



UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE-L

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS $\text{Ni-K} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

AUTOR: YACCHIREMA SILVA, CARLOS DAVID

DIRECTOR: ING. DONOSO QUIMBITA , CATERINE ISABEL MSc.





INTRODUCCIÓN

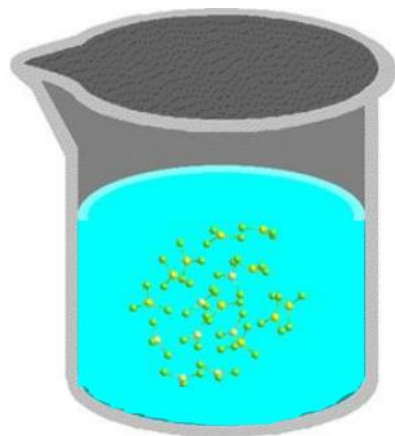
METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

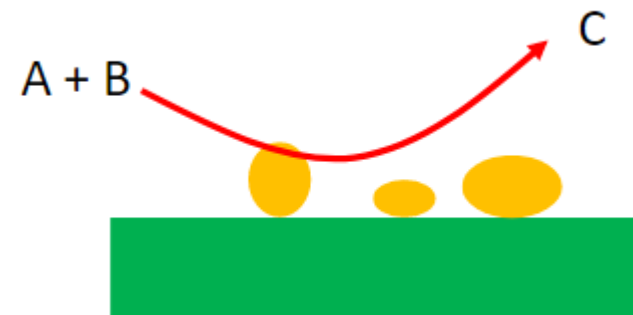
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Catálisis

Proceso mediante el cual se modifica la velocidad de una reacción química, tomando en cuenta el mecanismo de transformaciones a nivel molecular.



Catálisis homogénea



Catálisis heterogénea

Catalizador

Sustancia que acelera la velocidad de reacciones químicas sin intervenir en la reacción neta.

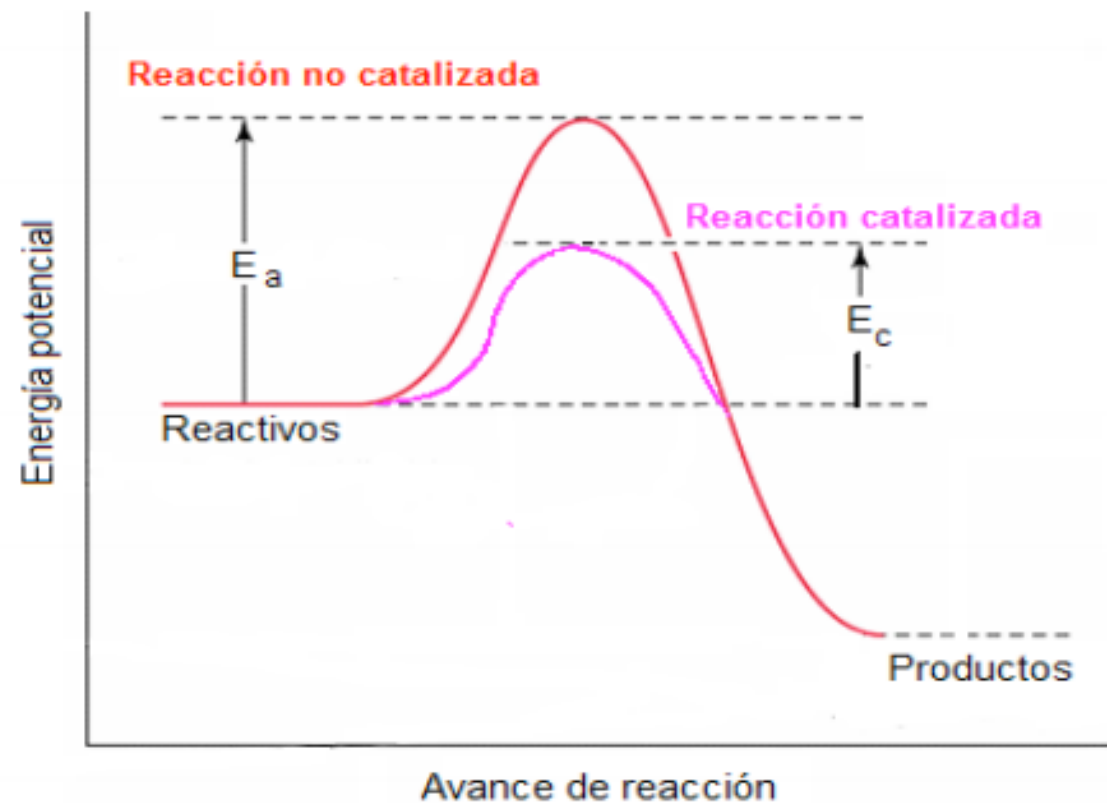
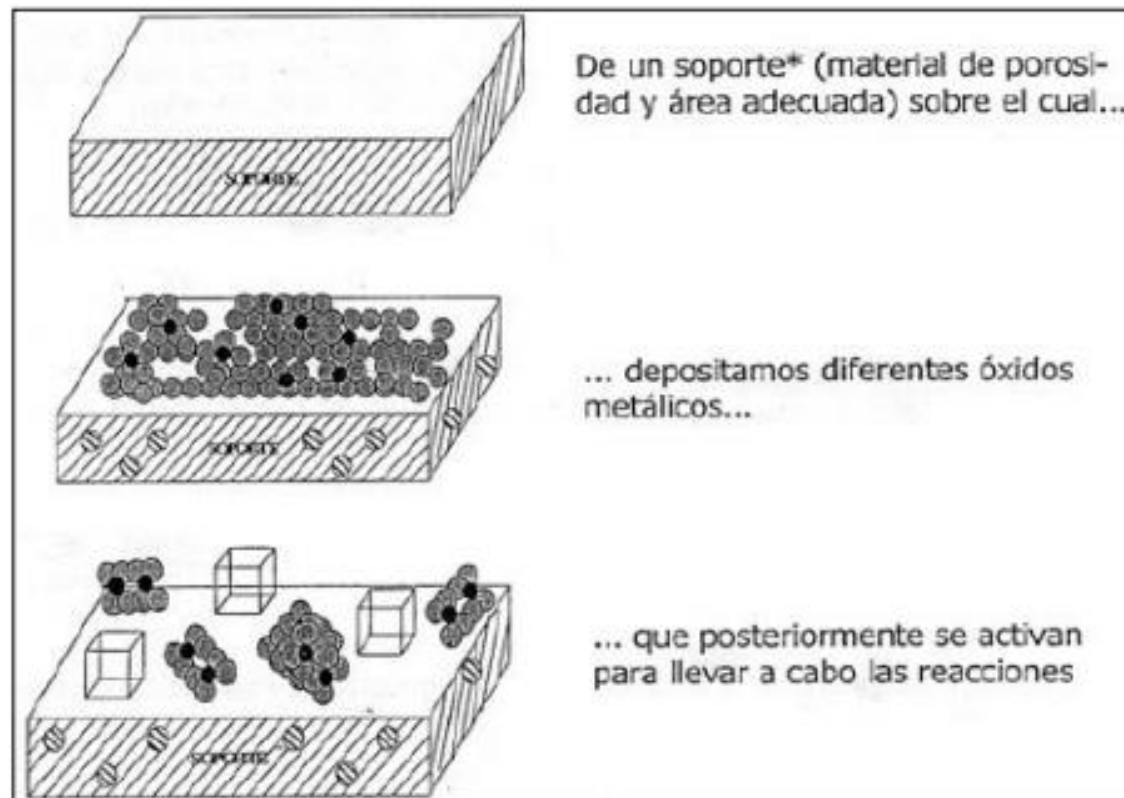


