



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y  
MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO  
DE INGENIERO PETROQUÍMICO**

**TEMA: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES  
BIMETÁLICOS NiK/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**AUTOR: YACCHIREMA SILVA, CARLOS DAVID**

**DIRECTOR: ING. DONOSO QUIMBITA, CATERINE ISABEL, MSc**

**LATACUNGA**

**2019**



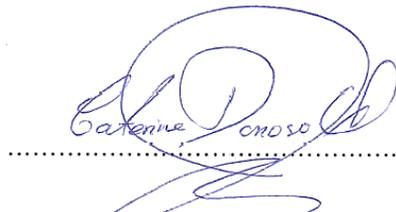
**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**CERTIFICACIÓN**

Certifico que el trabajo de titulación, “*SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS NiK/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*” fue realizado por el señor *Yacchirema Silva, Carlos David* el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto, cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, junio de 2019



**Ing. Donoso Quimbita, Caterine Isabel, MSc**

C.C.:050250753-6



## DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

### CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

#### AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, *Yacchirema Silva, Carlos David* declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: “*SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS NiK/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*” es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz.

Latacunga, junio de 2019

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Y. Silva', is written over a horizontal dotted line.

**Yacchirema Silva, Carlos David**

C.C.: 050408183-7



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**AUTORIZACIÓN**

*Yo, **Yacchirema Silva, Carlos David** autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación “**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS NiK/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**” en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.*

Latacunga, junio de 2019

A handwritten signature in blue ink is written above a horizontal dotted line. The signature is cursive and appears to read 'Yacchirema Silva, Carlos David'.

**Yacchirema Silva, Carlos David**

C.C.: 050408183-7



## **DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**

### **CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

#### **DEDICATORIA**

A mis padres Carlos y Ana quienes con su amor, paciencia y esfuerzo me han permitido llegar a cumplir hoy un sueño más, gracias por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo y valentía, de no temer las adversidades porque Dios está conmigo siempre.

A mis hermanos Néstor y Diego por su cariño y apoyo incondicional durante todo este proceso, por estar conmigo en todo momento. A toda mi familia por haber sido mi apoyo a lo largo de toda mi carrera universitaria y a lo largo de mi vida.



## **DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**

### **CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

#### **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a Dios por ser mi guía y acompañarme en el transcurso de mi vida, brindándome paciencia y sabiduría para culminar con éxito mis metas propuestas, a mis padres quienes son mi motor y mi mayor inspiración, que con su esfuerzo y dedicación me ayudaron a culminar mi carrera universitaria, a mis hermanos quienes supieron brindarme su apoyo en todo momento, y a mis amigos con los que compartí dentro y fuera de las aulas.

Un agradecimiento especial a la Ing. Caterine Donoso y Dr. Trino Romero quienes con la enseñanza de sus valiosos conocimientos permitieron que este trabajo se realice, gracias por su paciencia, dedicación, apoyo incondicional y amistad.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

CERTIFICACIÓN .....	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD .....	ii
AUTORIZACIÓN .....	iii
DEDICATORIA .....	iv
AGRADECIMIENTOS .....	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS .....	vi
ÍNDICE DE TABLAS .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xii
ÍNDICE DE ECUACIONES .....	xiv
RESUMEN .....	xv
ABSTRACT .....	xvi

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

1.1	Antecedentes .....	1
1.2	Planteamiento del problema .....	2
1.3	Justificación e Importancia .....	3

1.4	Objetivos .....	4
1.4.1	Objetivo General .....	4
1.4.2	Objetivos Específicos.....	4
1.5	Hipótesis.....	5
1.6	Variable dependiente.....	5
1.7	Variable independiente.....	5

## **CAPÍTULO II**

### **FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA**

2.1	Catálisis .....	6
2.2	Tipos de Catálisis .....	6
2.2.1	Catálisis Homogénea.....	7
2.2.2	Catálisis Heterogénea.....	7
2.2.3	Ventajas y desventajas de catálisis homogénea y heterogénea. ....	8
2.3	Características de un catalizador.....	8
2.4	Pasos elementales en una reacción catalítica .....	9
2.5	Propiedades catalíticas .....	11
2.5.1	Propiedades físicas .....	11
2.5.2	Propiedades químicas.....	11
2.6	Catalizadores metálicos soportados .....	11

2.7	Componentes de los Catalizadores Soportados.....	12
2.7.1	Sitio activo .....	12
a.	Nitrato de níquel .....	13
2.7.2	Soporte .....	13
a.	Alúmina.....	14
2.7.3	Promotor.....	15
a.	Nitrato de Potasio.....	16
2.8	Métodos de preparación de catalizadores sólidos .....	17
2.9	Método de impregnación por humedad incipiente.....	18
2.9.1	Impregnación.....	18
2.9.2	Secado .....	20
2.9.3	Calcinación.....	20
2.10	Impregnación simultánea o coimpregnación .....	21
2.11	Impregnación secuencial o sucesiva. ....	21
2.12	Caracterización de catalizadores .....	22
2.12.1	Reducción a Temperatura Programada (TPR) .....	22
2.12.2	Desorción de hidrógeno a Temperatura Programada (TPD-H <sub>2</sub> ) .....	24
2.12.3	Oxidación a Temperatura Programada (TPO) .....	26
2.12.4	Quimisorción de hidrógeno por pulsos .....	27

## CAPÍTULO III

### METODOLOGÍA

3.1	Introducción .....	30
3.2	Síntesis de catalizadores.....	31
3.2.1	Materiales y equipos .....	31
3.2.2	Reactivos utilizados .....	32
3.2.3	Preparación de la solución de níquel al 2% (p/p).....	32
3.2.4	Preparación de la solución de potasio al 2 y 4% (p/p) .....	33
3.2.5	Preparación del soporte .....	35
3.2.6	Síntesis del catalizador monometálico de Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	35
3.2.7	Síntesis de catalizadores bimetales de Ni-K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por el método de impregnación sucesiva .....	37
3.2.8	Síntesis de catalizadores bimetales de Ni-K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por el método de coimpregnación.....	38
3.3	Caracterización de los catalizadores .....	39
3.3.1	Reducción a Temperatura Programada .....	40
3.3.2	Oxidación a Temperatura Programada.....	41
3.3.3	Quimisorción de Hidrógeno .....	41
3.3.4	Desorción de Hidrógeno a Temperatura Programada .....	42

## CAPÍTULO IV

### ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1	Quimisorción de Hidrógeno .....	43
4.2	Desorción de Hidrógeno a Temperatura Programada (TPD-H <sub>2</sub> ) .....	47
4.2.1	Serie de catalizadores Ni-K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Método de coimpregnación.....	47
4.2.2	Serie de catalizadores Ni-K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Método de impregnación sucesiva. ....	49
4.2.3	Comparación entre el método de impregnación sucesiva y de coimpregnación para los catalizadores Ni-K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	51
4.3	Reducción a Temperatura Programada en los catalizadores Ni-K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	52
4.4	Oxidación a Temperatura Programada.....	56

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1	Conclusiones .....	60
5.2	Recomendaciones.....	61

<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>62</b>
---	-----------

<b>ANEXOS</b> .....	<b>67</b>
---------------------	-----------

**ÍNDICE DE TABLAS**

<b>Tabla 1.</b> <i>Ventajas y desventajas de catálisis homogénea y heterogénea.</i> .....	8
<b>Tabla 2.</b> <i>Propiedades Físicas de soportes comerciales comunes</i> .....	14
<b>Tabla 3.</b> <i>Reactivos empleados.</i> .....	32
<b>Tabla 4.</b> <i>Cantidad de sales empleadas para la síntesis de catalizadores.</i> .....	34
<b>Tabla 5.</b> <i>Resultados de quimisorción de Hidrógeno</i> .....	44
<b>Tabla 6.</b> <i>Resultados de Desorción de Hidrógeno a Temperatura Programada</i> .....	49
<b>Tabla 7.</b> <i>Cantidad de especies reducidas en el catalizador NiK-C</i> .....	54
<b>Tabla 8.</b> <i>Cantidad de especies reducidas en el catalizador NiK-2C</i> .....	55
<b>Tabla 9.</b> <i>Cantidad de especies reducidas en el catalizador NiK-2I</i> .....	55
<b>Tabla 10.</b> <i>Cantidad de especies oxidadas en el catalizador NiK-C</i> .....	58
<b>Tabla 11.</b> <i>Cantidad de especies oxidadas en el catalizador NiK-2C</i> .....	59
<b>Tabla 12.</b> <i>Cantidad de especies oxidadas en el catalizador NiK-2I</i> .....	59

