

CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS CATALÍTICOS TERNARIOS DE NI, CU Y CR POR TPR, XPS Y SEM

Patricio Muñoz H.

Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Resumen

En el presente trabajo se reporta la caracterización complementaria de los catalizadores ternarios (1) (NiO,CuO/Cr₂O₃ w/w 1,5 : 1,8 : 1,5) y (2) (NiO,CuO/Cr₂O₃ w/w 2,2 : 0,6 : 1,4) por TPR, XPS y SEM, que presentaron mejor actividad en la hidrogenación del benceno en fase gaseosa^{1,2}. Los resultados de TPR prueban la existencia del efecto sinérgico en los sistemas ternarios³. Los de XPS indican que los componentes metálicos en los óxidos se encuentran como: Ni²⁺, Cu²⁺ y Cr³⁺, excepto en el catalizador (1) se observa la presencia del Cr⁶⁺ con una energía de ligadura de 578,9 eV. Finalmente, los resultados del SEM muestran la micrografía y la composición superficial en porcentaje atómico de los catalizadores (1) y (2), como: (37,38%Ni, 38,34%Cu, 24,28%Cr) y (62,44%Ni, 20,37%Cu, 17,19%Cr), respectivamente.

Palabras claves: Hidrogenación, Caracterización sistemas ternarios, TPR, XPS, SEM.

Abstract

The present report complements the characterization of the two ternary system catalyst (1) (NiO,CuO/Cr₂O₃ w/w 1,5 : 1,8 : 1,5) and (2) (NiO,CuO/Cr₂O₃ w/w 2,2 : 0,6 : 1,4) by TPR, XPS and SEM, which have presented better activity in the gas phase hydrogenation of benzene to cyclohexane^{1,2}. The TPR results show the existence of the synergic effect in the ternary systems³. The XPS spectrum of the catalysts show that the metallic components of the oxides are as : Ni²⁺, Cu²⁺ and Cr³⁺, with the exception that the catalyst (1) presents besides Cr⁶⁺ with a binding energy of 578,9 eV. Finally, The results of the SEM show the micrography and the surface composition of the catalysts (1) and (2) as: (37,38%Ni, 38,34%Cu, 24,28%Cr) y (62,44%Ni, 20,37%Cu, 17,19%Cr), respectively.

Keywords: Hydrogenation, Ternary systems Characterization, TPR, XPS, SEM.

I. INTRODUCCIÓN

Los procesos de hidrogenación catalítica son importantes, tanto a nivel de ciencia como a nivel de tecnología. Para complementar la explicación del comportamiento de los dos sistemas catalíticos ternarios (1) (NiO,CuO/Cr₂O₃ w/w 1,5 : 1,8 : 1,5) y (2) (NiO,CuO/Cr₂O₃ w/w 2,2 : 0,6 : 1,4), preparados y estudiados previamente en la hidrogenación del benceno en fase gaseosa^{1,2}, los cuales presentaron mejor actividad en el test catalítico. En el presente trabajo se reporta la caracterización de los mencionados catalizadores, mediante las pruebas de TPR, XPS y SEM.

II. PARTE EXPERIMENTAL

En el análisis por temperatura de reducción programada (TPR) se empleó el equipo (TPD/TPR 2900 Analyser, MICROMERITICS). La muestra de catalizador se desgasificó en flujo de argón, calentando hasta su temperatura de calcinación con una velocidad de calentamiento

de 20°C/min, luego de mantener a esta temperatura por 30 minutos, se enfría la muestra hasta la temperatura ambiente y se sustituye el flujo de argón por la mezcla (17,5% de hidrógeno y 82,5% de argón), iniciándose una rampa de temperatura a una velocidad de 20°C/min hasta 560°C, registrándose continuamente el consumo de hidrógeno en la corriente gaseosa que abandona la muestra.

