

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS CATALÍTICOS DE Ni, Ni-W Y Ni-Cu-W SOPORTADOS EN ALFA ALUMINA POR DRX, TPR Y SEM

D. I. Delmas R.<sup>1</sup>, P. E. Muñoz H.<sup>2</sup>

### RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de sistemas catalíticos de Ni, Ni-W y Ni-Cu-W soportados en alfa alumina por el método de impregnación previo secado y calcinado, y su caracterización por DRX, TPR y SEM. Los resultados de DRX muestran que los componentes metálicos se encuentran en forma de óxidos NiO, CuO y WO<sub>3</sub>. Los resultados de TPR prueban la existencia del efecto de cinergia entre los componentes metálicos en los sistemas binarios y ternarios. Finalmente, los resultados del SEM muestran la micrografía y la composición superficial en porcentaje en peso, de los catalizadores Ni-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Cu-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente.

**Palabras clave:** Síntesis catalizadores soportados, caracterización sistemas catalíticos, alfa alumina, DRX, TPR, catalizadores de níquel soportados.

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CATALYTIC ALPHA ALUMINA SUPPORTED SYSTEMS Ni, Ni-W Y Ni-Cu-W BY DRX, TPR Y SEM

#### ABSTRACT

The objective of the present investigation is to show the synthesis of the catalytic systems Ni, Ni-W and Ni-Cu-W supported on alpha alumina by impregnation method, the characterization of the catalytic systems by XPS, TPR and SEM. The results of the XRD analysis show that the metallic components are as NiO, CuO and WO<sub>3</sub> oxides. The TPR results show the existence of the synergic effect in the bimetallic and tree-metallic alpha alumina supported systems. Finally, the results of the SEM show the micrography and the surface composition of the catalysts: Ni-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Cu-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively.

**Keywords:** Supported catalytic synthesis, catalytic systems characterization, alpha alumina, XRD, TPR, supported nickel catalyst.

### I. INTRODUCCIÓN

Los catalizadores de níquel soportados en alumina son usados ampliamente en las reacciones de hidrogenación catalítica de compuestos orgánicos insaturados, tales como alquenos, alquinos, cicloalquenos, hidrocarburos aromáticos, aceites, etc. [1, 2, 3, 7,8]. Tanto así que la industria de la refinación y petroquímica muestra un gran interés en el desarrollo de catalizadores selectivos hacia productos de mayor costo y de bajo impacto ambiental, aparte de ser resistentes al envenenamiento por el conte-

nido de azufre y nitrógeno en las corrientes de alimentación a los procesos catalíticos. Además, se tiene conocimiento de que en la hidrogenación catalítica de compuestos aromáticos con catalizadores metálicos soportados<sup>[6]</sup> el hidrógeno proveniente del "spillover" tiene un rol muy importante. Con el objetivo de estudiar la interacción del soporte  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el contenido metálico en presencia del diluyente WO<sub>3</sub> se ha sintetizado los sistemas Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Cu-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y caracterizado por DRX, TPR y SEM.

1 dines\_13delmas@yahoo.com, Departamento de Química Orgánica, FQIQ-UNMSM.

2 pmuzoh@unmsm.edu.pe, Departamento de Físicoquímica, FQIQ-UNMSM.



## II. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Síntesis de los sistemas catalíticos

En la síntesis de los sistemas catalíticos se han empleado reactivos: alfa alúmina malla 100,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{41}\text{W}_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  y agua bidestilada.

El catalizador  $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de composición 5%w de Ni y 95%w de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se ha obtenido por impregnación de Ni en alfa alúmina en solución amoniacal a pH 8,0 previo secado a 120 °C y calcinado a 500 °C por 5 horas.

El catalizador  $\text{Ni-W}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de composición 5%w de Ni, 13,1%w de W y 81,9%w de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se ha obtenido por impregnación de Ni y W en alfa alúmina en solución amoniacal a pH 8,0 previo secado a 120 °C y calcinado a 500 °C por 5 horas.

