

NiO soportado en óxidos de Si y Al: modificación del contenido de Si y su efecto en la deshidrogenación oxidativa de etano.

Brussino, Paula; Mehring, Erika Liset; Ulla, María Alicia; Bortolozzi, Juan Pablo.*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina. jpbortolozzi@fiq.unl.edu.ar*

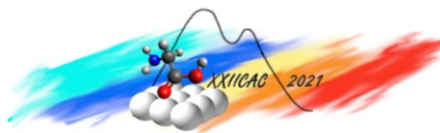
Palabras Claves: NiO, SiO₂-Al₂O₃, reacción DOE, etileno.

Resumen

Se estudiaron óxidos de silicio-aluminio con contenidos variables de SiO₂ (10, 20 y 40%p/p) como soportes para NiO (40%p/p Ni), Ni₄₀Si_xAl. Estos catalizadores se aplicaron a la deshidrogenación oxidativa de etano (DOE). Con fines comparativos se prepararon dos catalizadores utilizando los óxidos puros SiO₂ y Al₂O₃. Las formulaciones se caracterizaron mediante adsorción BET, SEM-EDX, XRD, HR-TEM, Raman y XPS. Los resultados mostraron que al aumentar el contenido de sílice en los soportes se debilitaron ligeramente las interacciones NiO-soporte, lo que generó un aumento en la conversión. Por otro lado, esto no tuvo un efecto marcado en la selectividad a etileno, alcanzando valores de 85 – 80% a 450 °C. Esto fue el resultado de elevadas interacciones NiO-soporte y especies de Ni homogéneamente distribuidas. En cuanto a los catalizadores basados en óxidos puros, cuando se utilizó sílice se obtuvieron partículas más grandes y aisladas, heterogéneamente distribuidas y con propiedades similares al NiO volumétrico; mientras que al utilizar alúmina la distribución fue más homogénea y las interacciones fueron más fuertes, aunque más débiles que las correspondientes a Ni₄₀Si_xAl. Sin embargo, con la utilización de óxidos de Si y Al se lograron selectividades mayores a las alcanzadas al utilizar alúmina.

Abstract

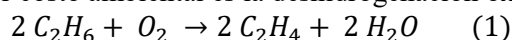
Silicon-aluminum oxides with different SiO₂ contents (10, 20 and 40 wt.%) were studied as supports for NiO (40 wt.% Ni), Ni₄₀Si_xAl. These catalysts were tested in the oxidative dehydrogenation of ethane (ODE) reaction to produce ethylene. With aims of comparison, two catalysts using the pure oxides, SiO₂ and Al₂O₃, were also prepared. The catalytic formulations were characterized by BET adsorption, SEM-EDX, XRD, HR-TEM, Raman and XPS. The results showed that when the SiO₂ amount in the supports increased the NiO-support interactions got somewhat weakened, generating an increase in ethane conversion. On the other hand, this did not have a marked effect on ethylene selectivity, reaching values of 85 – 80% at 450 °C. This was the result of strong NiO-support interactions and homogeneously distributed Ni species. As to the pure oxides-based catalysts, when silica was used big, isolated and poorly distributed NiO particles were generated, with similar properties to those of bulk NiO; whereas by using alumina the distribution was more homogeneous and the interactions stronger, though weaker than the ones of Ni₄₀Si_xAl. However, by using Si-Al oxides higher ethylene selectivity values were obtained, in comparison to using alumina.



Introducción

Muchos de los productos que utilizamos a diario, como textiles, pinturas, farmacéuticos, electrónicos, cosméticos, entre otros, provienen de un precursor particular, el etileno. Su producción a nivel mundial en 2019 fue de 191,5 millones de toneladas métricas (MTM) y se proyecta que este valor sea de 207,4 MTM para el año 2027 [1]. El proceso de obtención más establecido mundialmente es el craqueo con vapor de naftas y etano. Desafortunadamente esta metodología genera un impacto ambiental negativo ya que requiere de temperaturas muy elevadas para ser llevado a cabo (superiores a 800 °C) y emite grandes cantidades de CO₂ y NO_x, gases de efecto invernadero.