Diagrama energético de una reacción catalizada y sin catalizar

Catalizadores metálicos soportados

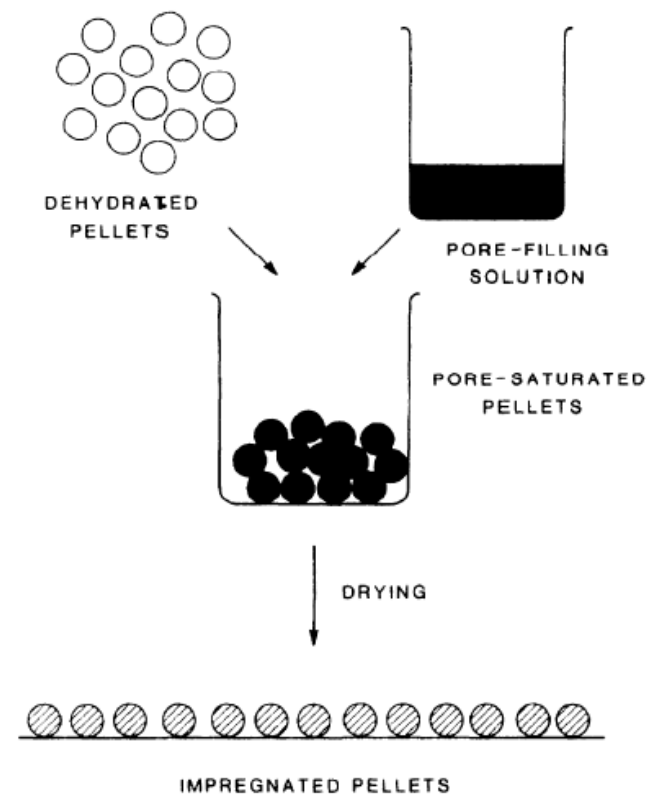
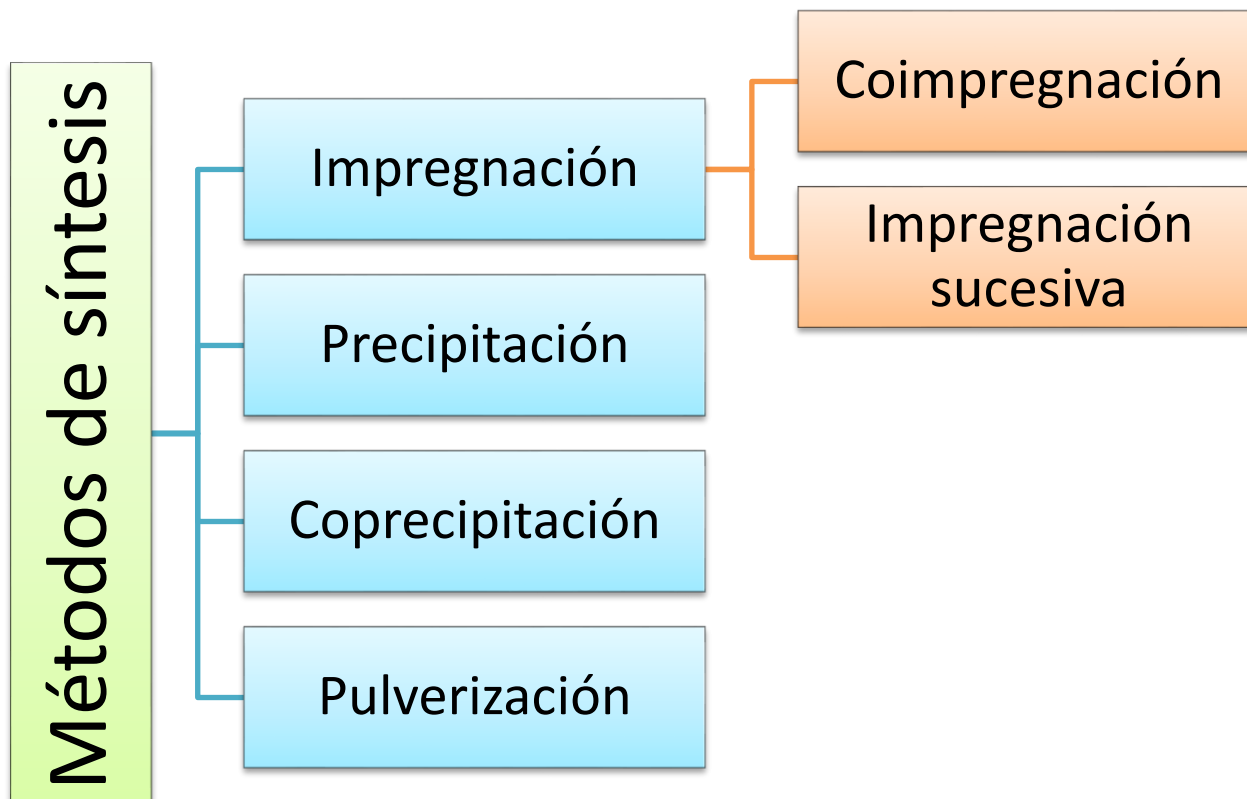
Componentes:

