (TECNOGAS), con punto de ebullición a  $-195,79^\circ\text{C}$  como refrigerante para la condensación del  $\text{N}_2$ .

El área BET se calculó en el rango de presiones  $P/P_0$  entre 0,05 a 0,33 que se corresponde a la adsorción de una monocapa. Los puntos de equilibrio se midieron siguiendo el programa GAS MICROMERITICS, con un total de 50 puntos en el rango:  $0,09 \leq P/P_0 \leq 0,98$  y con

un tiempo de equilibrio en cada punto de 7 s. Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas al vacío durante 2 h a 250 °C.

El método utilizado para calcular el área superficial de las muestras es el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) según la ecuación (2).

$$\frac{p/p_0}{V_a(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)p/p_0}{V_m c} \quad (2)$$

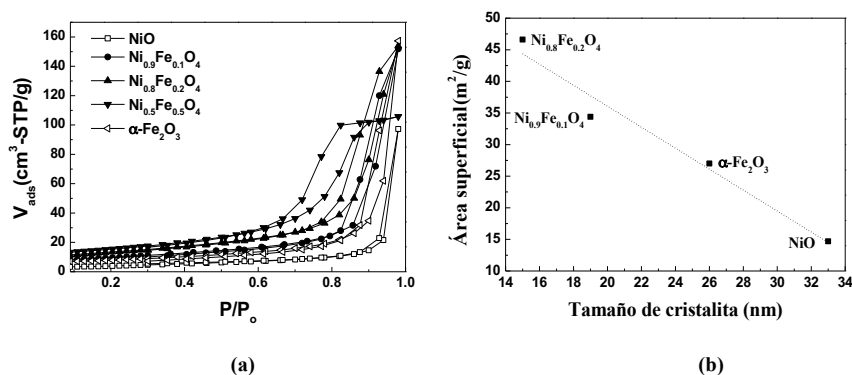
Donde  $v_a$  es el volumen adsorbido a una presión  $p$ ;  $v_m$  es el volumen adsorbido en la monocapa;  $p_0$  es la presión de saturación del  $N_2$ ;  $c$  es una constante relacionada con el calor de adsorción<sup>14</sup>.

El tratamiento desarrollado por BET, desde el punto de vista cinético, se centra en el proceso de intercambio entre las moléculas en la fase gaseosa y las moléculas adsorbidas. El cálculo de la superficie microporosa se realizó mediante el método t-plot, a partir de la dependencia lineal del volumen adsorbido de  $N_2$  en función del espesor correspondiente a una monocapa, calculada por la ecuación de Harkins y Jura<sup>14</sup>. La superficie mesoporosa se calculó por la diferencia del área total con la correspondiente a la superficie microporosa. El tamaño de poro se evaluó por el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH). En la tabla 2 se presentan los resultados texturales y estructurales: SBET, área micro y mesoporosa, tamaño de poro y de la cristalita de los catalizadores  $Ni_xFe_{1-x}O_4$ . Todas las isothermas son del tipo IV correspondiente a materiales micro-mesoporosos, y los bucles de histéresis son de tipo H1 correspondiente a poros cilíndricos abiertos, con excepción de la muestra con  $x=0,5$ , que presentó poros con forma de cuello de botella (figura 3a). Se observa que las áreas superficiales totales y las correspondientes a la micro y mesoporosidad tienden a aumentar con el contenido de hierro (tabla 2). Además, se observa que en las muestras mixtas, el tamaño de poro y cristalita presentan valores similares que no varían sustancialmente con la composición Ni/Fe, debido posiblemente a que la estructura cristalina en los óxidos mixtos no se ha modificado respecto al NiO. El valor del tamaño de la cristalita ha presentado buena correlación con la correspondiente superficie específica (figura 3b).

**Tabla 2.** Parámetros texturales y estructurales de los catalizadores a base de óxidos puros y mixtos  $Ni_xFe_{1-x}O_4$ .