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diferentes rutas de reacción.....	9
<b>Figura 2.</b> Pasos en una reacción catalítica heterogénea. ....	10
<b>Figura 3.</b> Sales de níquel.....	13
<b>Figura 4.</b> Estructura de Alúmina.....	15
<b>Figura 5.</b> Sales de potasio.....	16
<b>Figura 6.</b> Esquema de la impregnación del componente activo sobre un soporte. ....	19
<b>Figura 7.</b> Pasos de la etapa de impregnación. ....	19
<b>Figura 8.</b> Perfil de Reducción a Temperatura Programada de Ni/SiO <sub>2</sub> .....	23
<b>Figura 9.</b> Perfil de desorción de Hidrógeno de distintos catalizadores.....	25
<b>Figura 10.</b> Comportamiento redox de materiales catalíticos.....	26
<b>Figura 11.</b> Esquema de síntesis y caracterización.....	30
<b>Figura 12.</b> Solución de nitrato de níquel hexahidratado. ....	33
<b>Figura 13.</b> Solución de nitrato de potasio.....	34
<b>Figura 14.</b> Soporte saturado con agua destilada.....	35
<b>Figura 15.</b> (a) Catalizador impregnado. (b) Catalizador seco.....	36
<b>Figura 16.</b> Catalizador calcinado.....	37
<b>Figura 17.</b> Catalizadores calcinados y almacenados.....	39
<b>Figura 18.</b> Sistema automático de caracterización de catalizadores. ....	40
<b>Figura 19.</b> Dispersión metálica. ....	46
<b>Figura 20.</b> Superficie metálica. ....	46
<b>Figura 21.</b> TPD-H <sub>2</sub> de catalizadores promovidos de potasio preparados por coimpregnación.....	48

<b>Figura 22.</b> TPD-H <sub>2</sub> de catalizadores promovidos de potasio preparados por impregnación sucesiva.....	50
<b>Figura 23.</b> TPD-H <sub>2</sub> de catalizadores preparados por coimpregnación e impregnación sucesiva con 2% en peso de potasio.....	51
<b>Figura 24.</b> Perfiles de TPR de los catalizadores estudiados.....	53
<b>Figura 25.</b> Perfiles de TPO de los catalizadores estudiados.....	57

**ÍNDICE DE ECUACIONES**

<b>Ecuación 1.</b> Reducción de óxidos metálicos. ....	24
<b>Ecuación 2.</b> Oxidación de metales reducidos. ....	27
<b>Ecuación 3.</b> Porcentaje de dispersión metálica.....	28
<b>Ecuación 4.</b> Superficie metálica. ....	29

## RESUMEN

En la actualidad, el diseño y caracterización de nuevos catalizadores es un área de gran interés, ya que del 80 a 90% de procesos catalíticos de la industria química dependen de los catalizadores. En el presente trabajo de investigación fueron sintetizados catalizadores bimetálicos Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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). Los catalizadores fueron caracterizados por Quimisorción de hidrógeno por pulsos, TPD-H<sub>2</sub>, TPR y TPO. Los datos obtenidos de Quimisorción de hidrógeno por pulsos mostraron que la incorporación de potasio al catalizador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduce a la reducción de su superficie metálica y al incremento del tamaño de partícula. Los perfiles de TPD-H<sub>2</sub> de los catalizadores preparados mostraron la existencia de hidrógeno fuertemente adsorbido y desorbido a altas temperaturas debido al efecto “spill-over” de hidrógeno. Los perfiles de TPR revelaron que la incorporación de potasio al catalizador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mejora la reducibilidad del Ni y fueron observadas especies de Ni<sup>0</sup> con débil y fuerte interacción con el soporte. Los perfiles de TPO mostraron que la presencia de potasio en los catalizadores NiK/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduce a una disminución del consumo total de oxígeno en relación al catalizador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fueron observadas especies de NiO en estado libre formadas a bajas temperaturas y especies de NiO con interacción con el soporte formadas a alta temperatura.

### PALABRAS CLAVE:

- CATALIZADORES BIMETÁLICOS
- COIMPREGNACIÓN
- IMPREGNACIÓN SUCESIVA
- CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

## ABSTRACT

At present, the design and characterization of new catalysts in an area of great interest, since 80 to 90% of catalytic processes in the chemical industry depend on the catalysts. In the present research work, bimetallic Ni-K /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were synthesized by the coimpregnation and successive impregnation methods in which the Ni content was constant and equal to 2% (w / w) and the variable K content of 2% and 4% (w / w). The catalysts were characterized by pulsed hydrogen chemisorption, TPD-H<sub>2</sub>, TPR and TPO. The data obtained from hydrogen chemisorption by pulses showed that the incorporation of potassium to the Ni /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst leads to the reduction of its metallic surface and the increase in particle size. The TPD-H<sub>2</sub> profiles of the prepared catalysts showed the existence of hydrogen strongly adsorbed and desorbed at high temperatures due to the “spill-over” effect of hydrogen. The TPR profiles revealed that the incorporation of potassium to the Ni /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst improves the Ni reducibility and Ni<sup>0</sup> species with weak and strong interaction with the support were observed. The TPO profiles showed that the presence of potassium in the NiK /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts leads to a decrease in total oxygen consumption in relation to the Ni /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, NiO species in free state formed at low temperatures and NiO species with interaction with the support formed at high temperature were observed.

## KEY WORDS

- **Bimetallic catalysts**
- **Coimpregnation**
- **Successive impregnation**
- **Characterization of catalysts**

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

#### 1.1 Antecedentes

Los catalizadores heterogéneos cumplen un papel importante en la mayoría de procesos químicos como en reformado de nafta con vapor que permite obtener hidrógeno por reacción sobre la superficie de un catalizador soportado, que habitualmente se compone de un metal de transición sobre un soporte poroso (Morlanés, 2010). La adición de un metal alcalino conduce a alteraciones en las propiedades catalíticas de los metales de transición, incrementando la estabilidad del catalizador y por consiguiente dando origen a variaciones en la actividad y/o selectividad catalítica (Romero et al., 2000).

Los catalizadores metálicos son de gran interés debido a que están involucrados en campos como refinación de aceites, convertidores catalíticos para automóviles, petroquímica e industrias químicas y frecuentemente son elaborados por procesos de impregnación de soportes porosos (Carballo, 2002). La alúmina con alta área superficial y porosidad es ampliamente utilizada como soporte de metales debido a que posee propiedades que permiten una alta dispersión del metal catalítico (Bonilla, 2001). Los catalizadores heterogéneos son de mayor repercusión económica por presentar características de actividad, selectividad y durabilidad que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperatura muy diversas (Krstic, 2005).

Estudios realizados demuestran que el catalizador bimetálico níquel-potasio sobre alúmina como soporte es el más adecuado para la reacción de reformado de nafta con vapor debido a que el níquel favorece la ruptura del agua para la formación de hidrógeno y el potasio mejora la

estabilidad, inhibiendo la formación de carbón sobre la superficie catalítica, el sinterizado del metal y aumentando la resistencia al envenenamiento por azufre. (Jiao et al., 2015) y (Morlanés, 2010).

Alipour, Meshkani, & Rezaei (2015), estudiaron catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no modificados y modificados con potasio. Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación y se caracterizaron por reducción programada de temperatura (TPR), oxidación programada a temperatura (TPO) y técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados obtenidos mostraron que la adición de K<sub>2</sub>O al catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disminuía el área superficial. Además, la adición de K<sub>2</sub>O a este catalizador aumentó la actividad y disminuyó la cantidad de carbono depositado debido a que mejora las propiedades básicas de los catalizadores.