- Sitio activo.
- Soporte.
- Promotor.



Catalizador metálico soportado.

Catalizadores metálicos soportados

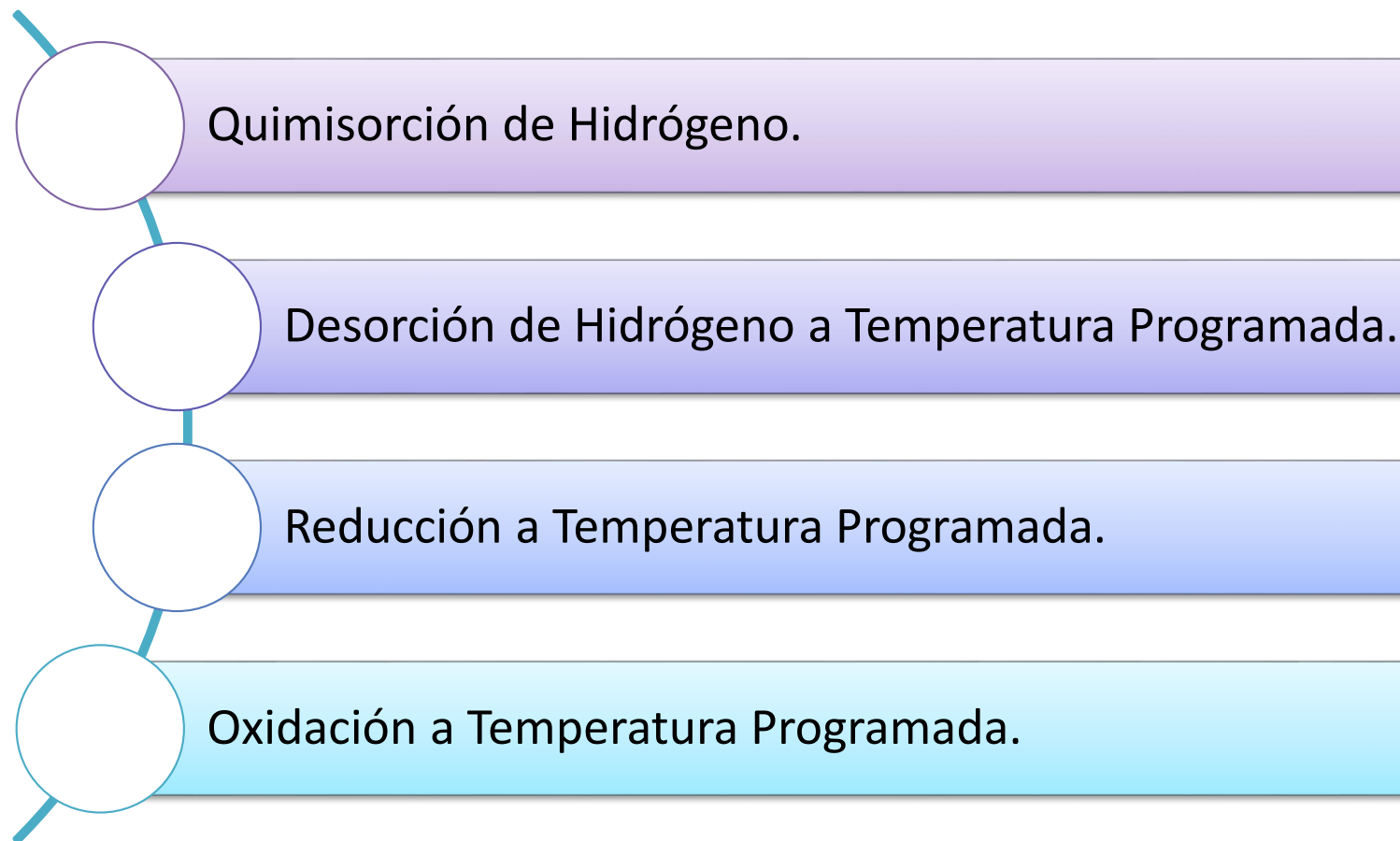


Esquema de la impregnación del componente activo sobre un soporte.