Muestras	Composición $x=Ni/(Ni+Fe)$ por EDS*	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{micro}$ ( $m^2/g$ )	$S_{meso}$ ( $m^2/g$ )	Tamaño poro (nm)	Tamaño cristalita (nm)	$a$ (Å) parámetro de red
NiO	Óxido puro	15	0	15	30	33	4,1685
$Ni_{0.9}Fe_{0.1}O_4$	0.91	34	3	31	18	19	4,1666
$Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_4$	0.82	47	7	40	15	15	4,1648
$Ni_{0.5}Fe_{0.5}O_4$	0.52	54	8	46	80	19	4,1666
$\alpha-Fe_2O_3$	Óxido puro	27	7	20	22	26	---

\*Determinado por espectroscopía de energía dispersiva



**Figura 3.** Isotermas de sorción de  $\text{N}_2$  de los catalizadores  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  y de los óxidos puros  $\text{NiO}$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (a) y dependencia del tamaño de cristalita con el área superficial (b).

### 3.- Análisis por reducción a temperatura programada (TPR).

La técnica consiste esencialmente en la reducción de una especie metálica (M) mediante una corriente gaseosa reductora durante un calentamiento programado. En general, el gas reductor es el hidrógeno diluido en nitrógeno (10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ). La información química se obtiene analizando la variación de concentración del  $\text{H}_2$ , como consecuencia del proceso de reducción. El equipo utilizado fue un Micromeritics ChemiSorb 2720, ubicado en LABINFIS-UNI, con un programador de temperatura que alcanza hasta un valor límite de  $1100^\circ\text{C}$ .

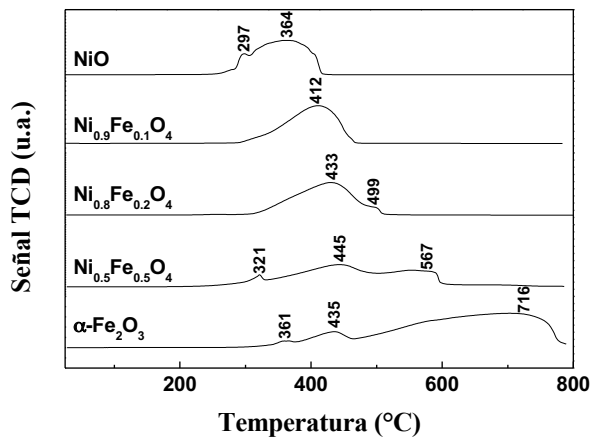
Para lograr reducir los catalizadores con la mezcla gaseosa reductora (10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ), se realizó un cálculo previo para garantizar que en los termogramas TPR se obtuvieran los picos bien definidos. Cinéticamente, los procesos de reducción se pueden considerar como una reacción de primer orden con respecto al hidrógeno. Si  $p$  es el factor de conversión térmica<sup>15</sup>, entonces:

$$P = \frac{\beta S_o}{F C_o} \quad (3)$$

Donde,  $S_o$  es el número de moles de las especies reducibles ( $\mu\text{mol}$ ),  $C_o$  es la concentración del gas reductor  $\text{H}_2$  ( $\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $F$  es el flujo de la mezcla reductora 10% $\text{H}_2/\text{N}_2$  ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ) y  $\beta$  denota la rampa de calentamiento ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )<sup>15</sup>. Los ensayos de calibración se realizaron a fin de establecer con exactitud las etapas térmicas de reducción (picos de reducción), usando para ello óxido de Ag como agente reductor; de esta manera, se determinó el factor térmico óptimo  $p$  que permitió maximizar los picos con una buena resolución.

Los ensayos de reducción a temperatura programada se realizaron en un rango de temperatura de  $25^\circ\text{C}$  hasta  $800^\circ\text{C}$ , con una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  y con un flujo de 10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  de  $25 \text{ mL}/\text{min}$ . En la figura 4 se presentan los termogramas TPR y en la tabla 3 se muestran las temperaturas máximas de reducción y los correspondientes volúmenes consumidos de  $\text{H}_2$ , para la reducción de los catalizadores  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  y de los óxidos simples puros  $\text{NiO}$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .





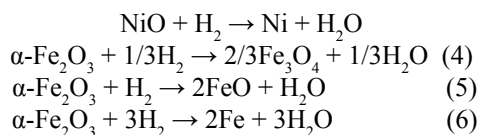
**Figura 4.** Termogramas TPR de los catalizadores  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  y de los óxidos simples puros.

**Tabla 3.** Propiedades reductoras de los catalizadores  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  y de los óxidos simples puros.

Muestras	Composición $x=\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ por EDS*	Masa de muestra (mg)	Temperatura (°C)	Volumen de $\text{H}_2$ -exp. (mL-STP/g)	Volumen de $\text{H}_2$ -teo. (mL-STP/g)
NiO	Óxido puro	74,2	364	282,9	299,8
$\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$	0,91	51,7	412	311,6	-
$\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$	0,82	51,1	433	308,1	-
$\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$	0,52	63,2	445	224,6	-
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Óxido puro	51,0	716	302,5	46,7 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 140,3 ( $\text{FeO}$ ) 420,8 ( $\text{Fe}$ )

\*Determinado por espectroscopia de energía dispersiva

La reducción de  $\text{NiO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se produce de acuerdo con las siguientes reacciones:

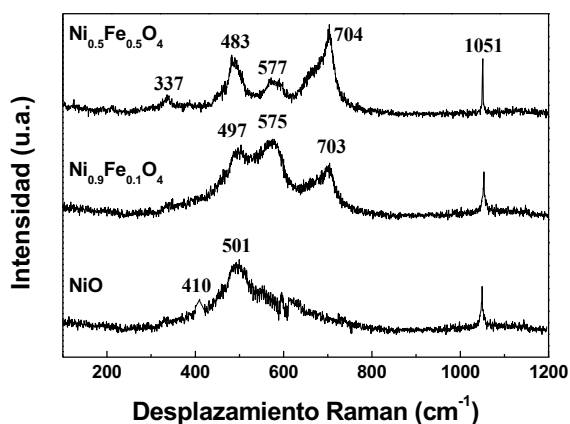


En el caso del  $\text{NiO}$ , se presenta una reducción con dos picos de reducción, a  $297^\circ\text{C}$  y a  $364^\circ\text{C}$ , que es consistente con la reducción del  $\text{Ni}^{+2}$  (o  $\text{Ni}^{3+}$ ) a  $\text{Ni}$  metálico<sup>16</sup>. En el caso del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se presentan tres picos de reducción atribuidos a la reducción del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hasta la espinela  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $361^\circ\text{C}$ ,  $\text{FeO}$  a  $435^\circ\text{C}$  y  $\text{Fe}$  a  $716^\circ\text{C}$ , que se confirma por la relación de consumo de hidrógeno igual a  $1/3 : 1 : 3$  para los 3 óxidos mencionados. La sustitución del  $\text{Ni}^{2+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura del  $\text{NiO}$  ocasiona el desplazamiento de los picos de reducción hacia mayores temperaturas, que es un indicativo que los óxidos mixtos de  $\text{Fe-Ni}$  no constituyen una

segregación física sino más bien un sistema mixto, confirmando los resultados del análisis XRD de la figura 1. Adicionalmente, los cálculos cuantitativos realizados del volumen de  $\text{H}_2$  en condiciones normales y por gramo de muestra, para la reducción de los óxidos mixtos (no mostrado), no corresponden a la formación de óxidos simples de Ni o Fe en un estado de oxidación en particular, sino más bien a la formación de una fase mixta, verificando la hipótesis de la formación de un óxido mixto de Ni-Fe.

#### 4.- Espectroscopia Láser Raman (LRS)

Para los análisis, el equipo LRS utilizado fue Horiba-Jobin Yvon modelo LabRam, acoplado a un microscopio con focal marca Olympus, con 100X de aumento máximo, detector: dispositivo de carga acoplada (CCD) enfriado a  $-70^\circ\text{C}$  (200K) por efecto Peltier y Láser: verde, de estado sólido marca Spectra Physics longitud de onda 532,13 nm. El equipo usado se encuentra ubicado en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina. Los espectros se registraron en la zona desde 100 hasta  $2000\text{ cm}^{-1}$ . El aumento utilizado en el microscopio óptico para la adquisición de datos fue de 50 a 100 X. La potencia del láser se fijó en 30 mW. Los espectros Raman de los óxidos mixtos de  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  se muestran en la figura 5.