El catalizador  $\text{Ni-Cu-W}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de composición 3,9%w de Ni, 1,1%w de Cu, 13,1%w de W y 81,9%w de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se ha obtenido por impregnación de Ni, Cu y W en alfa alúmina en solución amoniacal a pH 8,0 previo secado a 120 °C y calcinado a 500 °C por 5 horas.

### 2.2. Caracterización de los sistemas catalíticos

Los tres sistemas catalíticos fueron caracterizados por DRX y TPR, mientras que las pruebas del SEM se han realizado para los dos sistemas  $\text{Ni-W}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni-Cu-W}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Los difractogramas de rayos X se han obtenido por el método del polvo, en un difractor Philips PW1710 con radiación  $\text{CuK}\alpha$ .

En el análisis por temperatura de reducción programada (TPR) se empleó el equipo (TPD/TPR 2900 Analyser, MICROMERITICS). 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 elec-

tronos retrodispersados y microanalizador EDAX DH-41.

## III. RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1. Análisis por DRX

Los resultados del análisis por DRX se muestran en la Figura N.º 1.

Analizando el difractograma<sup>[1]</sup>, correspondiente al catalizador  $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de composición 5%w de Ni y 95%w de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , calcinado a 500 °C por cinco horas, se observa claramente la presencia de los picos característicos del soporte fase alfa alúmina, mientras que el componente Ni(II) se encuentra formando la fase del óxido NiO, según la presencia de un solo pico característico a  $2\theta$  igual 37,17 grados, detectable a pesar de su poca intensidad. La poca intensidad se debe probablemente a que para tal composición, la fase del NiO esté ampliamente dispersada o que se encuentra en forma de microcristales poco detectables por DRX.

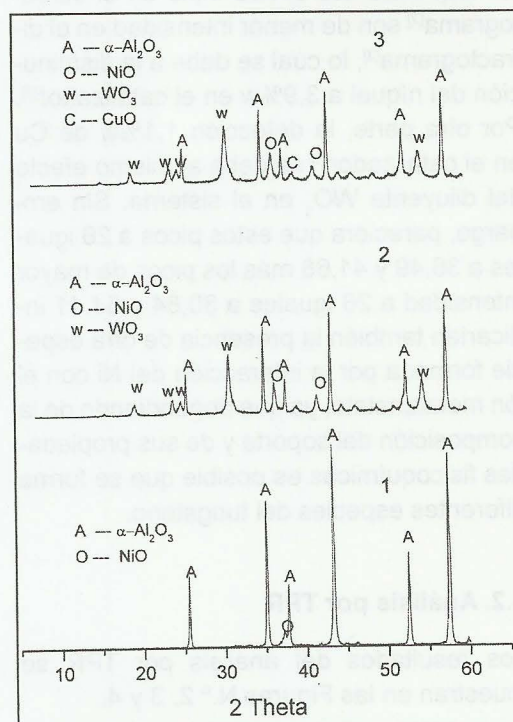


Fig. N.º 1. Difractogramas de rayos X de los sistemas catalíticos: (1)  $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (2)  $\text{Ni-W}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (3)  $\text{Ni-Cu-W}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



En el difractograma<sup>[2]</sup> correspondiente al catalizador Ni-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de composición 5%w de Ni, 13,1%w de W y 81,9%w de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinado a 500 °C por cinco horas, además de observar los picos correspondientes al soporte se ven los picos correspondientes al óxido de tungsteno(VI) y dos picos correspondientes al NiO a 2 $\theta$  iguales a 36,49 y 41,68. Aquí pareciera que la presencia del diluyente WO<sub>3</sub> permite la formación de cristales de NiO de mayor tamaño, lo que hace más detectable por DRX, ya que el porcentaje de níquel es la misma que la del catalizador.<sup>[1]</sup>