Teniendo en cuenta la situación agravante del aumento de temperatura de la Tierra, es imperativo reemplazar esta tecnología por otra más amigable con el medioambiente. Una ruta atractiva para producir etileno con un menor costo ambiental es la deshidrogenación oxidativa de etano –DOE– (1).



Esta reacción es exotérmica, por lo que puede operar a temperaturas relativamente bajas (menores a 500 °C). Además, el etano es fácilmente adquirible de las reservas de gas natural y el co-producto de reacción es agua. A pesar de estas ventajas, otras dos reacciones ocurren en paralelo: la oxidación total del etano y la oxidación del etileno producido. Es por ello que el gran desafío es lograr desarrollar un catalizador que sea selectivo. Las formulaciones catalíticas más estudiadas para esta reacción son las basadas en óxidos metálicos, como los de vanadio, molibdeno, niobio y níquel. Entre estos, los catalizadores compuestos por NiO son los más atractivos ya que éste es relativamente económico en comparación con los demás. El óxido de níquel volumétrico es activo en la reacción DOE pero su selectividad es baja (~35% a 400 °C). Sin embargo, si este óxido se deposita en un material adecuado se pueden lograr valores de selectividad mejorados. La elección del soporte a utilizar está marcadamente ligada a la naturaleza del mismo así como también a algunas propiedades como superficie específica, acidez, entre otras, ya que estos parámetros tienen influencia en las interacciones NiO-soporte y, por ende, en el desempeño catalítico. En general, soportes ácidos y de elevada superficie benefician la selectividad [2]. Uno de ellos es la γ -alúmina, con la cual se logran obtener valores de selectividad a etileno de 70 – 75%, producto de la elevada interacción entre las especies de Ni y la alúmina. Aún así, si bien los valores de selectividad que se logran son elevados, los niveles de conversión de etano correspondientes son bajos, 10 – 15%. Esto es una limitación importante para la implementación industrial de este tipo de catalizadores.

En este contexto, resulta necesario explorar diferentes soportes con los cuales se puedan obtener mayores conversiones y elevadas selectividades. Teniendo en cuenta que la interacción de la sílice con el óxido de níquel es baja, se plantea el empleo de óxidos comerciales de sílice-alúmina como soportes para el NiO, con contenidos de SiO₂ variables. Asimismo, considerando las elevadas superficies específicas que poseen estos materiales, se propone utilizar una carga de níquel de 40%.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Se utilizaron tres soportes diferentes que consistieron en oxihidróxidos de Si y Al con distintos contenidos de SiO₂: 10, 20 y 40%p/p. Estos materiales se calcinaron en flujo de aire a 500 °C durante 4 h. Los soportes finales se denominaron Si_xAl, donde $x = 10, 20$ ó 40%p/p SiO₂. Además, con fines comparativos se utilizaron como soportes sílice Aerosil200® (Si100) y alúmina Sasol® (Al100).

Para preparar los catalizadores se utilizó el método de impregnación húmeda. Cada soporte se añadió a una solución de Ni(NO₃)₂·6H₂O colocada en un baño de agua a 80 °C, bajo agitación suave. Se evaporó el líquido lentamente hasta obtener una pasta de color verde. Luego se colocó en una estufa a 120 °C durante la noche y finalmente se calcinó en flujo de aire a 500 °C por 2 h. La cantidad de precursor de Ni disuelta se correspondió a un 40%p/p Ni final con respecto a la masa de soporte. Los catalizadores se denominaron Ni40Si_xAl, donde x indica el porcentaje de SiO₂ en el soporte.

Además, los catalizadores preparados con sílice y alúmina puras se nombraron de la siguiente manera: Ni40Si100 y Ni40Al100.

Caracterización de los soportes y catalizadores

Adsorción de N_2 . Se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2020. Las muestras se trataron previamente en vacío a 250 °C durante 3 h.

Difracción de rayos X (XRD). Se empleó un difractómetro de rayos X Shimadzu XD-D1 con fuente Cu $K\alpha$, a una velocidad de barrido de 2°/min, de $2\theta = 10^\circ$ a 80° .

Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM). Se utilizó un microscopio JEOL JEM-2100 Plus equipado con un EDS Oxford X-MAX 65 T. Las observaciones se realizaron en los modos HRTEM y HAADF, con una tensión de aceleración de 200 kV.

Espectroscopia Raman (LRS). Se utilizó un espectrómetro Raman LabRam (Horiba-Jobin-Yvon) acoplado a un microscopio confocal Olympus (lente de 50 X). La longitud de onda de excitación fue de 532.13 nm. La potencia del láser se fijó en 30 mW.

Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS). Se empleó un equipo multitécnica SPECS equipado con una fuente de rayos X monocromática dual Ag/Al y un analizador hemisférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y con un ánodo de Al monocromático operado a 300 W.

Evaluaciones catalíticas

Se llevaron a cabo en un sistema de flujo entre 300 y 450 °C. La composición de la alimentación fue 6% C_2H_6 , 6% O_2 y balance con He, con una relación W/F_{total} de 0,6 g s/cm³. En cada ensayo se utilizaron 500 mg de catalizador. Los únicos productos detectados fueron C_2H_4 y CO_2 .

Resultados y discusión

La **Figura 1** muestra el desempeño catalítico obtenido de todos los catalizadores. A pesar de tener el mismo contenido de níquel presentaron distintos valores de conversión de etano (**Figura 1.a**). Esto evidencia una influencia del soporte en los resultados catalíticos. Particularmente, la conversión aumentó con el contenido de sílice en los catalizadores Ni40Si x Al. Por otro lado, cuando el soporte consistió en sílice pura, Ni40Si100, la conversión fue marcadamente mayor, específicamente 2,1 veces más alta en comparación con Ni40Si40Al. Además, cuando el soporte fue alúmina (Ni40Al100), la curva de conversión fue muy similar a la de Ni40Si40Al.

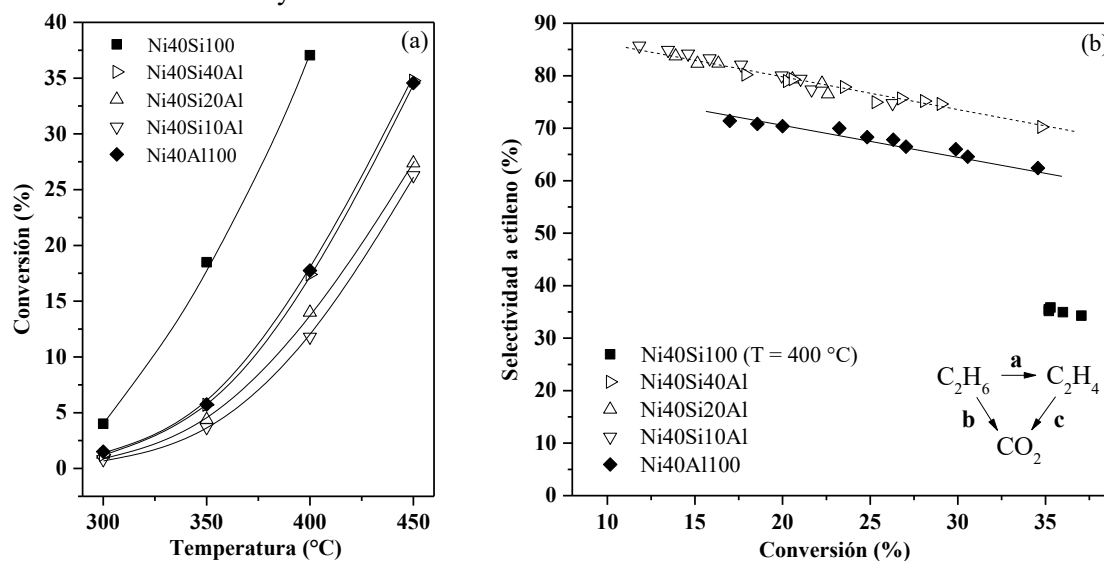
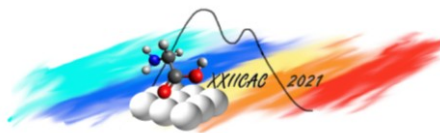


Figura 1. Conversión de etano en función de la temperatura, $W/F = 0,6$ g s/cm³ (a) y selectividad a etileno vs. conversión de etano, $T = 450$ °C, $W/F = 0,18 - 1,5$ g s/cm³ (b).