**Figura 5.** Espectros Raman de los catalizadores mixtos de  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$  en comparación con correspondiente al  $\text{NiO}$ .

El óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) puro presentó una banda intensa a  $500\text{ cm}^{-1}$  con un hombro a  $410\text{ cm}^{-1}$  debido a la vibración de tensión en  $\text{NiO}^9$ . En las muestras mixtas  $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ , la sustitución del  $\text{Ni}^{2+}$  por el  $\text{Fe}^{3+}$  motivó que el pico de tensión del  $\text{NiO}$  se desplace hasta  $575\text{ cm}^{-1}$  con un hombro a  $497\text{ cm}^{-1}$ , que también confirma la presencia de especies mixtas en los catalizadores. El pico bien definido a  $1051\text{ cm}^{-1}$ , que se presenta en los espectros de todas las muestras, es atribuido al carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )<sup>10</sup>.

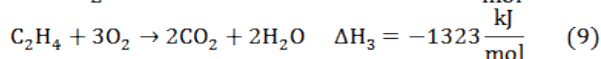
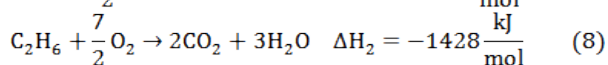
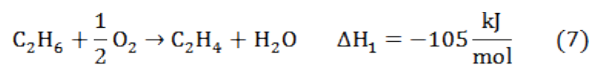
## B.- Evaluación catalítica del sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano de los óxidos simples puros y mixtos.

### Sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano

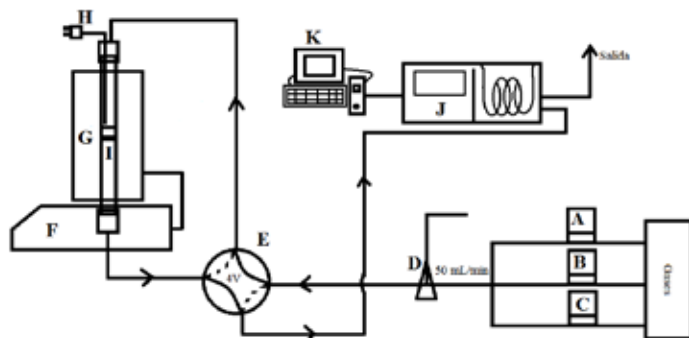
En la figura 6 se muestra el equipo utilizado para la producción de etileno a partir de etano donde: A, B y C son los gases de alimentación: nitrógeno (99% N<sub>2</sub> UHP), oxígeno (0,5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) y etano (0,5% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>), respectivamente; D y E son las válvulas de 2 y 4 vías, respectivamente. En una de las salidas de la válvula D, se mide el caudal de la alimentación, y la válvula E permite ingresar la alimentación hacia el reactor o hacia el cromatógrafo; F y G corresponden al programador de temperatura y el horno, respectivamente; H es el termopar que permite medir la temperatura en la muestra; I es el reactor de cuarzo; J es el cromatógrafo de gases y K es la computadora que almacena los datos obtenidos en el análisis.

La actividad catalítica de la deshidrogenación oxidativa del etano fue estudiada en un reactor de lecho fijo de cuarzo tubular con diámetro interno de 13 mm y 40 cm de longitud. Todos los catalizadores de Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> se tamizaron hasta obtener el mismo tamaño de las partículas del cuarzo (150 μm), el cual se usó como diluyente térmico con una relación en peso 2:1. El flujo total de la alimentación de los gases fue 50 mL/min con una relación W/F = 0,48 g.s/mL (W: masa del catalizador y F: flujo total del sistema). La masa utilizada de catalizador fue 400 mg y 800 mg de cuarzo. El rango de temperaturas fue de 250°C hasta 400°C en el reactor.