Analizando el difractograma<sup>[3]</sup> correspondiente al catalizador Ni-Cu-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de composición 3,9%w de Ni, 1,1%w de Cu, 13,1%w de W y 81,9%w de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinado a 500 °C por cinco horas, se observan los mismos picos correspondientes al soporte, al WO<sub>3</sub>, al NiO y aparece un pico de muy poca intensidad, pero diferenciable, correspondiente al CuO a 2 $\theta$  igual a 39,04. Además, se puede observar que los picos correspondientes al NiO visto en el difractograma<sup>[2]</sup> son de menor intensidad en el difractograma<sup>[3]</sup>, lo cual se debe a la disminución del níquel a 3,9%w en el catalizador<sup>[3]</sup>. Por otra parte, la detección 1,1%w de Cu en el catalizador<sup>[3]</sup> se debe al mismo efecto del diluyente WO<sub>3</sub> en el sistema. Sin embargo, pareciera que estos picos a 2 $\theta$  iguales a 36,49 y 41,68 más los picos de mayor intensidad a 2 $\theta$  iguales a 30,84 y 54,41 indicarían también la presencia de otra especie formada por la interacción del Ni con el ión metatungstato, ya que dependiendo de la composición del soporte y de sus propiedades fisicoquímicas es posible que se forme diferentes especies del tungsteno.

### 3.2. Análisis por TPR

Los resultados del análisis por TPR se muestran en las Figuras N.º 2, 3 y 4.

Analizando la Figura N.º 2, correspondiente al catalizador Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observan tres picos, de los cuales el primero a 352,9 °C.

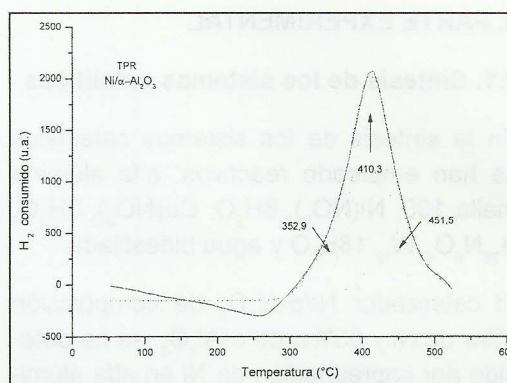


Fig. N.º 2. TPR del catalizador Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que muestra tres temperaturas máximas de reducción al aplicar la deconvolución gaussiana.

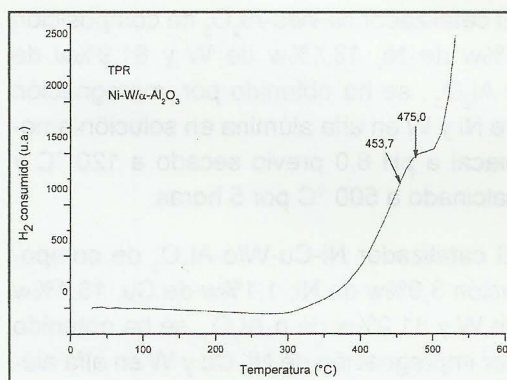


Fig. N.º 3. TPR del catalizador Ni-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que muestra las temperaturas de reducción halladas al aplicar la deconvolución gaussiana por tramo.

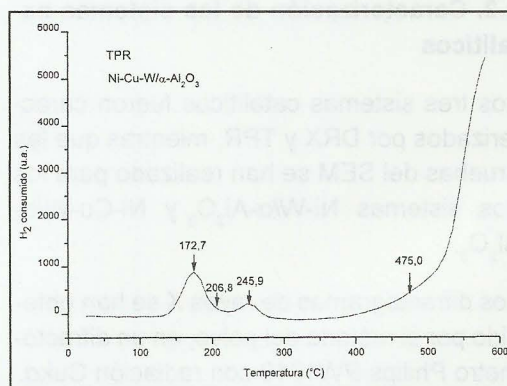


Fig. N.º 4. TPR del catalizador Ni-Cu-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que muestra las temperaturas de reducción halladas al aplicar la deconvolución gaussiana por tramos.