Técnicas de caracterización



Sistema automático de caracterización de catalizadores.



OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar y caracterizar catalizadores bimetálicos Ni-K / γ -Al₂O₃.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar catalizadores bimetálicos del tipo Ni-K/ γ -Al₂O₃ con diferentes concentraciones de potasio, utilizando los métodos de coimpregnación e impregnación sucesiva.
- Determinar el área superficial metálica mediante quimisorción de hidrógeno.
- Determinar el nivel de adsorción de hidrógeno en las especies reducidas mediante la técnica de desorción de hidrógeno a temperatura programada (TPD-H₂).
- Identificar las especies reducidas en superficie mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR).
- Establecer el grado de oxidación de las especies reducidas a través de la técnica de oxidación a temperatura programada (TPO).



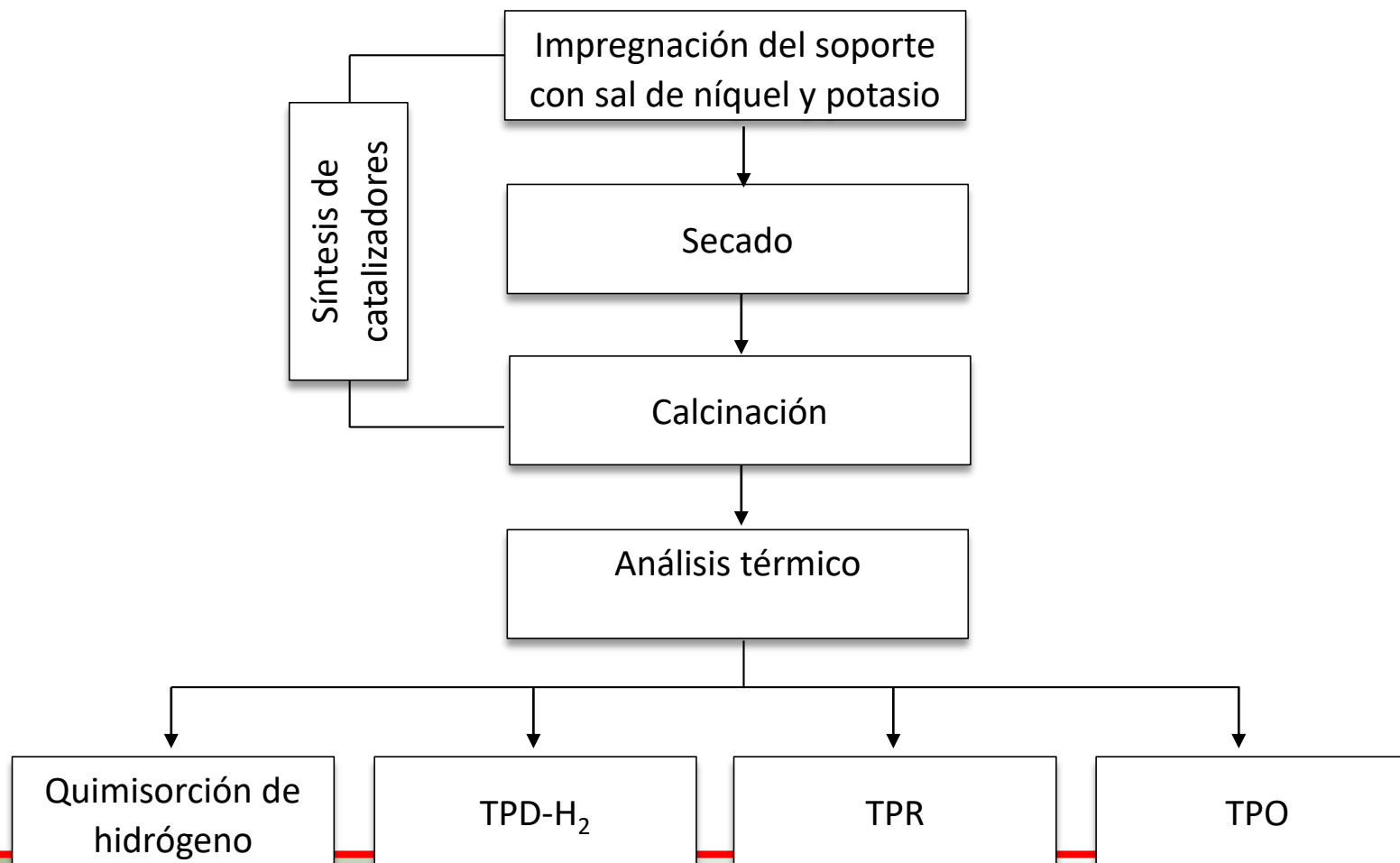
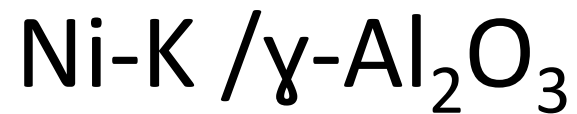
INTRODUCCIÓN