En la prueba por Espectroscopía Fotoelectrónica por rayos X (XPS), se empleó un espectrómetro FISONS ESCALAB MkII 200R, provisto de un analizador de electrones semiesférico y una fuente de emisión de rayos X intercambiable de ánodo de magnesio (MgKa = 1253,6 eV) ó de aluminio. Todas las energías de ligadura se refieren a la del patrón interno C1s a 284,9 eV. Finalmente, en el análisis por SEM se empleó un microscopio electrónico digital de barrido SEMXL 30 TMP New Look de Phillips equipado con detector de electrones retrodispersados y microanalizador EDAX DH-41.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis por TPR.

Los resultados del análisis por TPR se muestran en las figuras N° 1, 2 y en la tabla N° 1.

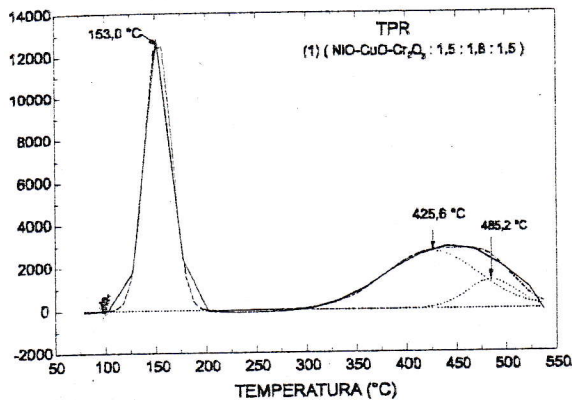


Figura N° 1. TPR del catalizador (1), que muestra 3 temperaturas máximas de reducción al aplicar la deconvolución gaussiana.

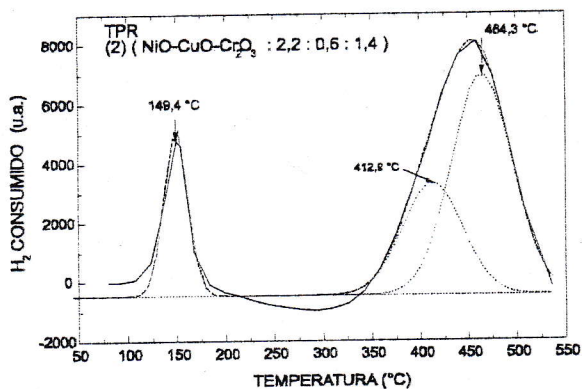


Figura N° 2. TPR del catalizador (2), que muestra 3 temperaturas máximas de reducción al aplicar la deconvolución gaussiana.

Según la figura N° 1 y datos de la tabla N° 1, el TPR de H₂ correspondiente al catalizador 1 (Figura N° 1). Al aplicar la deconvolución Gaussiana a la curva experimental (línea continua) se ha obtenido 3 picos (líneas punteadas), cuyos máximos definen las temperaturas máximas de reducción de los componentes metálicos. Así, el primer pico corresponde a la reducción del CuO, el segundo pico corresponde a la reducción del NiO y el tercer pico a la reducción del Cr₂O₃.

Comparando las temperaturas de reducción de los componentes del catalizador 1 con sus correspondientes valores referenciales de cada óxido (Tabla N° 1), se observa que para

el CuO y para el Cr₂O₃ ha disminuido. Mientras que para el NiO a aumentado ligeramente.

Tabla N° 1.

CATALIZADOR	Temperatura máxima de reducción (T _R : °C)		
	1 ^{er} Pico	2 ^{do} Pico	3 ^{er} Pico
(1)(NiO-CuO-Cr ₂ O ₃ : 1,5: 1,8:1,5)	153,0	425,6	485,2
(2)(NiO-CuO-Cr ₂ O ₃ : 2,2: 0,6:1,4)	149,4	412,9	464,3
OXIDOS	NiO	CuO	Cr ₂ O ₃
Temperatura de reducción (TR : °C)	418-422 ⁽⁶⁾	231 ⁽³⁾	500 ⁽⁷⁾

A diferencia, para el catalizador 2 (Figura N° 2), se observa que ha disminuido las temperaturas de reducción de los 3 componentes, con respecto a sus valores referenciales y como consecuencia, se observa una mayor reducción de Cr₂O₃.

Análisis por XPS

Los resultados del análisis por XPS se muestran en las figuras N° 3, 4, 5 y en la tabla N° 2.