En el sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano hay tres reacciones que consiste en la oxidación total del etano<sup>17</sup>:



Los productos obtenidos fueron analizados en un cromatógrafo de gases VARIAN-450 dotado con una columna empacada Carbowax B y con dos detectores FID (para la detección de etano y etileno) y TCD (para la detección de CO<sub>2</sub>). Para evitar la formación de CO y coque se trabajó con exceso de O<sub>2</sub> en la reacción 7, con una relación etano: O<sub>2</sub> = 1.



**Figura 6.** Sistema de reacción utilizado para la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano.

### Cálculos de conversión y selectividad a etileno en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano.

Teniendo como referencia las ecuaciones 7, 8 y 9, la conversión y selectividad a etileno<sup>18</sup> fueron calculadas de acuerdo a las ecuaciones 10 y 11.

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{[\text{CO}] + [\text{CO}_2] + 2[\text{C}_2\text{H}_4]}{2[\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (10)$$

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{2[\text{C}_2\text{H}_4]}{2[\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CO}] + [\text{CO}_2]} \times 100 \quad (11)$$

Las ecuaciones 10 y 11 están relacionadas con el balance de carbono de la siguiente forma:

$$(2[\text{C}_2\text{H}_6])_{\text{entrada}} = (2[\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{no reaccionado}} + 2[\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{CO}] + [\text{CO}_2])_{\text{salida}} \quad (12)$$

### Actividad catalítica obtenida en la deshidrogenación oxidativa del etano (ODH).

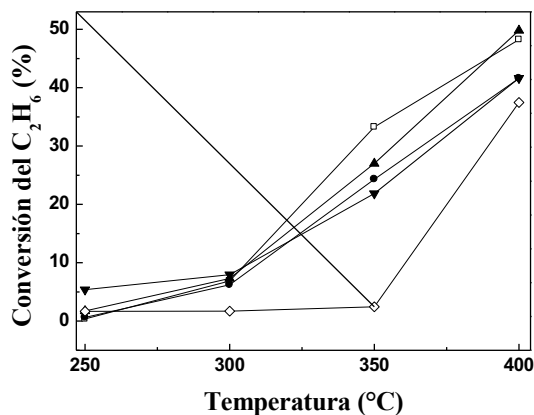
La actividad de los catalizadores obtenida en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano fue estudiada en un rango de temperatura entre 250°C y 400°C con una relación de W/F constante (0,48 g.s/mL). Es importante mencionar que el etileno y el dióxido de carbono fueron los únicos productos detectados en todos los catalizadores. Las pérdidas de carbono observados en este trabajo, según la ecuación 12, no superaron el 5%.

En la figura 7 se presentan las conversiones de los catalizadores de  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  en la deshidrogenación oxidativa del etano. Todos los catalizadores mixtos aumentaron su actividad con la temperatura. A 400°C se obtuvo la mejor actividad en el siguiente orden decreciente:  $\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4 > \text{NiO} > \text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4 = \text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4 > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Esta tendencia en la actividad se puede explicar debido a un efecto combinado de la superficie específica, la facilidad en la reducibilidad de los catalizadores y la estructura cúbica distorsionada del óxido mixto que ha permitido la formación de sitios activos superficiales<sup>17</sup>.

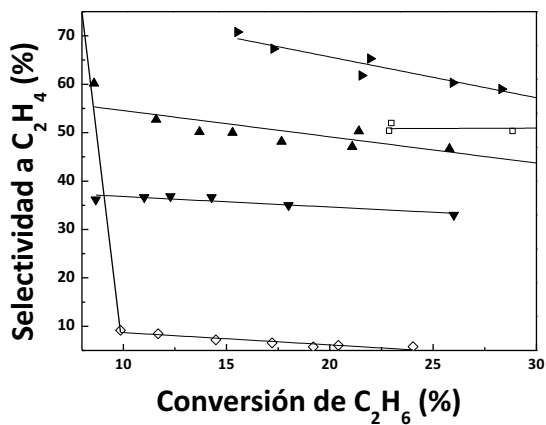
El requerimiento más importante para los mejores catalizadores en la deshidrogenación oxidativa del etano es la capacidad para convertir efectivamente el etano a etileno a bajas temperaturas con una alta selectividad. La selectividad está generalmente relacionada con la conversión, por eso se realizó una segunda serie de experimentos a temperatura constante (350°C) y variando la relación W/F de 0,12 a 1,20 gs/m, a fin de obtener la mejor relación actividad - selectividad. En la figura 8 se puede observar que la selectividad a etileno varía con la conversión.