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Síntesis de los catalizadores bimetálicos

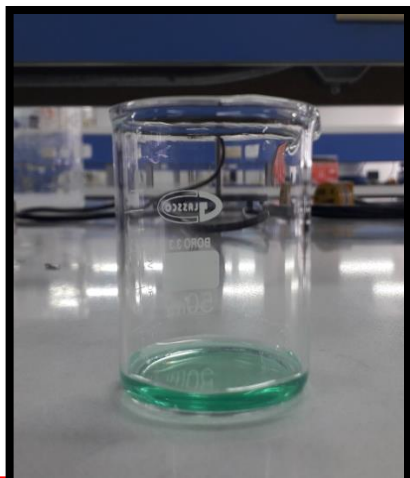


Esquema de síntesis y caracterización.

Impregnación



Solución de KNO_3



Solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Agitación y eliminación de humedad

Secado



Catalizador húmedo



Estufa de secado



Catalizador seco

Temperatura = 120 °C
Tiempo = 8 horas

Calcinación



Catalizador seco



Mufla de calcinación



Catalizador calcinado

Temperatura = 500 °C

Tiempo = 8 horas

Velocidad de calentamiento = 10 °C/min.

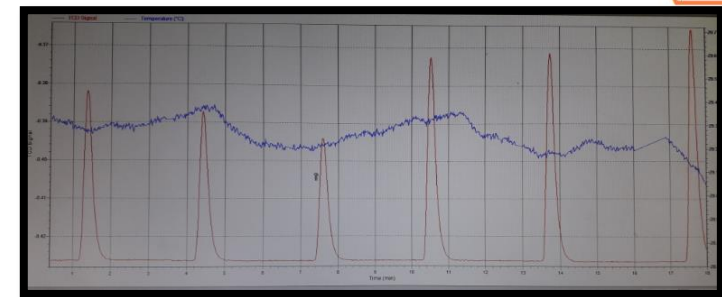
Caracterización



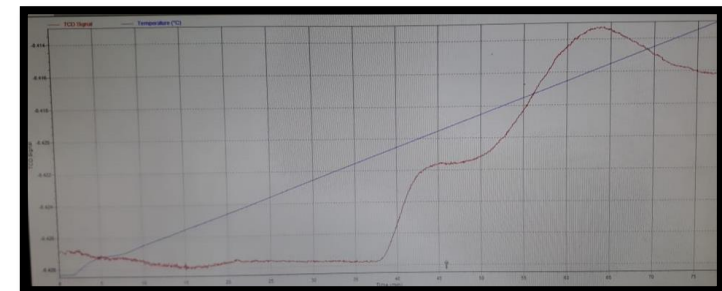
Reactor de cuarzo



Sistema automático de caracterización de catalizadores



TCD (Signal)



TCD (Signal)

Quimisorción de Hidrógeno por pulsos.
Desorción de Hidrógeno a Temperatura Programada (TPD-H₂).
Reducción a Temperatura Programada (TPR).
Oxidación a Temperatura Programada (TPO).



INTRODUCCIÓN

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

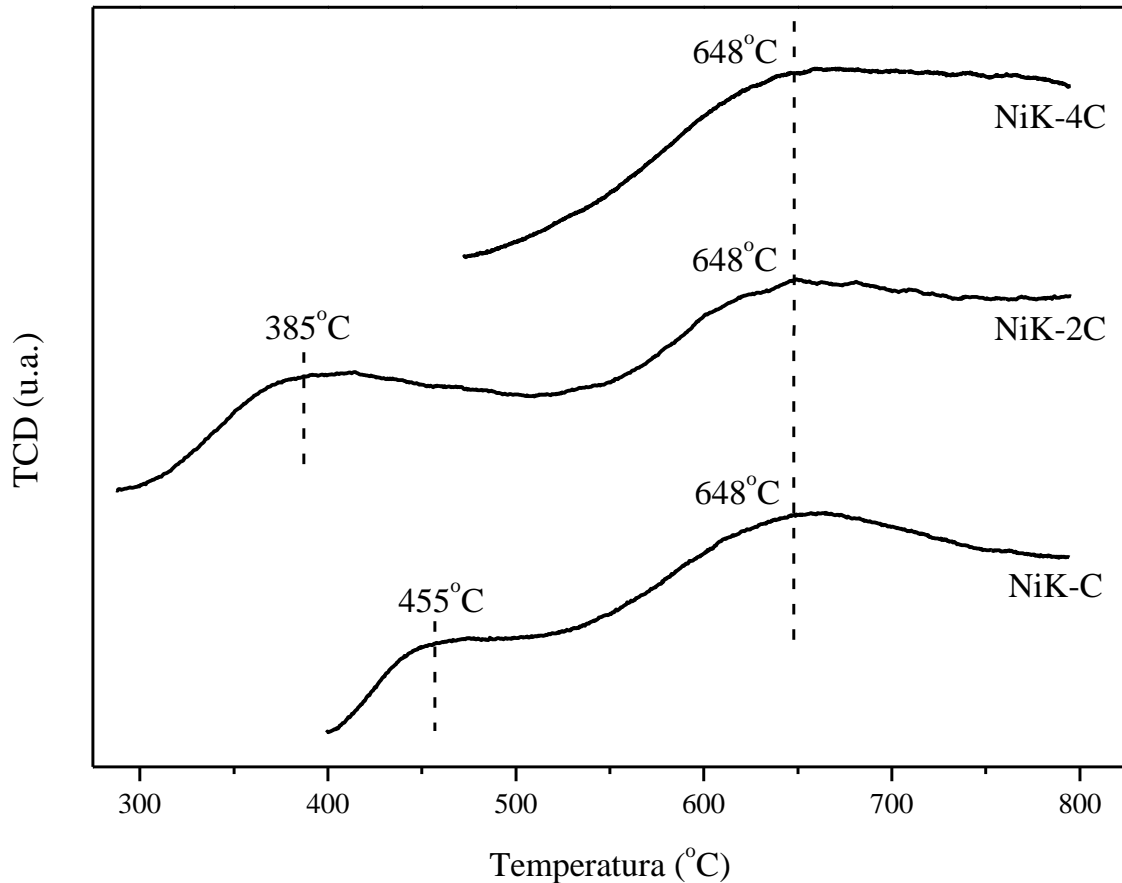
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Quimisorción de Hidrógeno