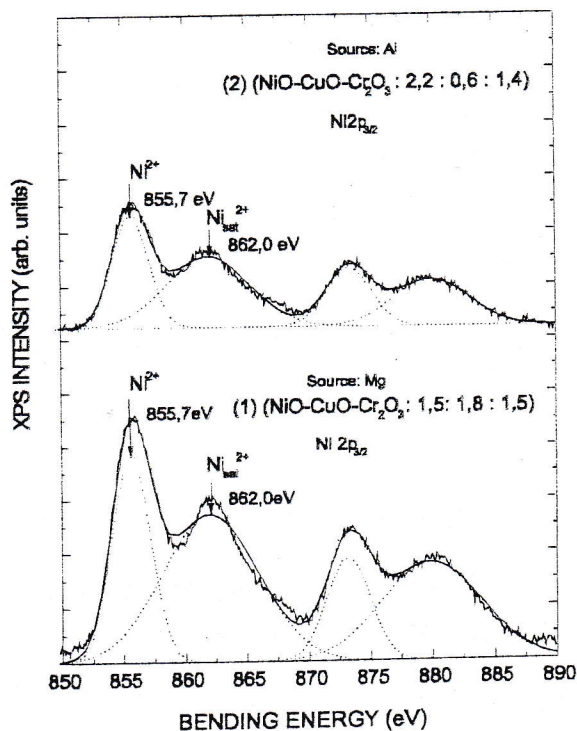


Figura N° 3. XPS Ni_{2p} de los catalizadores 1 y 2 calcinados a 400 °C por 30 minutos.

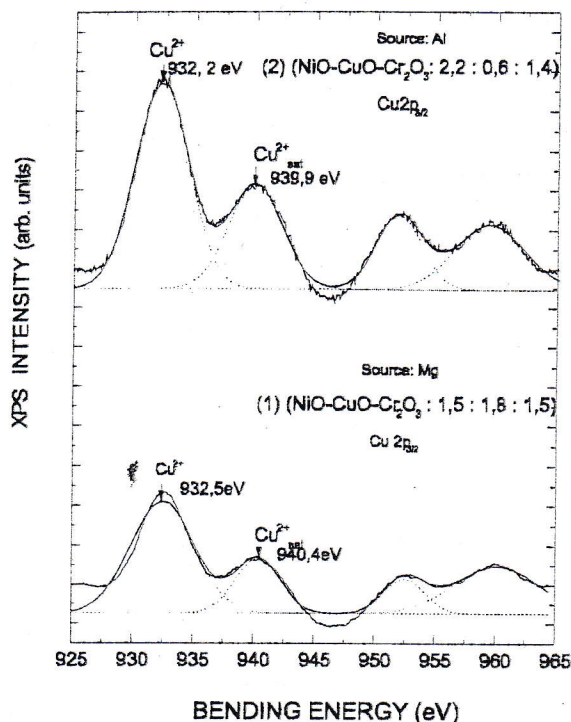


Figura N° 4. XPS Cu_{2p} de los catalizadores 1 y 2 calcinados a 400°C por 30 minutos.

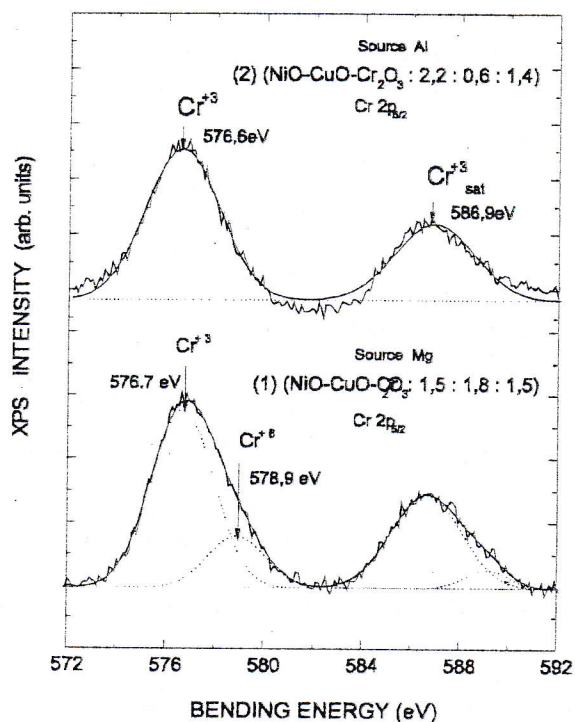


Figura N° 5. XPS Cr_{2p} de los catalizadores 1 y 2 calcinados a 400°C por 30 minutos.