Otro comportamiento muy diferente se observó en cuanto a la selectividad a etileno en función de la conversión de etano (**Figura 1.b**). Los tres catalizadores Ni40SixAl presentaron valores de selectividad muy similares entre sí a pesar de poseer distintos contenidos de sílice en el soporte, mientras que ésta fue alrededor de 15% menor para Ni40Al100 y marcadamente menor en el catalizador Ni40Si100, ~56% (reacción a). Estos resultados indican que la utilización de óxidos de sílice-alúmina para la deposición de NiO resulta beneficiosa para la selectividad hacia el producto de interés. Por otra parte, tanto los catalizadores Ni40SixAl como Ni40Al100 presentaron una tendencia leve de oxidación del etileno producido (reacción c, pendiente de la recta) y similares entre sí.

Algunos datos de los soportes y catalizadores se muestran en la **Tabla 1**. Las superficies específicas de los soportes de sílice-alúmina (SixAl) resultaron mayores a las correspondientes a los óxidos puros (Si100 y Al100). Además, Al100 presentó mayor área BET que Si100. Esto es consistente con los valores de selectividad obtenidos con cada sistema catalítico, siendo los más elevados los correspondientes a los soportes SixAl, ya que se encuentra reportado en la literatura que

Tabla1. Datos sobre los soportes y catalizadores.

Muestra	S_{BET}^a (m^2/g)	Relaciones	Relaciones	$P \left(\frac{g_{C_2H_4}}{kg_{Ni} \cdot h} \right)$ $T = 400 \text{ } ^\circ C$
		nominales ^b	empíricas ^b	
		Si/(Al+Si)	Si/(Al+Si)	
Si100	182,5	1,00	n. c.	n. c.
Si10Al	316,3	0,09	0.11 ± 0.01	n. c.
Si20Al	327,1	0,17	0.21 ± 0.04	n. c.
Si40Al	392,7	0,35	0.39 ± 0.04	n. c.
Al100	249,0	0,00	n. c.	n. c.
		Ni/Soporte	Ni/Soporte	
Ni40Si100	108,3	0,40	n. d.	143,1
Ni40Si10Al	203,7	0,35	0.17 ± 0.02	110,6
Ni40Si20Al	243,9	0,35	0.20 ± 0.04	127,0
Ni40Si40Al	261,7	0,35	0.23 ± 0.05	153,3
Ni40Al100	121,2	0,40	n. d.	139,1

(a) Superficie específica BET, (b) Soporte = Al + Si para Ni40SixAl, Si para Ni40Si100 y Al para Ni40Al100, n. c. = no corresponde, n. d.= no disponible

de Ni. Mientras que la pérdida fue de 24 – 37% para los catalizadores Ni40SixAl, las correspondientes a los óxidos puros Ni40Si100 y Ni40Al100 fueron mayores, 41 y 51%, respectivamente. Por otra parte, las relaciones molares determinadas para los catalizadores Ni40SixAl fueron menores a las nominales y con desviaciones estándar un tanto altas, lo que infiere que la distribución del Ni es algo heterogénea.

Las diferentes fases cristalinas se estudiaron mediante XRD (no se muestra). Se detectaron difracciones correspondientes a sílice amorfa, γ -Al₂O₃ y NiO. Los tamaños de cristalita estimados mediante la ecuación de Scherrer para Ni40Si10Al, Ni40Si20Al y Ni40Si40Al fueron 6,7; 7,6 y 12,5 nm respectivamente, mientras que cuando se utilizó alúmina pura éste fue de 12.3 nm. Por otro lado, al utilizar sílice pura como soporte el valor fue el más elevado: 19,8 nm.