En la tabla 4 se observa que el catalizador  $\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$  obtuvo a 300°C una selectividad a etileno de 84,2%, con una conversión de 7,6% y a 350 °C, la conversión aumentó a 28% pero con la selectividad se redujo a 68,7%. A 350°C, el catalizador  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$  presentó también una alta selectividad a etileno (64%) y conversión (26,4%). Las altas selectividades a etileno observadas en los catalizadores mixtos (con un contenido de Ni de 0,8 y 0,9), en comparación con los óxidos puros, se debió probablemente a la mejor superficie específica y más bajas magnitudes del tamaño de cristalita que modificó la distribución de las especies

de Ni superficiales, favoreciendo una menor reducibilidad respecto al del NiO puro y posiblemente a una baja presencia de especies de oxígeno electrofílico, como lo sugieren también algunos autores<sup>16</sup>.



**Figura 7.** Conversión del etano en función de la temperatura de (□) NiO (●) Ni<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> (▲) Ni<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> (▼) Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> y (◇) α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 8.** Selectividad a etileno como una función de la conversión del etano de (□) NiO (▲) Ni<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> (►) Ni<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> (▼) Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> y (◇) α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (condiciones de reacción: T = 350°C, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 1/1), Condiciones de reacción: T = 350°C, relación etano:oxígeno: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> = 1/1).

**Tabla 4.** Comportamiento catalítico de los catalizadores en función de la temperatura. Condiciones de reacción: T = variable, W/F = 0,48 g.s/mL, relación  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 1/1$ .

Catalizadores	300°C		350°C	
	Conversión (%)	Selectividad a etileno (%)	Conversión (%)	Selectividad a etileno (%)
NiO	7,2	41,5	33,0	33,8
$\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$	6,7	74,9	26,4	64,0
$\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$	7,6	84,2	28,0	68,7
$\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$	7,3	33,5	21,2	52,7
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1,8	5,5	3,5	32,1

## CONCLUSIONES

Los catalizadores  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  (con contenidos de Ni de 0,8 y 0,9) preparados por el método de coprecipitación, utilizando como agente precipitante hidróxido de potasio KOH 1M a un pH=12, mostraron buena actividad y selectividad en la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano para producir etileno como producto preferente. Se obtuvo un rango amplio de conversión ~50% para  $\text{Ni}_{0,80}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$  a 300°C y ~48% para  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$  a 400°C con un W/F constante (0,48 g.s/mL). La selectividad en función de la conversión de etano se obtuvo variando la relación W/F desde 0,2 hasta 1,35 g.s/mL, produciendo un rango de conversión de etano desde 8% hasta 30% a 350°C.

Los catalizadores  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  presentaron según el análisis XRD estructuras cristalinas del tipo espinela ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) en los óxidos mixtos. La sustitución parcial del  $\text{Ni}^{2+}$  por el  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura del NiO disminuyó el parámetro de red, modificando la distribución de las especies de Ni superficiales que se verificó por la menor reducibilidad de los óxidos mixtos respecto a la del NiO y en la distorsión de la vibración tensional del NiO en los espectros Raman. Las isoterma de adsorción de los catalizadores mixtos fueron de tipo IV, correspondiente a superficies micromesoporosas con superficies y texturas comparables con la muestra de NiO, pero con menores tamaños de poro en promedio, que favoreció la concentración de sitios activos superficiales.