## **1.2 Planteamiento del problema**

En la actualidad, el diseño y caracterización de nuevos catalizadores para la reformación de nafta con vapor en aquellos países que no disponen de gas natural (metano) es un área de gran interés, ya que representa una alternativa para la producción de hidrógeno como materia prima para los procesos de refinación. Estos procesos catalíticos son parte del 80 a 90% de procesos de la industria química que dependen de los catalizadores (Córdova, 2008).

En el proceso de reformado de nafta con vapor, los catalizadores de níquel son utilizados debido a su alta disponibilidad y bajo costo. Si bien estos catalizadores presentan una elevada actividad inicial los mismos se desactivan por deposición de carbón y envenenamiento por compuestos de azufre presentes en la alimentación. El control de tales problemas requiere catalizadores resistentes, para lo cual se conoce que los metales nobles son adecuados. Sin embargo, su limitada disponibilidad y alto costo motivan la formulación de catalizadores de níquel modificados por metales alcalinos. (Ocsachoque, Quincoces, & González, 2010).

Esta situación conduce a la necesidad de desarrollar catalizadores de Ni con mejoras en su actividad y selectividad, a fin de prevenir o reducir la formación de carbón, a través de la investigación en aspectos como la naturaleza del soporte, el método de preparación del catalizador y la incorporación de promotores (Iriarte, Barroso, Mercado, & Castro, 2009).

### **1.3 Justificación e Importancia**

El reformado de nafta con vapor es una de las tecnologías de mayor importancia en la producción de hidrógeno. Actualmente las investigaciones están orientadas en el desarrollo de catalizadores con el objeto de encontrar una mejor actividad, selectividad y estabilidad en un rango amplio de condiciones de operación. El catalizador basado en níquel es el más empleado para este proceso debido a su funcionamiento a largo plazo y su bajo costo según reporta (Morlanés, 2010).

El níquel es el metal más adecuado para la reacción de reformado de nafta con vapor debido a que es un metal activo perteneciente al grupo VIII del sistema periódico y que además es uno de los metales más resistentes frente a la oxidación. Existen estudios de reformado de hidrocarburos con vapor de agua usando distintos metales: Ni, Co, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Cu, Cr, Fe, Au, Ag, Sn, o bimetálicos tales como Pt-Ni, Pd-Ni o trimetálicos: Pt-Pd-Rh (Morlanés, 2010). Cabe recalcar que en Ecuador no existen estudios basados en catalizadores bimetálicos del tipo Ni-K sobre alúmina como soporte, y es por ello que este proyecto pretende desarrollar este tipo de catalizadores orientado a la producción de hidrógeno a partir de nafta.

Industrialmente los catalizadores de reformado con vapor están expuestos a condiciones de operación severa, elevada temperatura y alta presión parcial de vapor de agua, por lo tanto, el catalizador debe poseer buenas propiedades físicas. Por esta razón en la mayoría de procesos se ha

empleado alúmina como soporte ya que es un óxido refractario de área específica relativamente alta (Ocsachoque, 2012).

Es muy importante que un catalizador mantenga sus propiedades físicas y catalíticas, puesto que se someten a procesos de desactivación con el tiempo debido a las condiciones de operación en las que se lleve a cabo el proceso de reformado con vapor. Por lo tanto, es importante modificar el catalizador con el propósito de tener una mayor resistencia frente a la sinterización y deposición de coque. Morlanés (2010), afirma que, la adición de metales alcalinos (Na, K) han demostrado que conducen a efectos positivos en la actividad y estabilidad del níquel, debido a que disminuye el sinterizado del metal y la deposición de coque sobre la superficie catalítica.

Con base a lo anterior, en este proyecto se propone sintetizar y caracterizar catalizadores bimetalicos Ni-K sobre alúmina tipo gamma ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) como soporte, orientado a la producción de hidrógeno a partir de nafta y conversión de polipropileno de reciclo en fracciones de hidrocarburos de alto valor.

## **1.4 Objetivos**

### **1.4.1 Objetivo General**

Sintetizar y caracterizar catalizadores bimetalicos Ni-K / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### **1.4.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar catalizadores bimetalicos del tipo Ni-K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  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-H<sub>2</sub>).
- 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).

### **1.5 Hipótesis**

La adición de potasio y el método de preparación mejoran las propiedades metálicas del níquel.

### **1.6 Variable dependiente**

Interacción de potasio-níquel mediante técnicas de TPR y TPO.

### **1.7 Variable independiente**

Porcentaje de potasio en el catalizador.

Método de preparación.

## CAPÍTULO II

### FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

#### 2.1 Catálisis

Es el proceso mediante el cual se modifica la velocidad de una reacción química, tomando en cuenta el mecanismo a nivel molecular de transformaciones. Generalmente involucra a una sustancia conocida como catalizador, que ni se crea ni se consume en la reacción, sino que participa en las reacciones intermedias, también sirve para reducir la barrera de energía de activación (Droguett, 1983).

La catálisis constituye un instrumento básico de lo que se designa química sostenible, debido a que permite dirigir las reacciones químicas de una forma eficiente hacia el producto deseado, disminuyendo el consumo de energía, al reducir la temperatura de reacción y evitando la formación de productos no deseados o productos de deshecho (Chungata, 2017).

Las reacciones catalíticas pueden llevarse a cabo en fases líquida, sólida o gaseosa, o incluso pueden producirse en las interfases entre dos fases cualesquiera. Cuando una reacción catalítica tiene lugar en una sola fase recibe el nombre de catálisis homogénea, mientras que si tiene lugar en una interfase se llama catálisis heterogénea (Chungata, 2017).

#### 2.2 Tipos de Catálisis

En función de las condiciones a las cuales se llevan a cabo las reacciones y en términos de las fases en que ellas participan, es posible clasificar la catálisis en homogénea y heterogénea (Bolívar, 2008).

### **2.2.1 Catálisis Homogénea**

Es aquella en la que todos los componentes que intervienen en el proceso incluido el catalizador están en la misma fase. Generalmente las transformaciones químicas tienen lugar en fase gaseosa o líquida, siendo estas últimas las más numerosas y las de mayor importancia industrial (Levenspiel, 2004).

En este tipo de catálisis se puede dominar de una mejor manera el proceso catalítico debido a que se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción. La dificultad que se tiene en catálisis homogénea es en separar el catalizador del medio reaccionante, lo que tiene un mayor costo que el de los procesos heterogéneos (Chungata, 2017).

### **2.2.2 Catálisis Heterogénea**

Este tipo de catálisis comprende sistemas con dos o más fases entre sólido, líquido y gas. En este caso el catalizador está presente en una fase distinta a la de los reactivos, generalmente en estado sólido y el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se haya elegido como catalizador (Levenspiel, 2004).

Uno de los problemas que muestran los catalizadores heterogéneos es la pérdida de actividad catalítica o desactivación, que puede producirse por sinterizado de la superficie o envenenamiento irreversible por deposición de carbón u otras sustancias. La ventaja de este tipo de catálisis es la separación más simple y completa del catalizador de los productos, lo que representa una reducción de costos (Chungata, 2017).