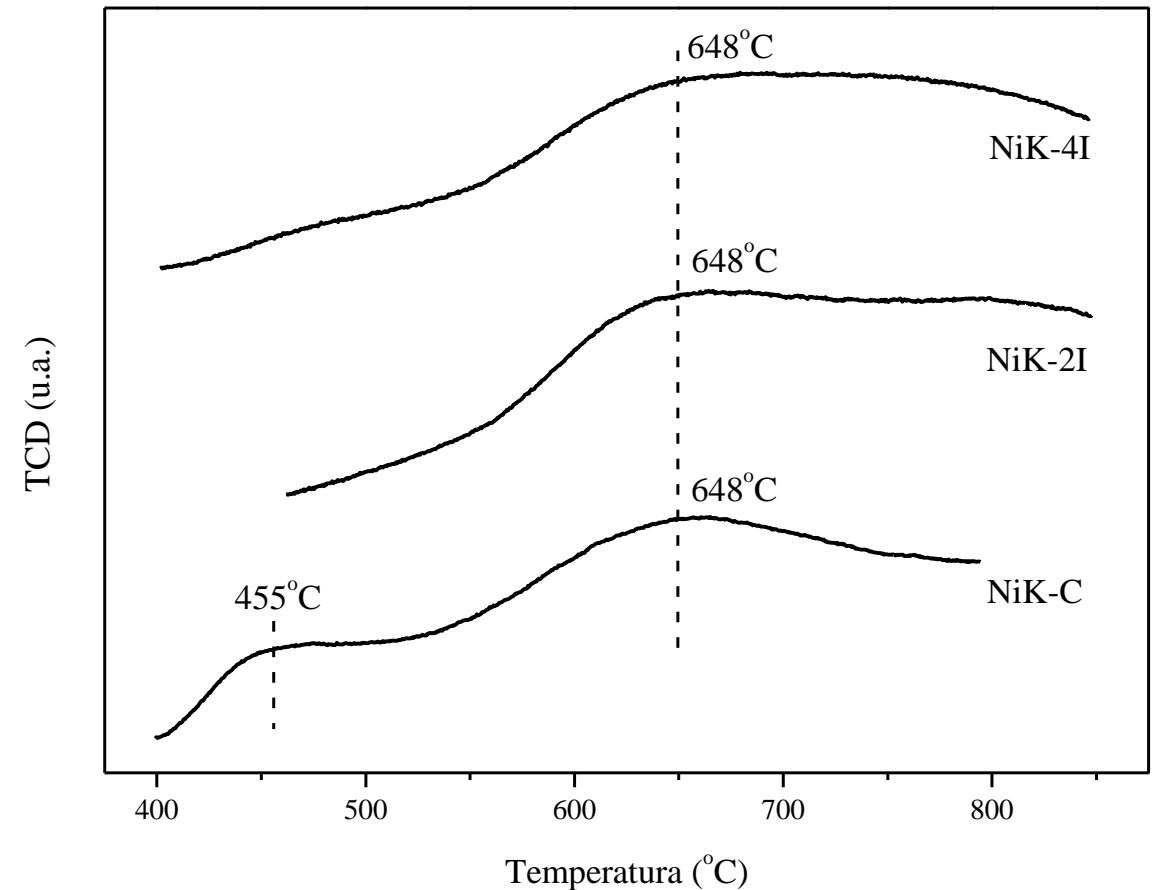
Muestra	Ni (%p/p)	K (%p/p)	Volumen quimisorbido $\mu\text{mol H/gr STP}$	Dispersión %	Superficie metálica ($\text{m}^2/\text{gr cat}$)	Tamaño de partícula (nm)
NiK-C	2,00	0,00	17,14732	5,03360	0,67028	40,2321
NiK-2C	2,00	2,00	2,44312	0,71718	0,09550	282,3670
NiK-4C	2,00	4,00	5,11198	1,50062	0,19982	134,9604
NiK-2I	2,00	2,00	2,65459	0,77926	0,10377	259,8395
NiK-4I	2,00	4,00	0,42536	0,12486	0,01663	1621,9824