Corresponde a la reducción de una pequeña fracción de Al<sup>+3</sup> que se encuentra en la alúmina, mientras que el segundo a 410,3



°C y el tercero a 451,5 °C picos se debe a la reducción del NiO, que se encuentra tanto a nivel de superficie externa como a nivel de la superficie interna, respectivamente. En la Figura N.º 3, correspondiente al sistema catalítico Ni-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa la presencia de dos temperaturas de reducción 453,7 y 475,0 °C, que corresponden a la reducción del NiO en presencia del diluyente WO<sub>3</sub>. Además, en tal espectro no se observa la reducción del diluyente.

Finalmente, analizando la Figura N.º 4, que es el espectro TPR del sistema catalítico Ni-Cu-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observan cuatro temperaturas de reducción, de las cuales la primera 172,7°C y la segunda 206,8 °C corresponden a la reducción del CuO, que se encuentran tanto a nivel de superficie externa como a nivel de superficie interna, respectivamente.

La tercera 245,9 °C, correspondería a la reducción del WO<sub>3</sub> hasta WO<sub>2</sub>. Finalmente la cuarta 475,0 °C correspondería a la reducción del NiO. Asimismo, se observa que los resultados del análisis por TPR, muestra una disminución en la temperatura de reducción del CuO<sup>[7]</sup> por efecto de sinergia en presencia del NiO y del diluyente. Finalmente el análisis de los espectros TPR mostrados en la figuras numero 3 y 4 permite afirmar que no se ha alcanzado a reducir totalmente al óxido WO<sub>3</sub>.

### 3.3. Análisis por SEM

Los resultados del análisis por SEM se muestran en las Figuras 5 y 6.

Analizando la Fig. N.º 5, que corresponde a la micrografía y el análisis de composición superficial EDAX del catalizador Ni-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observa que los porcentajes en peso de W y Ni, dados como 32,92%w y 10,00%w, respectivamente, son mayores que la composición global dada por 5,0%w de Ni y 13,1%w de W. Asimismo, en la

micrografía se observa que el WO<sub>3</sub> se encuentra bien dispersado. De forma similar, el análisis del espectro TPR del sistema catalítico Ni-Cu-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrada en la Fig. N.º 6, indica que los porcentajes en peso de W, Ni y Cu en la superficie son 22,33%w, 8,22%w y 1,76%w, respectivamente. Éstos valores siguen siendo mayores que la composición global dada por 3,9%w de Ni, 1,1%w de Cu y 13,1%w de W, también aquí la micrografía muestra la dispersión del WO<sub>3</sub> en la superficie.

Asimismo, según la micrografía de la Fig. N.º 5, en el catalizador Ni-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el tamaño de las partículas se encuentran entre 50 y 80 nm, mientras que en el catalizador Ni-Cu-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encuentra entre 20 y 40 nm, lo cual se debe probablemente a la presencia del cobre.

## IV. CONCLUSIONES

Producto del análisis y discusión de los resultados obtenidos, se concluye lo siguiente: En los tres sistemas catalíticos sintetizados por impregnación, secado y calcinado a 500 °C por 5 horas, sus componentes metálicos se encuentran en forma de óxidos de Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y W<sup>6+</sup>, respectivamente según los resultados del análisis por DRX.

La composición metálica expresada en %w, en la superficie (SEM - EDAX) de los catalizadores Ni-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Cu-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son mayores con respecto a su composición global.

Según los resultados del análisis por TPR la temperatura de reducción del CuO ha disminuido con respecto a la del óxido puro por efecto de sinergia. Además se observa la reducción del WO<sub>3</sub> a WO<sub>2</sub> en el catalizador Ni-Cu-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en presencia de Cu. Asimismo, se concluye que la temperatura de reducción del WO<sub>3</sub> debe estar por encima de 600 °C.