### 2.2.3 Ventajas y desventajas de catálisis homogénea y heterogénea.

**Tabla 1**

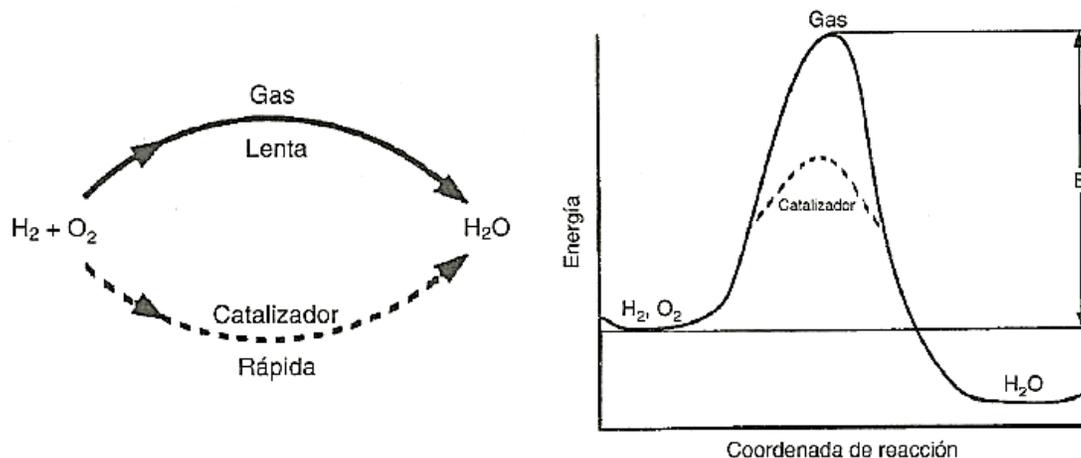
*Ventajas y desventajas de catálisis homogénea y heterogénea.*

<b>Criterio de medida</b>	<b>Catálisis Homogénea</b>	<b>Catálisis Heterogénea</b>
<b>Selectividad</b>	Alta	Variable
<b>Actividad</b>	Alta	Variable
<b>Condiciones de reacción</b>	Moderada	Severas
<b>Tiempo de uso del catalizador</b>	Variable	Prolongado
<b>Variabilidad en las propiedades electrónicas</b>	Son posibles	No posibles
<b>Mecanismo</b>	Bajo determinadas condiciones	Muy complejo
<b>Impacto económico y ambiental</b>	Mayor	Menor

Fuente: (Rodríguez & Ramos, 2011).

### 2.3 Características de un catalizador

Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción, pero al final del proceso permanece sin cambio. El catalizador generalmente modifica una velocidad de reacción promoviendo una ruta molecular distinta para la reacción como se muestra en la Figura 1. Normalmente, al hablar de un catalizador se refiere a una sustancia que acelera la reacción, aunque de manera estricta el catalizador puede acelerar o hacer más lenta la formación de una especie específica de producto. El catalizador modifica únicamente la velocidad de una reacción, pero no afecta su equilibrio termodinámico (Fogler, 2008).



**Figura 1.** Diferentes rutas de reacción.

Fuente: (Fogler, 2008)

En teoría un catalizador ideal no se consume durante el proceso, pero en la práctica es diferente. Lo que le conduce a una modificación físico-química y su actividad disminuye de manera que debe ser regenerado o incluso reemplazado (Lazcano, 2013).

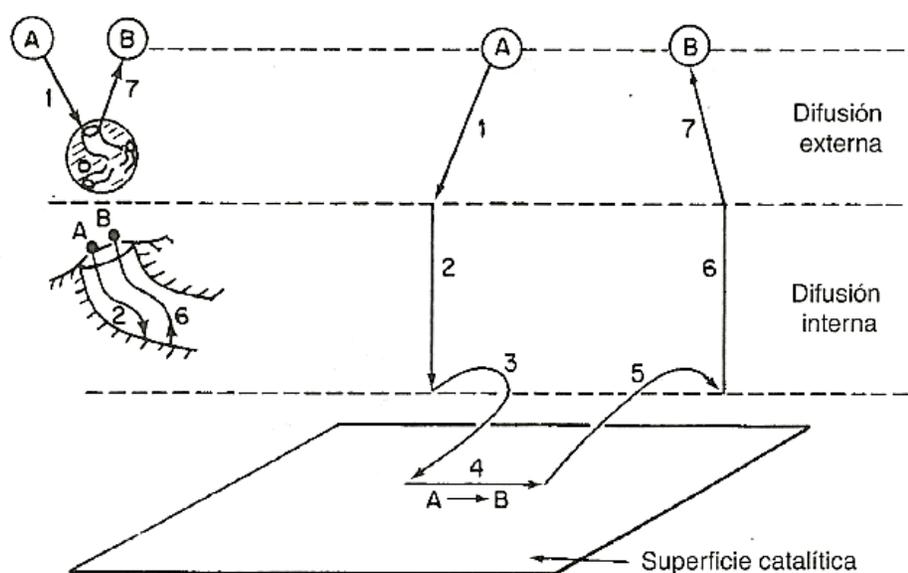
Según Chen, Yan, & Elnashaie (2004), existen consideraciones que se deben tener en cuenta al momento del diseño de un catalizador como son: masa, morfología, actividad, costo, tiempo de vida, eficiencia, y versatilidad en condiciones de operación.

## 2.4 Pasos elementales en una reacción catalítica

Fogler (2008), presenta el proceso por el cual se efectúa una reacción catalítica heterogénea. Se compone de una secuencia de pasos individuales como se muestra a continuación y se ilustra en la Figura 2 para una reacción de isomerización.

1. Transferencia de masa del reactivo (A) del seno del fluido a la superficie externa de la partícula del catalizador.

2. Difusión del reactivo de la boca del poro, a través de los poros del catalizador, hacia la vecindad inmediata de la superficie catalítica interna.
3. Adsorción del reactivo A sobre la superficie del catalizador.
4. Reacción sobre la superficie del catalizador ( $A \rightarrow B$ ).
5. Desorción de los productos (B) de la superficie.
6. Difusión de los productos del interior de la partícula a la boca del poro en la superficie externa.
7. Transferencia de masa de los productos de la superficie externa de la partícula al seno del fluido.



**Figura 2.** Pasos en una reacción catalítica heterogénea.

Fuente: (Fogler, 2008).

## **2.5 Propiedades catalíticas**

### **2.5.1 Propiedades físicas**

Según (Chungata, 2017), las propiedades físicas se dividen en:

- Diámetro y/o longitud de las partículas del catalizador.
- Superficie total comprendida en un gramo de catalizador.
- Volumen de los poros comprendidos en un gramo de sólido.
- Resistencia mecánica de la partícula.
- Tamaño de poro.
- Densidad.

### **2.5.2 Propiedades químicas**

Chungata (2017), afirma que las propiedades químicas son:

- Porcentaje en peso de los diferentes elementos en el catalizador.
- Número de centros activos por gramo de catalizador.
- Estado químico o de valencia de las especies activas.
- Capacidad para ceder electrones o ganar electrones.
- Agrupamiento geométrico de los átomos.

## **2.6 Catalizadores metálicos soportados**

Los catalizadores metálicos soportados consisten en cristalitos de metal dispersos sobre la superficie interna de los poros del soporte. Este tipo de catalizadores presentan mayor ventaja, debido a que el soporte permite una mayor eficiencia en el uso del metal, por el incremento en la superficie activa del metal y por facilitar la recuperación del metal. Además, posee una gran

resistencia al envenenamiento y el soporte ofrece un control adicional sobre la selectividad. Cuando se depositan catalíticamente metales activos sobre un soporte tal como alúmina, carbón o sílica, pueden ser altamente dispersos tal vez como pequeños cristales a través del sistema poroso del soporte. El resultado de esto se ve reflejado en la gran superficie del metal activo en relación al peso del metal utilizado (Bonilla, 1997).

## **2.7 Componentes de los Catalizadores Soportados**

Un catalizador soportado es aquel catalizador donde la materia o masa activa se encuentra sobre otro componente que está en mayor proporción llamado soporte. La gran mayoría de estos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son: el sitio activo, el soporte y el promotor (Carballo, 2002).

### **2.7.1 Sitio activo**

Es el lugar donde ocurre la reacción catalítica, puede visualizarse como átomos no saturados que existen en los sólidos; como son las orillas, dislocaciones o irregularidades existentes en nanocristales de fase activa (Chungata, 2017). El sitio activo es también llamado fase activa y es el componente que produce la aceleración de la reacción química. Un ejemplo de esto son los metales tales como Pt, Pd, Ni y Fe (Droguett, 1983).

Las fases activas catalíticas son propiamente los que producen la aceleración en la reacción química. Estos pueden ser conductores metálicos, aislantes y semiconductores. Por lo general los metales y semiconductores son las fases activas depositadas sobre la superficie de un soporte. Por lo tanto, los catalizadores metálicos son principalmente metales que pueden formar óxidos, los cuales son posibles de reducir (Chungata, 2017).