Según las figuras N° 3, 4, 5 y tabla N° 2, los espectros XPS de cada componente de los catalizadores 1 y 2 calcinados por 30 minutos a 400 K, muestran lo siguiente:

El XPS del Ni 2p_{3/2} indica que en ambos catalizadores el componente níquel se encuentra como NiO, puesto que el valor de la energía de ligadura hallado en el primer pico corresponde al Ni²⁺.

El del Cu 2p_{3/2} indica que en ambos catalizadores el componente cobre se encuentra como CuO, ya que el valor de la energía de ligadura hallado en el primer pico corresponde al Cu²⁺.

El XPS del Cr 2p_{3/2} indica que en ambos catalizadores el componente cromo se encuentra como Cr₂O₃, excepto en el catalizador 1 se ha detectado la presencia del Cr⁶⁺ como CrO₃ en pequeña proporción. Las energías de ligadura, correspondientes a Cr³⁺ en los catalizadores 1 y 2 son de 576,7 y 576,6 respectivamente, mientras que el valor de 578,9 eV corresponde al Cr⁶⁺ en el catalizador 1.

Tabla N° 2. Energías de ligadura (BE) en eV de Ni²⁺ 2P_{3/2}, Cu²⁺ 2P_{3/2}, Cr³⁺ 2P_{3/2} y Cr⁶⁺ 2P_{3/2}.

CATALIZADOR	ENERGIA DE LIGADURA (BE: eV)			
	Ni ²⁺ 2P _{3/2}	Cu ²⁺ 2P _{3/2}	Cr ³⁺ 2P _{3/2}	Cr ⁶⁺ 2P _{3/2}
(1)(NiO-CuO-Cr ₂ O ₃ : 1,5: 1,8: 1,5)	855,7	932,5	576,7	578,9
(2)(NiO-CuO-Cr ₂ O ₃ : 2,2: 0,6: 1,4)	855,7	932,2	576,6	-
NiO ⁽⁵⁾	856,7	-	-	-
CuO ⁽³⁾	-	933,8	-	-
Cr ₂ O ₃ ⁽⁴⁾	-	-	756,6	-
CrO ₃ ⁽⁴⁾	-	-	-	579,1; 579,9

Análisis por SEM

Los resultados del análisis por SEM se muestran en las figuras N° 6, 7 y en la tabla N° 3.

En la figura N° 6, que viene ha ser la micrografía SEM del catalizador 1 y que muestra su composición superficial, se observa que hay mejor distribución de fases a nivel de superficie del catalizador. Mientras que, la micrografía del catalizador 2 (Figura N° 7) muestra una distribución de fases menos homogénea.

De observar los resultados del análisis por SEM-EDAX, que se muestran en las figuras N° 6, 7 y en la tabla N° 3, se tiene lo siguiente:

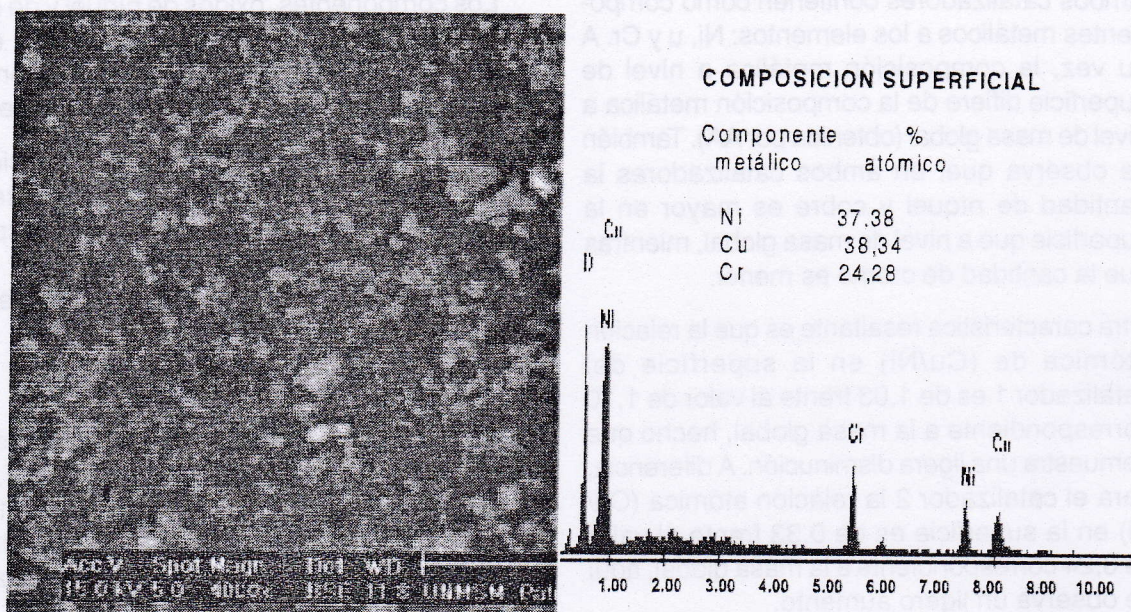


Figura N° 6. Micrografía SEM: análisis por EDAX del catalizador 1 calcinado a 400°C.

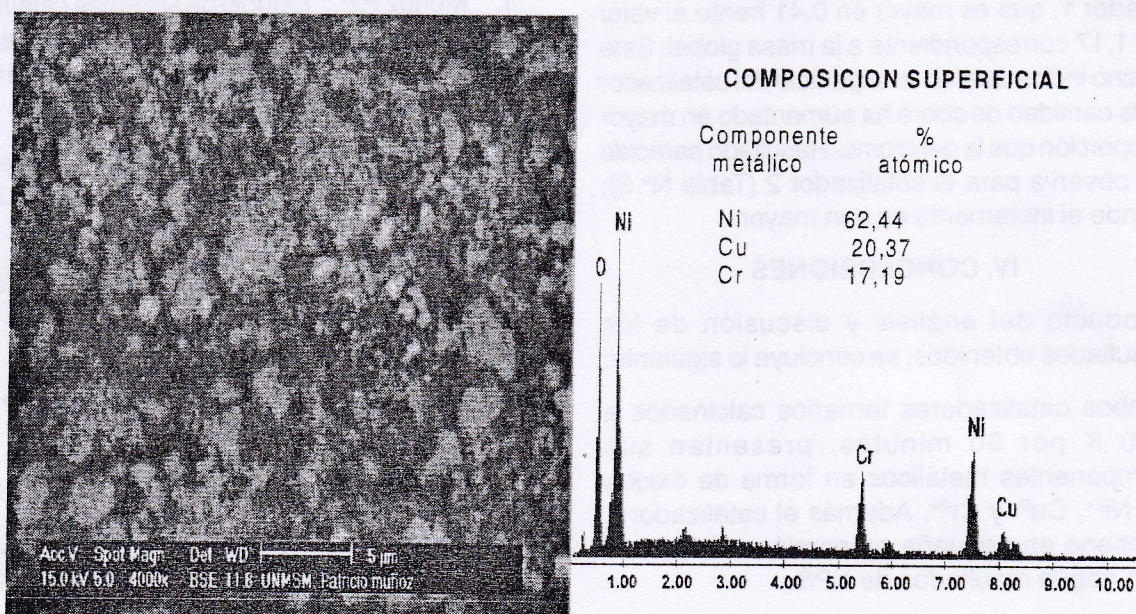


Figura N° 7. Micrografía SEM: análisis por EDAX del catalizador 2 calcinado a 400°C.

Tabla N° 3.