Mediante HR-TEM se analizó la estructura del NiO y su distribución (**Figura 2** y **Figura 3**). En la **Figura 2** se pueden observar micrografías representativas de los catalizadores Ni40Si100, Ni40Si40Al y Ni40Al100. Además, se muestran los patrones FFT para cada una de ellas. Se puede ver que cuando el soporte fue sílice pura (a y b), las partículas de NiO resultaron de tamaños de aproximadamente 20 nm y se encontraron más bien aisladas. Además, se observaron cristales de forma hexagonal, similares a los de NiO volumétrico [3] con planos bien definidos (b). Por otro lado, cuando el soporte fue alúmina pura (e y f), algunos de los planos se pudieron ver con menor definición, mientras que otros se presentaron más definidos formando parte de cristales hexagonales (f). Este también fue el caso para Ni40Si40Al (c y d) pero cabe destacar que no se visualizaron cristales con forma hexagonal. Estos

los soportes con elevada superficie específica benefician la selectividad [2]. Asimismo, la productividad de etileno aumentó con el contenido de sílice en los catalizadores Ni40SixAl, lo que demuestra que se puede sacar mayor provecho de la fase activa modificando este parámetro. Cabe destacar que la mayor productividad correspondió a Ni40Si40Al.

Por otro lado, las relaciones molares obtenidas por SEM-EDX para los soportes resultaron muy cercanas a las nominales. Al incorporar níquel en estos soportes la superficie específica sufrió una disminución en todos los casos, esperada debido al alto contenido

resultados indicarían que cuando se encuentra presente la alúmina las especies de NiO estarían mejor distribuidas sobre el soporte (Ni40Al100 y Ni40Si40Al).

La distribución de estas especies se estudió mediante mapeo (Figura 3). En el catalizador Ni40Si40Al las especies de níquel se distribuyeron de manera homogénea, mientras que en Ni40Si100 y Ni40Al100 la distribución fue algo más heterogénea.

Asimismo, la cuantificación en

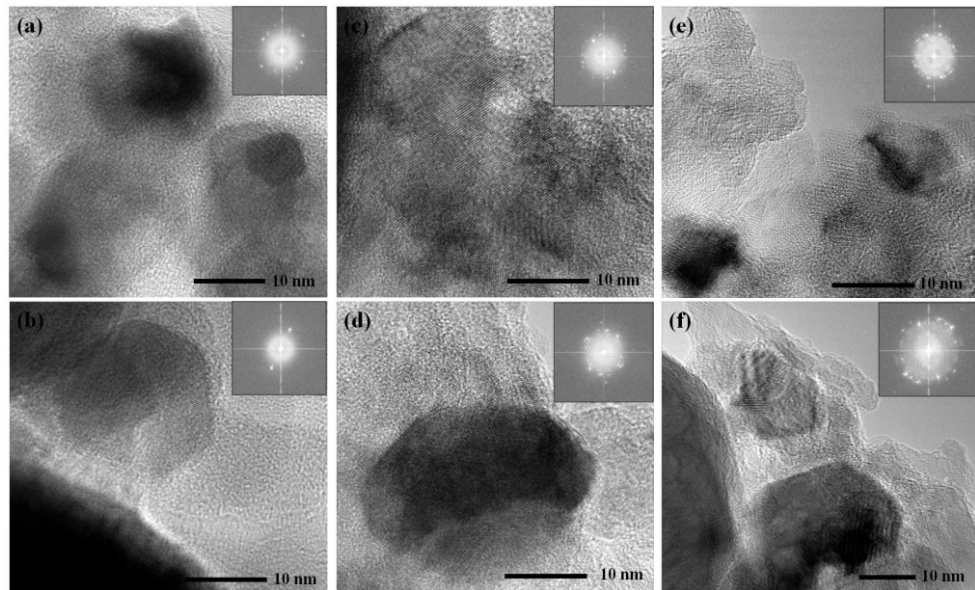


Figura 2. Micrografías HR-TEM de los catalizadores Ni40Si100 (a y b), Ni40Si40Al (c y d) y Ni40Al100 (e y f). Insertos: patrones FFT de cada micrografía.

las zonas analizadas reforzó lo observado, ya que la relación molar Ni/(Al+Si) promedio para el sistema Ni40Si40Al fue de $0,27 \pm 0,11$, siendo la correspondiente a Ni40Si100 $1,24 \pm 0,94$. En el caso de Ni40Al100 este valor también fue marcadamente elevado. Estos resultados demuestran que el soporte (Si40Al) es propicio para una distribución más homogénea de las especies de Ni.