### a. Nitrato de níquel

Las sales de níquel son cristales de color verde en su mayoría (Figura 3), que generalmente son solubles en agua y se descomponen cuando se calientan. El nitrato de níquel se puede encontrar comercialmente en forma hidratada o anhidra, con fórmulas moleculares de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  respectivamente, y su principal uso se encuentra en la preparación de catalizadores (Medina, 2014).



*Figura 3.* Sales de níquel.

Fuente: (Medina, 2014).

### 2.7.2 Soporte

Es una sustancia que puede o no ser activa en la reacción, de área superficial elevada, que facilita la dispersión del componente activo, y lo estabiliza. Su función es facilitar la dispersión y estabilidad de la fase activa catalítica; debe tener una elevada área superficial, una adecuada distribución de tamaño de poros y una buena estabilidad térmica (Chungata, 2017).

Los metales y la mayoría de los óxidos tienen muy poca superficie por unidad de masa y como la actividad depende directamente de la magnitud de la superficie activa es necesario incrementar esta propiedad (Droguett, 1983).

En la tabla 2 se muestran algunos soportes comunes junto con sus propiedades físicas.

**Tabla 2**

*Propiedades Físicas de soportes comerciales comunes.*

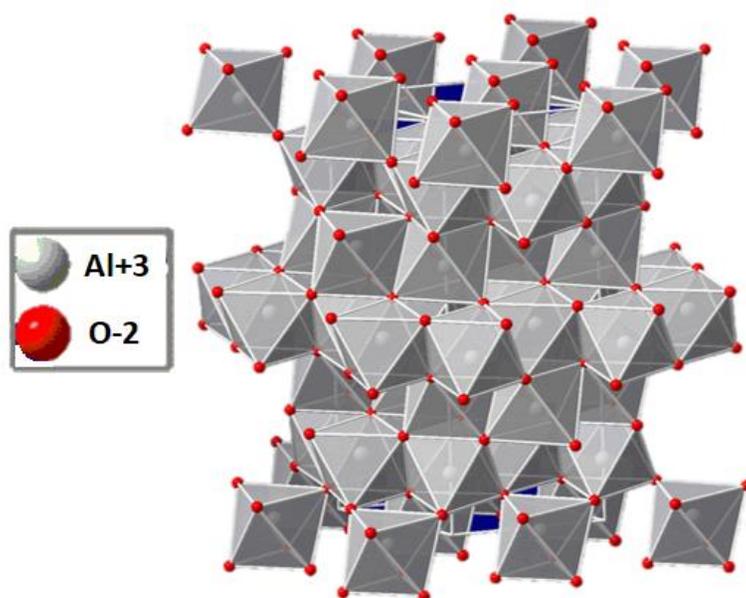
Soporte	Superficie Específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño medio de Poros (Å)
<b>Alúmina</b>	100-300	0.4-0.5	6-40
<b>Sílice</b>	200-600	0.4	3-20
<b>Zeolitas</b>	400-1000	0.5-0.8	0.4-1.8
<b>Carbón Activado</b>	500-1500	0.6-0.8	0.6-2

Fuente: (Chungata, 2017)

### **a. Alúmina**

La alúmina es el soporte más utilizado en catálisis gracias a su excelente estabilidad térmica y mecánica. Tiene la particularidad de existir en distintas estructuras metaestables, llamadas alúminas de transición, pero solamente tres fases son de interés: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de tipo no poroso, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de cristalografía ordenada, y el η- y γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfo poroso. Este último es de gran interés como catalizador y como soporte porque posee sitios de alta superficie específica del orden de 100-300 m<sup>2</sup>/gr, mesoporosos de entre 5 y 15 nm, volumen de poro de aproximadamente 0,5 cm<sup>3</sup>/gr, gran estabilidad térmica y estructura mecánicamente estable (Abumohor, 2010).

La  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  posee estructura tipo espinela, los átomos de oxígeno forman una red cristalina cúbica centrada en la cara (fcc), iones  $\text{Al}^{+3}$  ordenados en sitios octaédricos e iones  $\text{Al}^{+2}$  desordenados en sitios tetraédricos, lo que genera la distorsión del tetraedro formándose un material anisotrópico como se muestra en la Figura 4 (Abumohor, 2010)..



**Figura 4.** Estructura de Alúmina.

Fuente: (Abumohor, 2010).

### 2.7.3 Promotor

Es aquella sustancia química que se agrega a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, con el propósito de mejorar las características de un catalizador en una o varias de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad (Droguett, 1983).

Chungata (2017), afirma que un promotor puede ejercer diferentes acciones:

- Evitar la pérdida de superficie durante el uso del catalizador.
- Modificar la red cristalina de la fase metálica del catalizador, aumentando el número de defectos de red o la superficie entre cristales.
- Acelerar una etapa lenta o inhibir una reacción desfavorable.

Se conocen dos tipos de promotores: físicos, aditivos que se utilizan para mantener la integridad física del soporte y/o del agente catalítico, y químicos, cuando el aditivo aumenta la actividad intrínseca del agente catalítico (Carballo, 2002).

#### **a. Nitrato de Potasio**

Las sales de potasio son cristales de color blanco en su mayoría, con formas de agujas (Figura 5). Es una sal ternaria compuesta por potasio, metal alcalino y del oxoanión nitrato, con fórmula química  $\text{KNO}_3$ , lo que significa que por cada ion  $\text{K}^+$ , hay un ion  $\text{NO}_3^-$  interaccionando con este y es un agente oxidante fuerte debido a presencia del anión nitrato (Medina, 2014).



**Figura 5.** Sales de potasio.

Fuente: (Medina, 2014).

## 2.8 Métodos de preparación de catalizadores sólidos

Rodríguez & Ramos (2011), plantean un orden general para la preparación de catalizadores soportados, que implica la selección de un soporte y después una secuencia de pasos:

1. Evaluación del soporte.
2. Contacto del soporte con la disolución impregnante.
3. Eliminación del exceso de disolución y secado.
4. Calcinación-activación.

Los catalizadores sólidos pueden prepararse en polvos, gránulos, cilindros, anillos y esferas. Usualmente se mezclan el soporte y el catalizador en forma de polvo para posteriormente darle a la mezcla la forma adecuada; en otros casos, se dispone el material activo sobre la superficie del soporte, al que previamente se le ha dado la forma conveniente. No obstante, la deposición sobre el soporte puede efectuarse por varios métodos (Rodríguez & Ramos, 2011):

- a. Impregnación por inmersión del soporte en una disolución de una sal del catalizador, seguido del secado y conversión en la forma activa.
- b. Precipitación por inmersión del soporte, utilizando un agente químico para depositar el catalizador por precipitación sobre la superficie.
- c. Co-precipitación del soporte y del catalizador a partir de una disolución, seguida del conformado y secado.
- d. Mezcla en húmedo de los componentes para formar un lodo, seguido de conformación y secado.
- e. Pulverización o rociado de la superficie externa cuando el sólido no es poroso.

- f. Existen también otras técnicas de: electro-deposición, adsorción del líquido o vapor y deposición sobre la superficie del soporte por descomposición química.

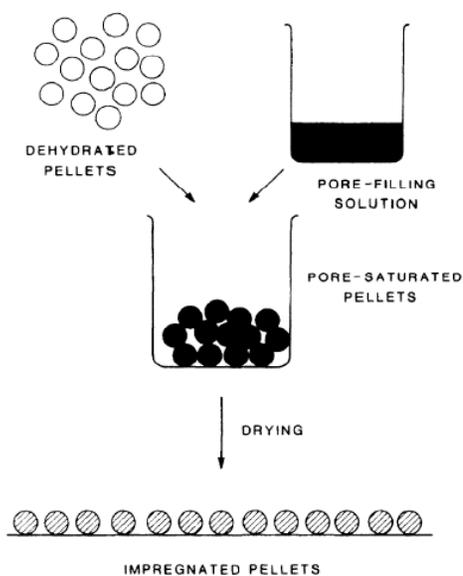
Uno de los métodos ampliamente utilizados para la preparación de catalizadores sólidos es mediante impregnación debido a la sencillez de los pasos a seguir. La obtención de un catalizador mediante este método le brinda varias ventajas en comparación con otros, por ejemplo, el catalizador presenta una determinada superficie y estructura porosa, cuyos costos de producción son económicos ya que se necesitan cantidades pequeñas del componente activo que generalmente es el más costoso (Chungata, 2017).