CATALIZADOR	Composición metálica (% atómico)			Relación atómica		
	Componente	Global (AA)	Superficial SEM-EDAX	De componentes	Global (AA)	SEM-EDAX
(1)(NiO-CuO-Cr ₂ O ₃ : 1,5: 1,8 : 1,5)	Ni	32,94	37,38	Cu/Ni	1,10	1,03
	Cu	36,20	38,34	Cr/Ni	0,94	0,65
	Cr	30,86	24,28	Cu/Cr	1,17	1,58
(2)(NiO-CuO-Cr ₂ O ₃ : 2,2: 0,6 : 1,4)	Ni	54,18	62,44	Cu/Ni	0,24	0,33
	Cu	13,22	20,37	Cr/Ni	0,60	0,26
	Cr	32,60	17,19	Cu/Cr	0,41	1,18

Ambos catalizadores contienen como componentes metálicos a los elementos: Ni, u y Cr. A su vez, la composición metálica a nivel de superficie difiere de la composición metálica a nivel de masa global (obtenida por AA). También se observa que, en ambos catalizadores la cantidad de níquel y cobre es mayor en la superficie que a nivel de masa global, mientras que la cantidad de cromo es menor.

Otra característica resaltante es que la relación atómica de (Cu/Ni) en la superficie del catalizador 1 es de 1,03 frente al valor de 1,10 correspondiente a la masa global, hecho que demuestra una ligera disminución. A diferencia, para el catalizador 2 la relación atómica (Cu/Ni) en la superficie es de 0,33 frente al valor de 0,24 correspondiente a la masa global, aquí se observa un ligero aumento.

Por otro lado, la relación atómica (Cu/Cr) en la superficie tiene un valor de 1,58 para el catalizador 1, que es mayor en 0,41 frente al valor de 1,17 correspondiente a la masa global. Este hecho indica que, en la superficie del catalizador 1, la cantidad de cobre ha aumentado en mayor proporción que la del cromo. Resultado parecido se observa para el catalizador 2 (Tabla N° 3), donde el incremento es aun mayor.

IV. CONCLUSIONES

Producto del análisis y discusión de los resultados obtenidos, se concluye lo siguiente:

Ambos catalizadores ternarios calcinados a 400 K por 30 minutos, presentan sus componentes metálicos en forma de óxidos de Ni²⁺, Cu²⁺ y Cr³⁺, Además el catalizador 1 contiene en pequeña proporción al óxido de Cr⁶⁺ según resultados de XPS.

La composición metálica en la superficie (SEM-EDAX) del catalizador difiere de su composición metálica global obtenida por (AA).

Los componentes, óxidos de níquel y de cobre se encuentran más concentrados en la superficie. A diferencia, el óxido de cromo se encuentra menos concentrado en la superficie.

En cuanto a las temperaturas de reducción de los componentes óxidos, en los sistemas ternarios se observan variaciones. En especial para el CuO la disminución es muy pronunciada, lo cual se explica por el efecto sinérgico.

V. AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento especial a los Doctores: A. Antiñolo ; A. Otero, de la UCLM-España; J. L. G. Fierro; Miguel A. Peña, del Instituto de catálisis y Petroleoquímica del CSIC, Madrid – España. A todos ellos por su cooperación para las pruebas de XPS.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Muñoz P.E., "Estudio de sistemas catalíticos de Cr₂O₃, NiO y CuO en la Hidrogenación del benceno". *Tesis de Magíster en Química*. UNMSM, (1998).
2. Muñoz P., Arroyo J., Boletín de la Sociedad Química del Perú, Vol. LXVIII, N° 4, 200-212, (2002).
3. Fierro G., Lo Jacono M. y Otros., *Topics in Catálisis* **10**, 39-48, (2000).
4. Campos J. M., Guerrero A., Fierro J. L. G., *Journal of Catálisis* **156**, 208-218, (1995).
5. Damyanova S., Daza L., Fierro J. L. G., *Journal of Catálisis* **159**, 150-161, (1996).
6. Brown R., Cooper M. E., y Whan D. A., *Applied Catalysis* **3**, 187-194, (1982).
7. Weller S. W., Voltz S. E., *J. of. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4695-4703, (1954).