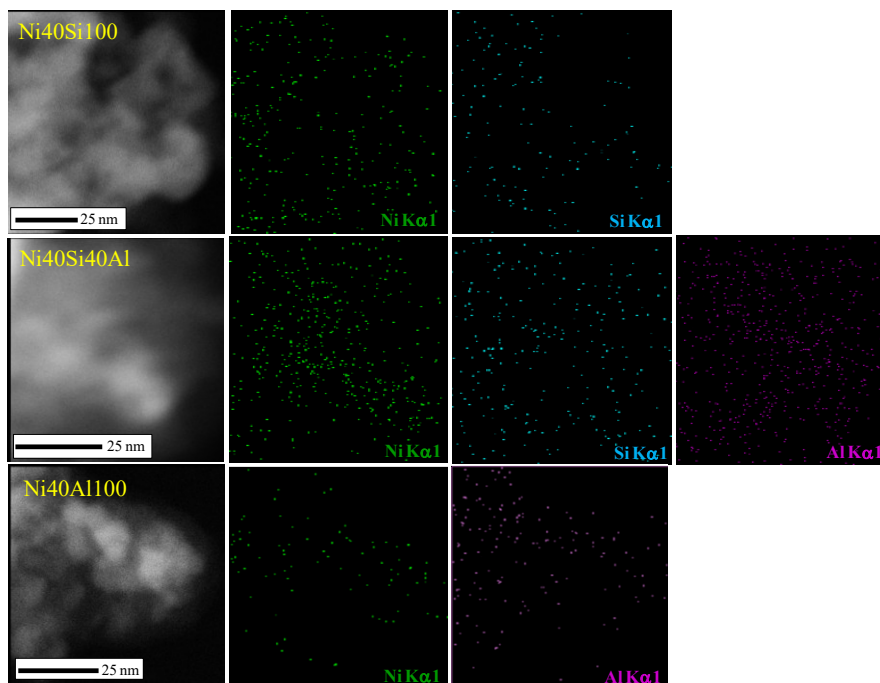


Figura 3. Mapeos individuales (HR-TEM) de los elementos Ni, Si y Al.

onda, lo que indica que en éstos las interacciones NiO-soporte son más fuertes. Por otra parte, este corrimiento fue menor con el aumento del contenido de sílice en los sistemas Ni40SixAl, lo que sugiere que al aumentar la proporción de SiO₂ en el soporte se debilitan estas interacciones. Por su parte, en el catalizador Ni40Al100 la señal estuvo centrada en 516 cm^{-1} , muy cercana a la

Teniendo esto en cuenta, se investigaron las interacciones NiO-soporte para todos los catalizadores tanto a nivel volumétrico como superficial (Figuras 4.a y 4.b). Los espectros Raman se muestran en la Figura 4.a. El catalizador Ni40Si100 presentó un espectro muy similar al del NiO volumétrico: una señal ancha y asimétrica centrada en $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ con una contribución en $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ [4], mientras que en los demás catalizadores esta señal se encontró desplazada a mayores números de

correspondiente a Ni₄₀Si₄₀Al (519 cm⁻¹). Estos resultados son consistentes con los valores de conversión obtenidos.