## **2.9 Método de impregnación por humedad incipiente**

El proceso de impregnación consiste en tres etapas: una etapa de impregnación propiamente dicha en la cual el soporte entra en contacto con la solución impregnante por un determinado período de tiempo, una etapa de secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros y una etapa de activación del catalizador mediante calcinación, reducción u otro tratamiento, en función del tipo de catalizador que se va a elaborar (Carballo, 2002).

### **2.9.1 Impregnación**

La impregnación implica mezclar un soporte poroso sólido con el componente activo en disolución como se muestra en la Figura 6, y es el método más simple y directo de deposición (Chungata, 2017).



**Figura 6.** Esquema de la impregnación del componente activo sobre un soporte.

Fuente: (Richardson, 1992).

El proceso de impregnación propiamente dicho consiste en llenar los poros del soporte con una solución que contiene uno o varios precursores metálicos, el volumen de poro del soporte se satura con un solvente que usualmente es agua antes de la impregnación y el soluto penetra dentro de los poros del soporte por difusión como se muestra en la secuencia de pasos de la Figura 7 (Carballo, 2002).



**Figura 7.** Pasos de la etapa de impregnación.

Fuente: (Carballo, 2002).

- (a) Difusión del soluto de la solución de impregnación a la boca de los poros de la superficie externa del soporte a través de la interface solución-soporte.
- (b) Luego de que el soluto está sobre la superficie del soporte, se difunde a través de los poros del soporte que están previamente humedecidos.
- (c) Adsorción del precursor catalítico sobre los sitios activos del soporte.

### **2.9.2 Secado**

El secado del catalizador impregnado se lo realiza con el propósito de cristalizar la sal en la superficie del poro, y es llevado a cabo a temperaturas entre 50 y 200°C, en donde la solución retenida por los poros del soporte puede migrar por flujo capilar y difusión, el soluto es redistribuido por desorción y re-adsorción; a medida que el solvente se evapora la solución empieza a sobresaturarse y se produce la precipitación de soluto (Carballo, 2002).

En la práctica el secado se puede llevar a cabo en etapas programadas. Por ejemplo, el secado inicial para remover la humedad de la superficie que puede ser rápido, pero debidamente controlado. Y el paso final posiblemente requerirá varias condiciones ajustadas para llevar los catalizadores hasta el contenido de humedad final deseado. Se debe tener en cuenta que, si las condiciones de secado no son moderadas y cuidadosamente controladas, el soporte catalítico explotará o será dañado internamente. Por lo tanto, se debe hacer un balance entre el secado ideal para obtener un buen rendimiento del catalizador y el costo de operación razonable (Carballo, 2002).

### **2.9.3 Calcinación**

Es la etapa final de preparación de catalizadores soportados, en donde el precursor catalítico es convertido a su forma activa y normalmente se realiza a temperaturas superiores a los 200 °C.

Para sistemas en donde la reducción del catalizador es necesaria, esta se lleva a cabo en atmósferas reductoras, por ejemplo, atmósferas de hidrógeno. Generalmente la calcinación se lleva a cabo con aire u oxígeno, con lo cual se busca descomponer las sales produciendo los correspondientes óxidos (Carballo, 2002).

El proceso de calcinación puede ofrecer algunos beneficios en catálisis:

- Remover lubricantes secos, agentes aglomerantes, sales y otros materiales no deseados en el catalizador.
- Provocar que la sinterización sea menor con lo cual se aumenta la resistencia del catalizador.
- Oxidar metales en óxidos deseados.
- Amalgamar y cristalizar mezclas de sólidos.
- Promover la reacción del material catalítico con el soporte.

### **2.10 Impregnación simultánea o coimpregnación**

Este método involucra el uso de varios competidores o solutos en la solución impregnante. En impregnación simultánea los competidores reciben el nombre de coimpregnantes (Carballo, 2002).

### **2.11 Impregnación secuencial o sucesiva.**

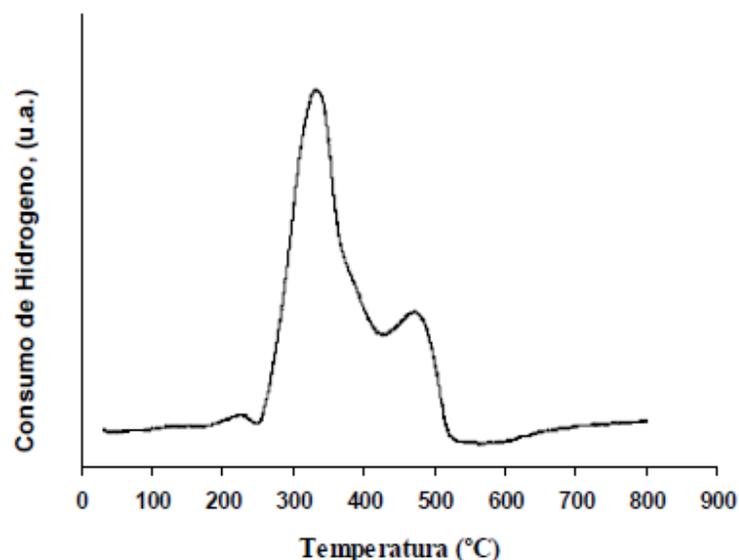
En este método la impregnación multicomponente es llevada por pasos, el soporte es impregnado inicialmente con el precursor catalítico y después con el competidor, o inversamente. La impregnación sucesiva puede también usada para incrementar la carga del catalizador, por impregnaciones secuenciales con el precursor catalítico (Carballo, 2002).

## **2.12 Caracterización de catalizadores**

La caracterización es fundamental para conocer el comportamiento catalítico con la estructura del sólido, y así mismo identificar sus propiedades estructurales, algunas técnicas son: reducción a temperatura programada, desorción de hidrógeno a temperatura programada, oxidación a temperatura programada, quimisorción de hidrógeno, entre otras (Lazcano, 2013).

### **2.12.1 Reducción a Temperatura Programada (TPR)**

La reducción a temperatura programada es una técnica ampliamente utilizada en catálisis para la caracterización química de sólidos. Permite identificar las especies reducibles presentes en el catalizador, la temperatura a la que ocurre la reducción y la interacción de los metales con el material empleado como soporte. Los resultados obtenidos por esta técnica, generalmente se encuentran presentados como perfiles de consumo  $H_2$  de las especies reducidas en función de la temperatura de calentamiento. El TCD representa el consumo de  $H_2$  por medio de la señal expresada en unidades arbitrarias tal como se observa en la Figura 8. (Morlanés, 2010).



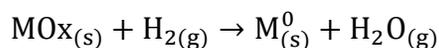
**Figura 8.** Perfil de Reducción a Temperatura Programada de Ni/SiO<sub>2</sub>.

Fuente: (Balbuena & Loaiza, 2007).

La posición de los distintos picos de reducción en el perfil obtenido ayuda a identificar la especie reducida, así como su mayor o menor interacción con otras especies presentes, ya sea metálicas o del soporte. (Sánchez, 2008).

Un perfil de reducción típico consiste en una serie de picos, cada pico representa un proceso distinto de reducción que lleva implicado un componente determinado del sólido (Izquierdo, 2014). Por ejemplo, si el catalizador contiene dos compuestos diferentes en forma de óxidos y suponiendo que tienen reactividades diferentes con el hidrógeno entonces, el perfil de reducción a temperatura programada produce dos picos distintos. La posición de los picos refleja las temperaturas de formación de las especies reducidas y la cuantificación de sus áreas proporciona el consumo total de hidrógeno durante la reducción (Picasso, 1999).