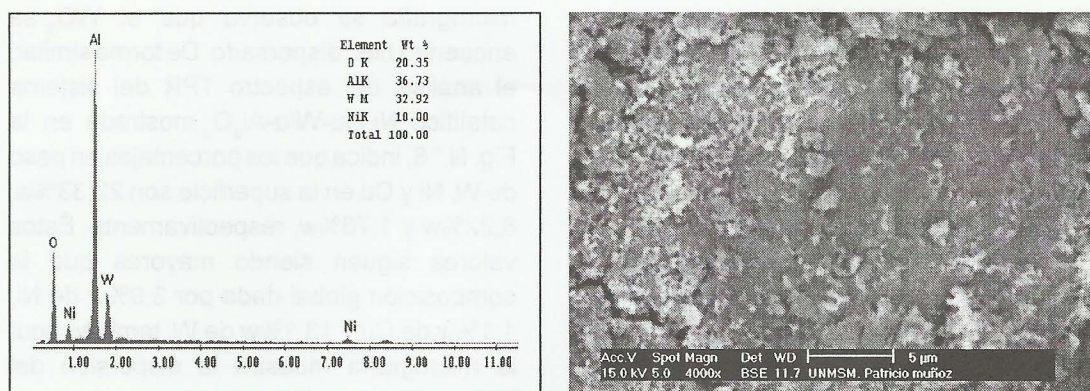


Fig. N.º 5. Micrografía SEM: Análisis por EDAX del Catalizador Ni-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 500°C.

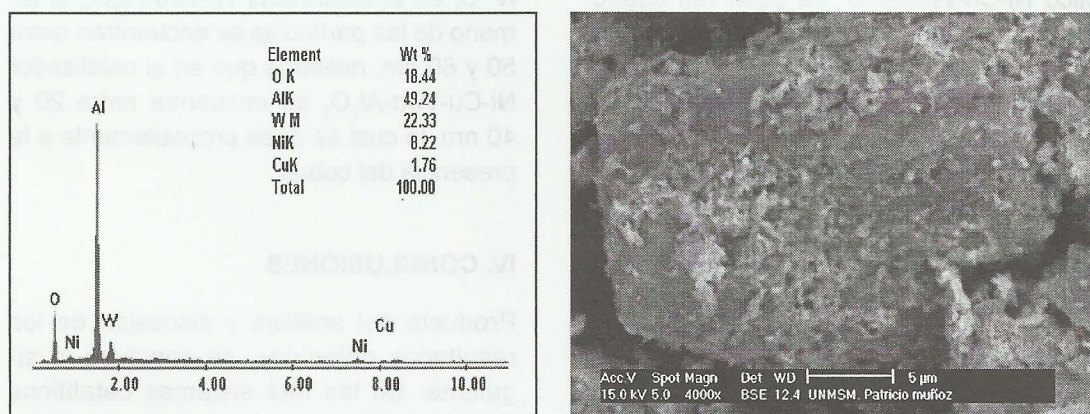


Fig. N.º 6. Micrografía SEM: Análisis por EDAX del Catalizador Ni-Cu-W/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 500 °C.

## V. AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento especial a los doctores: A. Antiñolo; A. Otero, de la UCLM-España; por su apoyo con las pruebas de DRX y TPR.

## VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Smeds S *et al.* Applied Catalysis A-General. 1996 141: 207-228.
- [2] Muñoz PE. Estudio de sistemas catalíticos de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO y CuO en la hidrogenación del benceno. [Tesis de Magíster en Química]. Lima: UNMSM; 1998.
- [3] Arteaga A, Manterota T, Oropeza A, Sanchez J, Choren E. Libro de resúmenes del XXIV Congreso Latinoamericano de Química. 2000. p. 109-114.
- [4] Reyes P, Fernández J, Pecchi GG, Fierro JL. Libro de resúmenes del XXIV Congreso latinoamericano de Química. 2000. p. 109-114.
- [5] Muñoz PE, Arroyo J. Boletín de la Sociedad Química del Perú. 2002. Volumen LXVIII (4): 200-212.
- [6] Fierro G, Lo M *et al.* Topics in Catálisis. 2000.10: 39-48.
- [7] Muñoz PE. Revista Peruana de Química e Ingeniería Química. 2006. Volumen 9 (2): 18-22.
- [8] Wang J, Huang L, Li Q. Applied Catalysis A-General. 1998.175: 1-2, 191-199.