Las propiedades de las especies de níquel en la superficie se analizaron mediante XPS (Figura 4.b). El espectro de NiO volumétrico presenta un pico de Ni 2p_{3/2} asimétrico con un hombro marcado alrededor de 854 eV [5]. Nuevamente, el catalizador Ni₄₀Si₁₀₀ presentó un espectro muy similar al de NiO, lo que es consistente con todos los demás resultados presentados para este sistema y con su desempeño catalítico, análogo al de NiO: elevada conversión y baja selectividad a etileno [6]. Por otra parte, el espectro correspondiente a Ni₄₀Al₁₀₀

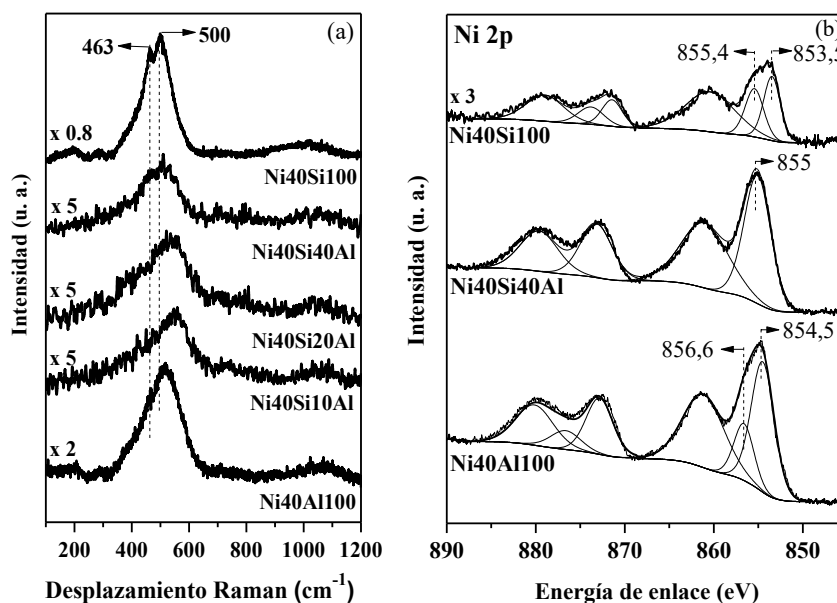


Figura 4. Espectros Raman de los catalizadores (a) y espectros XPS de Ni₄₀Si₁₀₀, Ni₄₀Si₄₀Al y Ni₄₀Al₁₀₀ en la región Ni 2p.

también presentó este hombro, y además otra componente perteneciente a especies de Ni²⁺ con elevada interacción con el soporte (856,6 eV), lo que explica su alta selectividad. Finalmente el catalizador Ni₄₀Si₄₀Al, en representación también de Ni₄₀Si₁₀Al y Ni₄₀Si₂₀Al, exhibió esta señal a 855 eV, lo que indica que las especies Ni²⁺ poseen elevada interacción con el soporte.

Conclusiones

Los resultados de este trabajo demuestran que es posible modificar las propiedades de las especies de Ni depositadas en soportes de sílice-alúmina mediante la variación del contenido de sílice. Se logró aumentar la conversión de etano sin pérdida de selectividad mediante el debilitamiento suave de las interacciones NiO-soporte. Además, la utilización de los mismos permitió obtener selectividades a etileno aún más elevadas que la del soporte conocido por su alta selectividad: γ -alúmina.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento recibido de la ANPCyT (PME-87 PAE 36985) para la compra del equipo Láser RAMAN y el apoyo económico del CONICET y la Universidad Nacional del Litoral. Además se agradece al MinCTIP-ASACTei por el aporte financiero para la compra del microscopio HR-TEM (AC-2015-0002).

Referencias

- [1] Global Ethylene Industry. <https://www.reportlinker.com/p05817771/Global-Ethylene-Industry.html> (accessed February 12, 2021).
- [2] C.A. Gärtner, A.C. VanVeen, J.A. Lercher, *ChemCatChem*. 5 (2013) 3196–3217.
- [3] D. Su, M. Ford, G. Wang, *Sci. Rep.* 2 (2012) 1–7.
- [4] B. Savova, S. Loridant, D. Filkova, J.M.M. Millet, *Appl. Catal. A Gen.* 390 (2010) 148–157.
- [5] E. Heracleous, A.F. Lee, K. Wilson, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 231 (2005) 159–171.
- [6] Z. Skoufa, G. Xantri, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *Appl. Catal. A Gen.* 471 (2014) 107–117.