El gas reductor comúnmente más utilizado es H<sub>2</sub> diluido en un gas inerte (Ar, He). La reacción entre óxidos metálicos, MO<sub>x</sub> e H<sub>2</sub> para formar metales M<sup>0</sup>, se representa por la siguiente ecuación (Sánchez, 2008).



**Ecuación 1.** Reducción de óxidos metálicos.

Fuente: (Sánchez, 2008).

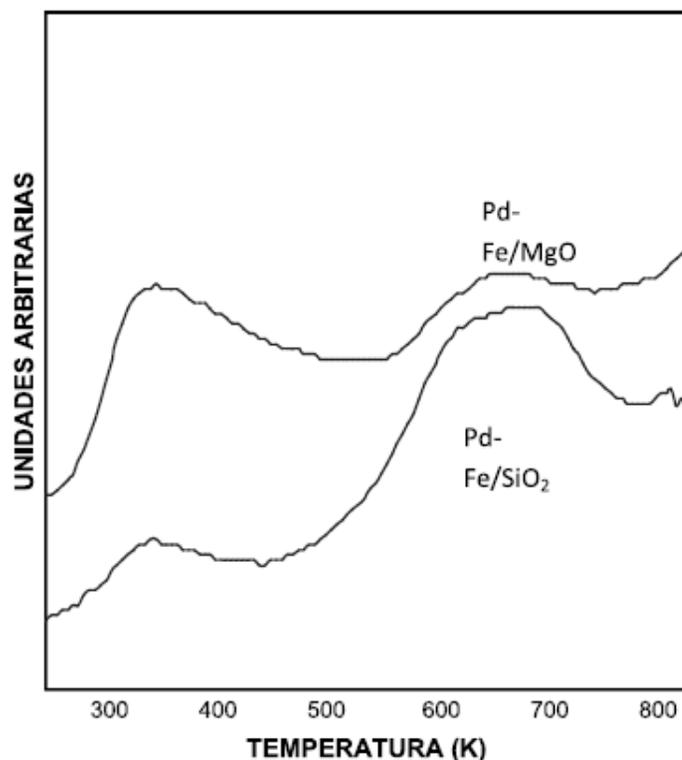
Con esta técnica es posible estudiar la influencia de variables como el método de preparación, composición química, pretratamientos efectuados, influencia del precursor metálico, influencia del soporte, etc (María Maccarrone, 2011).

### **2.12.2 Desorción de hidrógeno a Temperatura Programada (TPD-H<sub>2</sub>)**

La desorción de hidrógeno a temperatura programada permite determinar el grado de adsorción de hidrógeno de las especies reducidas, así como el número, tipo y fuerza de sitios activos disponibles sobre la superficie de un catalizador midiendo la cantidad de gas desorbido a diferentes temperaturas (Rueda, 2010).

Esta técnica está basada en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura (Izquierdo, 2014). A cierta temperatura, el calor supera la energía de activación; por lo tanto, el enlace entre el adsorbato y el adsorbente se romperá y la especie adsorbida se desorberá. Estas moléculas desorbidas entran en la corriente de gas inerte de arrastre y son llevadas al detector, que mide las concentraciones de gas. El volumen de especies desorbidas, combinadas con el factor de estequiometría y la

temperatura a la cual las especies adsorbidas se desorben, producen en número y fuerza de sitios activos (Rueda, 2010).



**Figura 9.** Perfil de desorción de Hidrógeno de distintos catalizadores.

Fuente: (Linares & Garrido, 2010)

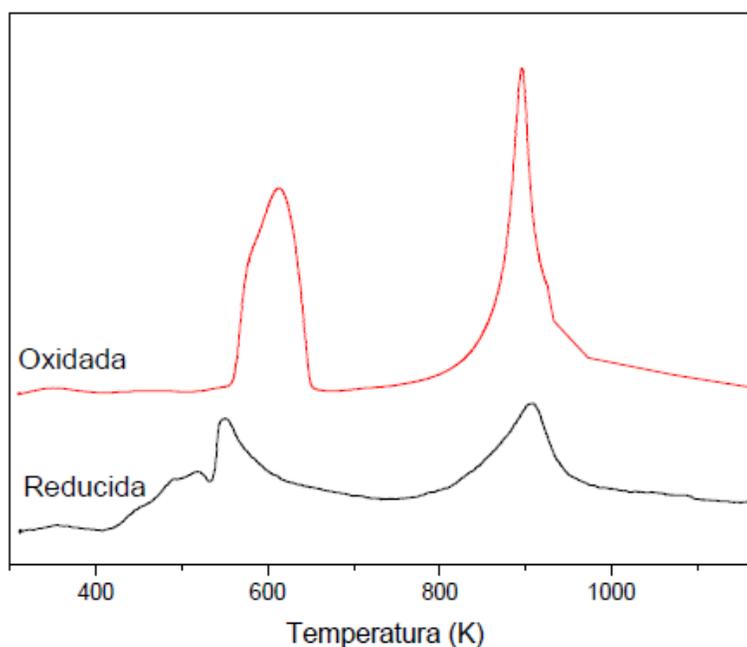
En la superficie de los sólidos generalmente los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interacciona con el adsorbato con distinta fuerza, por lo tanto, la desorción desde los distintos centros se producirá a diferente temperatura como se muestra en la Figura 9 (Rueda, 2010).

La temperatura correspondiente al nivel máximo de la señal de desorción es representativa de la fuerza del enlace entre el adsorbato y la superficie metálica. La aparición de algunos máximos

se puede interpretar como debido a la existencia de heterogeneidad de la superficie, que en este caso contendría sitios de adsorción de diferentes fuerzas (Izquierdo, 2014).

### 2.12.3 Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

La oxidación a temperatura programada es una técnica valiosa para la investigación de la cinética y mecanismos de los materiales reducidos. Permite determinar el grado de oxidación de las especies reducidas. En este caso el catalizador se encuentra en su forma reducida y se ve sometido a un incremento de temperatura programada utilizando una mezcla oxidante de oxígeno disuelto en un gas inerte. La aplicación cíclica de TPR y TPO proporciona información acerca del comportamiento redox de los materiales catalíticos como se observa en la Figura 10 (Izquierdo, 2014).

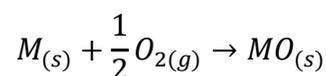


**Figura 10.** Comportamiento redox de materiales catalíticos.

Fuente: (Saux, Renzini, Bercoff, Bertorello, & Pierella, 2012).

Esta técnica es útil tanto en la optimización del pretratamiento del catalizador como en la caracterización después de reacción, descubriendo posibles especies carbonáceas que se pueden formar en el sólido en un proceso de descomposición térmica de hidrocarburos. El consumo de oxígeno genera una serie de picos, cada pico representa un proceso distinto de oxidación que lleva implicado un componente determinado del catalizador (Muñoz, 2013).

En un análisis TPO, el metal M se oxida con oxígeno O<sub>2</sub>, formándose la especie oxidada MO.



**Ecuación 2.** Oxidación de metales reducidos.

Fuente: (Muñoz, 2013).

#### 2.12.4 Quimisorción de hidrógeno por pulsos

La quimisorción de hidrógeno permite determinar la superficie de área activa, porcentaje de dispersión metálica, y el tamaño promedio de la partícula activa aplicando dosis medidas de gas reactante a la muestra (Rueda, 2010). Consiste en la formación selectiva de un enlace químico entre las moléculas del adsorbato y los átomos de las partículas metálicas existentes en la superficie del sólido. Uno de los gases más usados para las medidas de dispersión metálica es el hidrógeno, debido a que se quimisorbe únicamente sobre las fases metálicas, en una relación estequiometría de un átomo de hidrogeno por átomo de metal (Sánchez, 2008).

En esta técnica se utiliza un volumen definido de pulso, haciendo pasar hidrógeno a través de un bucle estandarizado. La cantidad de gas en el pulso es medida antes y después del contacto

con el catalizador y la cantidad adsorbida se calcula por diferencia. La cantidad de gas en el pulso es obtenida integrando el área del pico del cromatograma. Luego, se realizan pulsos sucesivos hasta el momento en que no se quimisorba más hidrógeno, es decir la saturación de la superficie metálica por el hidrógeno (Picasso, 1999).