Desorción de Hidrógeno a Temperatura Programada

Método de coimpregnación



Método de impregnación sucesiva

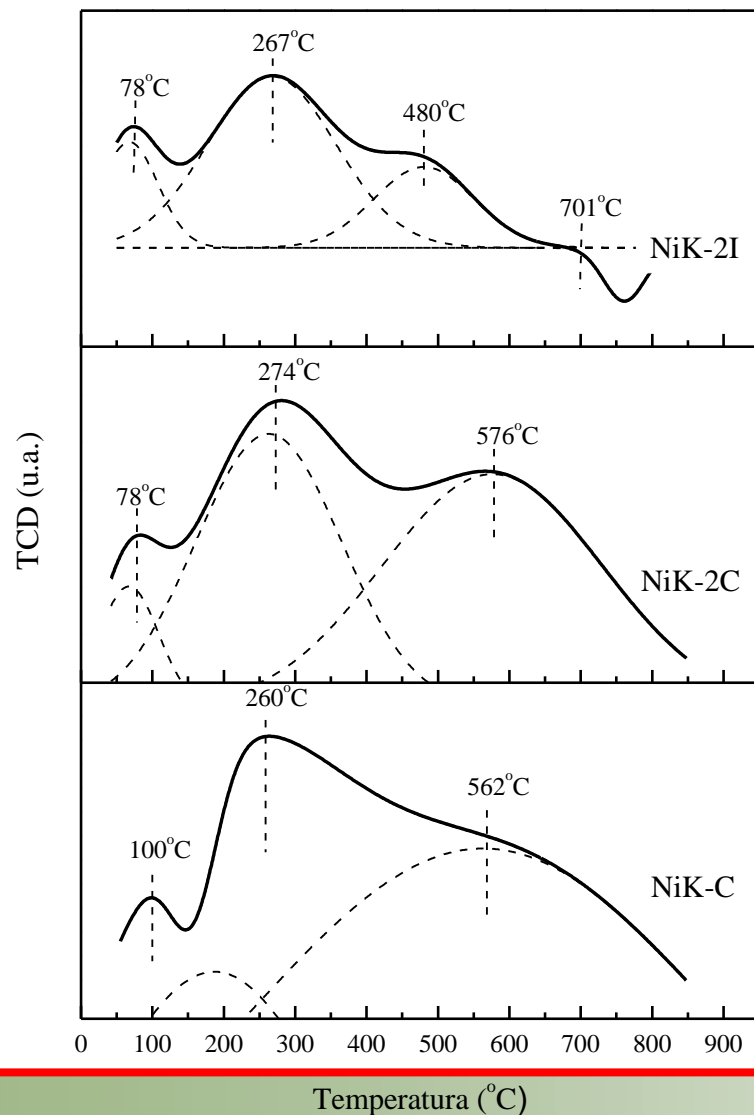


Desorción de Hidrógeno a Temperatura Programada

Resultados de Desorción de Hidrógeno a Temperatura Programada

Muestra	Ni (%p/p)	K (%p/p)	Volumen quimisorbido $\mu\text{mol H/gr STP}$	Volumen desorbido $\mu\text{mol H/gr STP}$
NiK-C	2,00	0,00	17,14732	182,76613
NiK-2C	2,00	2,00	2,44312	141,75694
NiK-4C	2,00	4,00	5,11198	110,45864
NiK-2I	2,00	2,00	2,65459	154,74525
NiK-4I	2,00	4,00	0,42536	168,31355

Reducción a Temperatura Programada

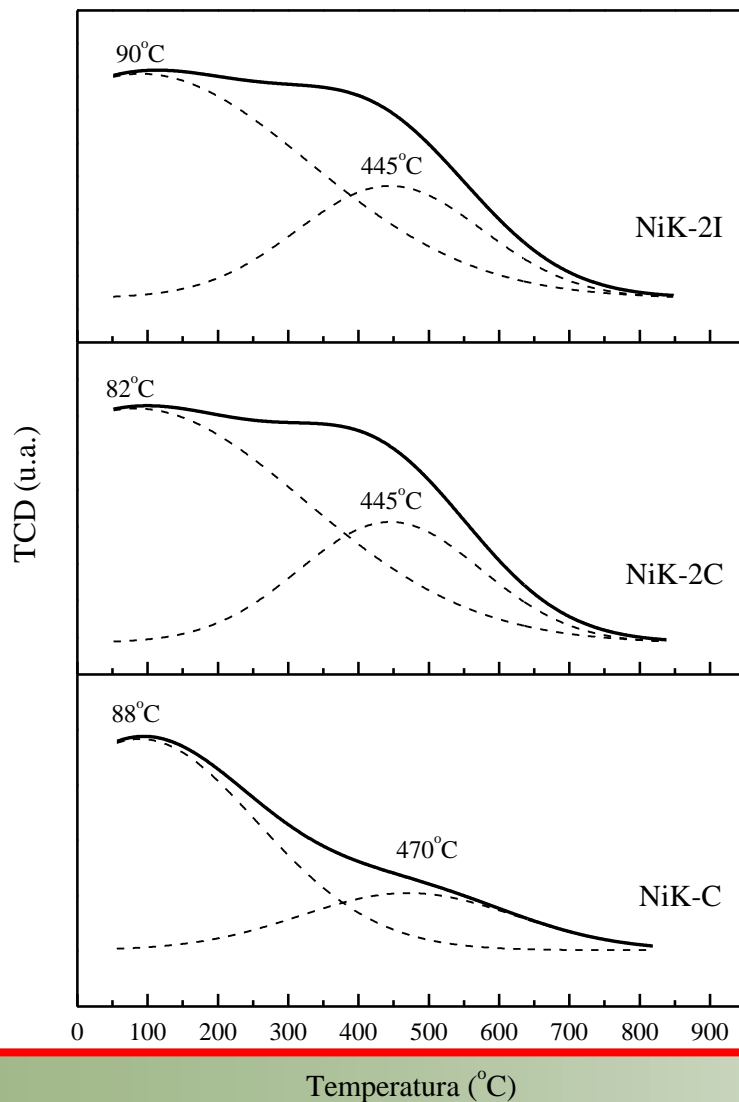


NiK-2I				
Señal	Temperatura del máximo de la señal (°C)	Consumo de H ₂ (cm ³ /gr)	Contribución especies reducidas (%)	Cantidad de especies (μmol H ₂ /gr)
1	78	0,60177	15,84	26,85
2	267	2,17738	57,30	97,15
3	480	0,80092	21,08	35,74
4	701	0,21991	5,79	9,81
Total		3,79998		169,55