La mayor conversión obtenida en las muestras mixtas se puede explicar por la formación de espinelas con poro pequeño que favoreció el contacto gas-sólido en los sitios octaédricos del  $\text{Fe}^{3+}$  bajo la influencia del  $\text{Ni}^{2+}$ , mientras que la selectividad a etileno se puede atribuir a la presencia de sitios ácidos superficiales que se formaron posiblemente por el desplazamiento de las vibraciones tensionales asociadas al NiO confirmada por el análisis Raman.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Fondo de Innovación de Ciencia y Tecnología (Proyecto n° 229-FINCYT), al Instituto General de Investigación (IGI-UNI) y a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por el apoyo económico concedido para la realización

de este trabajo durante el año 2014. Además, una mención especial a la Dra. Alicia Ulla del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química - UNL Santa Fe, Argentina, por la estancia de investigación concedida a Mario Hurtado Cotillo. Los autores también agradecen al Dr. José Carlos Díaz Rosado por las facilidades del microscopio electrónico SEM de la Facultad de Ciencias.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Leung L, Jenkis GP. An economic evaluation of Peru's liquefied natural gas export policy. *Energy Policy*. 2014; 74: 643-645.
2. Solsona B, Concepción P, Hernández S. Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO-CeO<sub>2</sub> mixed oxides catalysts. *Catal Today*. 2012; 180: 51-58.
3. Gärtner CA, Van Veen AC, Lercher JA. Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects. *ChemCatChem*. 2013; 5: 1-23.
4. Bortolozzi JP, Weiss T, Gutierrez LB, Ulla MA. Comparison of Ni and Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in granulated and structured forms: Their possible use in the oxidative dehydrogenation of ethane reaction. *Chem Eng J*. 2014; 246: 343-352.
5. Heracleous E, Lemonidou AA. Ni-Me-O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene – Effect of promoting metal Me. *J Catal*. 2010; 270: 67-75.
6. Xu L, Lin X, Xi Y, Lu X, Wang C, Liu C. Alumina-supported Fe catalyst prepared by vapour deposition and its catalytic performance for oxidative dehydrogenation of ethane. *Mater Res Bull*. 2014; 59: 254-260.
7. Landon J, Demeter E. Spectroscopic Characterization of Mixed Fe-Ni Oxide Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Electrolytes. *ACS Catalysis*. 2012; 2: 1793-1801.
8. Beverskog B, Puigdomenech I. Revised Pourbaix diagrams for nickel at 25-300°C. *Corros Sci*. 1997; 39: 969-980.
9. Lin X, Hoel CA, Sachtler WMH, Poepelmeier KR, Weitz E. Oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane with O<sub>2</sub> as oxidant on selected transition metal-loaded zeolites. *J Catal*. 2009; 265:54-62.
10. Khalil A, Hashaiekh R. Electrospun nickel oxide nanofibers: Microstructure and surface evolution. *Appl Surf Sci*. 2015; 357: 1333-1342.
11. Shahpari M, Behjat A, Khajaminian M. The influence of morphology of hematite (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) counter electrodes on the efficiency of dye-sensitized solar cells. *Sol Energy*. 2015; 119: 45-53.
12. Vivekanandhan S, Venkateswarlu M, Carnahan D. Sol-gel mediated surface modification of nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel powders with amorphous SiO<sub>2</sub>. *Ceram Inter*. 2013; 39: 4105-4111.
13. Burton AW, Ong K, Rea T. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. *Micropor Mesopor Mater*. 2009; 117: 75-90.
14. Webb PA, Orr C, Camp RW, Olivier JP, Yunes S. Analytical methods in fine particle

- technology. Norcross: Micromeritics; 1997.
15. Malet P, Caballero A. The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments. *J Chem Soc Faraday Trans.* 1988; 84 (7): 2369-2375.
  16. Solsona B, Concepción P, Demicol B, Hernández S, Delgado JJ, Calvino JJ, *et al.* Selective oxidative dehydrogenation of ethane over  $\text{SnO}_2$ -promoted  $\text{NiO}$  catalysts. *J Catal.* 2012; 295: 104-114.
  17. Rodriguez ML, Ardisson DE, López E. Reactor designs for ethylene production via ethane oxidative dehydrogenation: Comparison of performance. *Ind Eng Chem Res.* 2011; 50: 2690-2697.
  18. Bortolozzi JP, Gutierrez LB, Ulla MA. Synthesis of  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ni-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings onto AISI 314 foams and their catalytic application for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Appl Catal A Gen.* 2013; 452: 179-188.