NiK-2C				
Señal	Temperatura del máximo de la señal (°C)	Consumo de H ₂ (cm ³ /gr)	Contribución especies reducidas (%)	Cantidad de especies (μmol H ₂ /gr)
1	78	0,54283	7,37	24,22
2	274	2,98076	40,47	132,98
3	576	3,84240	52,16	171,43
Total		7,36598		328,63

NiK-C				
Señal	Temperatura del máximo de la señal (°C)	Consumo de H ₂ (cm ³ /gr)	Contribución especies reducidas (%)	Cantidad de especies (μmol H ₂ /gr)
1	100	0,18165	2,53	8,10
2	260	1,73340	24,10	77,33
3	562	5,27798	73,38	235,47
Total		7,19303		320,90

Oxidación a Temperatura Programada



NiK-2I				
Señal	Temperatura del máximo de la señal (°C)	Consumo de O ₂ (cm ³ /gr)	Contribución especies oxídicas (%)	Cantidad de especies (μmol O ₂ /gr)
1	90	1,93273	41,74	86,34
2	445	2,69759	58,26	120,40
	Total	4,63032		206,74

NiK-2C				
Señal	Temperatura del máximo de la señal (°C)	Consumo de O ₂ (cm ³ /gr)	Contribución especies oxídicas (%)	Cantidad de especies (μmol O ₂ /gr)
1	82	1,98237	41,45	88,50
2	445	2,80009	58,55	125,00
	Total	4,78246		213,50

NiK-C				
Señal	Temperatura del máximo de la señal (°C)	Consumo de O ₂ (cm ³ /gr)	Contribución especies oxídicas (%)	Cantidad de especies (μmol O ₂ /gr)
1	88	16,05283	43,58	716,56
2	470	20,77853	56,42	927,68
	Total	36,83136		1644,24



INTRODUCCIÓN

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

- Fueron sintetizados los catalizadores bimetálicos de Ni-K/ γ -Al₂O₃ por los métodos de coimpregnación e impregnación sucesiva, en donde el contenido de Ni fue constante e igual a 2% (p/p) y el contenido de K variable de 2% y 4% (p/p).
- Las propiedades de adsorción química de los catalizadores de Ni-K/ γ -Al₂O₃ con diferentes contenidos de K mostraron una disminución en la superficie metálica cuando aumentó la carga de K, debido a que el óxido de potasio (K₂O) pueden cubrir los sitios activos de adsorción del níquel lo que conlleva probablemente al bloqueo de estos en el catalizador.

Conclusiones

- Los resultados de quimisorción de hidrógeno por el método de pulsos en los catalizadores preparados Ni-K/ γ -Al₂O₃ revelaron que las capacidades de adsorción de hidrógeno son bajas, debido a la propiedad del níquel a formar cristales grandes. Los estudios de Desorción de Hidrógeno a Temperatura Programada demostraron la existencia de hidrógeno en diferentes estados de adsorción, identificando para todos los casos hidrógeno fuertemente adsorbido en el catalizador y desorbido a altas temperaturas debido al efecto “Spillover” de hidrógeno.
- A partir de la técnica de Reducción a Temperatura Programada se detectó la presencia de dos especies de Ni⁰ en los catalizadores Ni-K/ γ -Al₂O₃, especies de Ni⁰ con débil interacción con el soporte y Ni⁰ con fuerte interacción con el soporte. La incorporación de potasio favoreció la reducibilidad de estas especies, lo que llevó a una mejora en la reducibilidad del catalizador.

Conclusiones

- Mediante la técnica de Oxidación a Temperatura Programada se detectó la presencia de especies de NiO en los catalizadores Ni-K/ γ -Al₂O₃, especies de NiO en estado libre ubicadas a baja temperatura y especies de NiO que interactúan con el soporte ubicadas a alta temperatura. La presencia de potasio condujo a un menor consumo total de oxígeno debido a que probablemente el K₂O cubre parcialmente la partícula de Ni.

Recomendaciones

- Validar la caracterización física y química de los catalizadores Ni-K/ γ -Al₂O₃ mediante evaluación catalítica con el propósito de conocer el catalizador más óptimo en cuanto a actividad y selectividad.
- Antes de cada técnica de caracterización se recomienda aplicar a los catalizadores Ni-K/ γ -Al₂O₃ una fase de preparación adecuada en donde se pueda eliminar completamente la humedad retenida con el propósito de evitar impurezas que puedan llegar al detector de conductividad térmica y ocasionar problemas en la línea base al momento del análisis.
- Continuar con la caracterización físico-química de los catalizadores Ni-K/ γ -Al₂O₃ mediante técnicas como DRX, SEM, EDS, entre otras., con el propósito de adquirir un conocimiento complementario acerca del comportamiento de este tipo de catalizadores.

GRACIAS