El principio de este análisis se basa en cuantificar la cantidad de gas adsorbido sobre la superficie metálica. La dispersión metálica, se define como el porcentaje de átomos metálicos superficiales expuestos con respecto a número de átomos metálicos totales (María Maccarrone, 2011).

$$PD = 100 \left( \frac{V_s \times SF_{calc}}{SW \times 22414} \right) GMW_{calc}$$

**Ecuación 3.** Porcentaje de dispersión metálica.

Fuente: (María Maccarrone, 2011).

donde:

PD: Porcentaje de dispersión.

Vs: Volumen adsorbido (cm<sup>3</sup> STP)

SFcalc: Factor estequiométrico.

SW: Peso de la muestra.

GMWcalc: Peso molecular (g/mol)

La superficie metálica efectiva por gramo de muestra se estima a partir de la siguiente ecuación:

$$SA_{metallic} = \left( \frac{V_s}{SW \times 22414} \right) \times (SF_{calc}) \times (6,023 \times 10^{23}) \times (SA_{calc})$$

**Ecuación 4.** Superficie metálica.

Fuente: (María Maccarrone, 2011).

donde:

SA<sub>metallic</sub>: Superficie metálica.

V<sub>s</sub>: Volumen adsorbido (cm<sup>3</sup> STP).

SF<sub>calc</sub>: Factor estequiométrico.

SA<sub>calc</sub>: Área transversal metálica.

SW: Peso de la muestra.

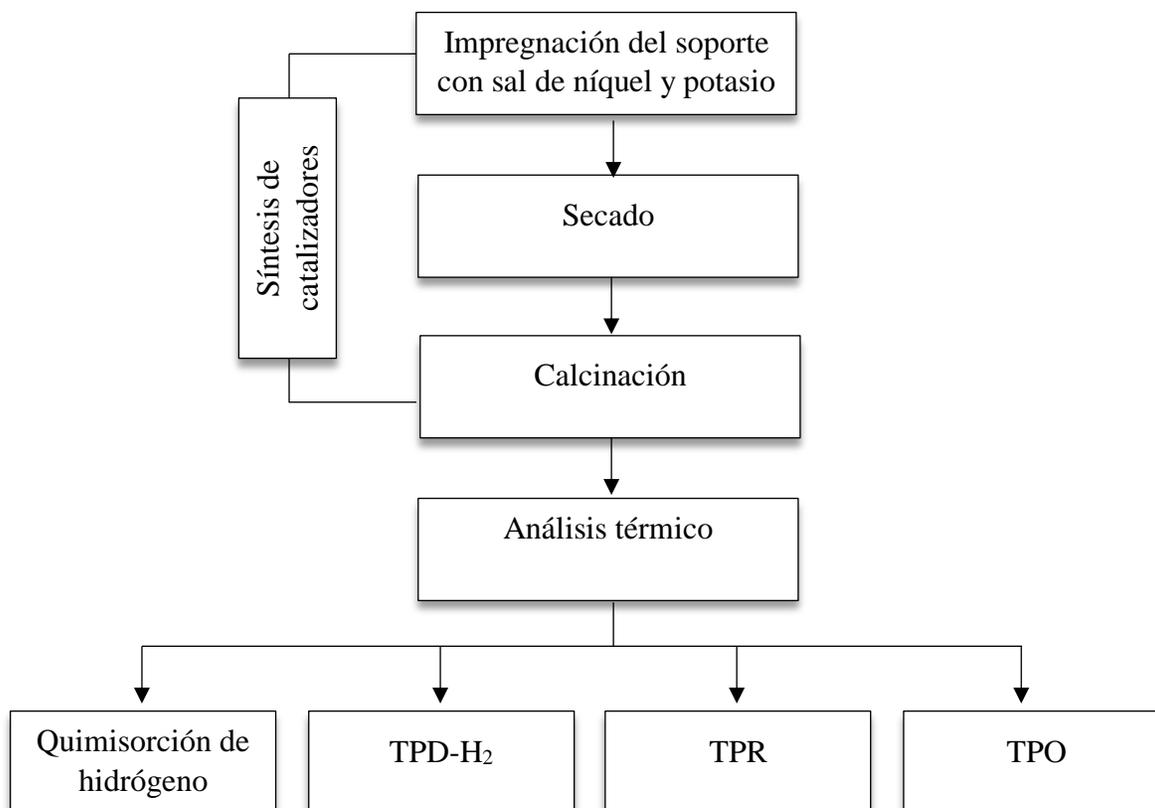
## CAPÍTULO III

### METODOLOGÍA

#### 3.1 Introducción

La metodología de desarrollo del presente proyecto se divide en tres etapas:

- Síntesis de los catalizadores de Ni(2%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K(2%)Ni(2%)/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K(4%) Ni(2%)/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por coimpregnación.
- Síntesis de los catalizadores de K(2%)Ni(2%)/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K(4%) Ni(2%)/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por impregnación sucesiva.
- Caracterización físico química de los catalizadores preparados.



*Figura 11.* Esquema de síntesis y caracterización.

La síntesis de los catalizadores se realizó en el laboratorio de ingeniería de separaciones del Complejo de Laboratorios de Ingeniería Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE del campus académico Gral. Guillermo Rodríguez Lara, mientras que la caracterización se efectuó en el área de investigación de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador.

### **3.2 Síntesis de catalizadores**

Los catalizadores se prepararon mediante los métodos de coimpregnación e impregnación sucesiva, usando como soporte alúmina tipo gama ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) en forma de pellets, fase activa una sal de níquel al 2% p/p y agente promotor una sal de potasio al 2 y 4% p/p. El soporte fue suministrado por Alfa Aesar mientras que las sales por Sigma Aldrich, y se utilizaron en su forma comercial sin tratamientos previos de ningún tipo. En la Tabla 3 se detallan las principales características de los reactivos adquiridos para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

La síntesis de los catalizadores está conformada por impregnación, secado y calcinación.

#### **3.2.1 Materiales y equipos**

- Rotavapor.
- Bomba de vacío.
- Balanza analítica.
- Espátula.
- Crisoles.
- Material de vidrio.
- Estufa de secado.

- Mufla.
- Campana extractora de gases.
- Celda de cuarzo.
- Sistema automático de caracterización de catalizadores.
- Viales herméticos.
- Gradilla plástica.

### 3.2.2 Reactivos utilizados

**Tabla 3**

*Reactivos empleados.*

Reactivo	Fórmula	Pureza	Marca
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,999%	Aldrich
Nitrato de potasio	$\text{KNO}_3$	99,999%	Aldrich
Óxido de aluminio	$\text{Al}_2\text{O}_3$	99,999%	Alfa Aesar
Agua destilada	$\text{H}_2\text{O}$	99,5%	-

### 3.2.3 Preparación de la solución de níquel al 2% (p/p)

La preparación de la solución de níquel como medio activo se realizó en función de la cantidad de catalizador a sintetizar mediante una disolución en concentración al 2% (p/p) de Nitrato de níquel hexahidratado. Para obtener la carga metálica deseada se necesitó 0.2973 gr de la sal de níquel, Tabla 4, los cuales se disolvieron con agua destilada. La solución resultante es de color

verdoso, característica debida a la presencia de los cationes de níquel en la solución tal como se observa en la Figura 12.



*Figura 12.* Solución de nitrato de níquel hexahidratado.

#### **3.2.4 Preparación de la solución de potasio al 2 y 4% (p/p)**

La preparación de la solución de potasio se realizó en función de la cantidad de catalizador a sintetizar mediante una disolución en concentración al 2 y 4% (p/p) de Nitrato de potasio. Para alcanzar las cargas metálicas esperadas se precisó 0.1552 g y 0.3103 g respectivamente de la sal de potasio, Tabla 4, los cuales se disolvieron con agua destilada. En la Figura 13 se observa que la solución resultante es incolora, característica debida a la presencia de los cationes de potasio en la solución.



**Figura 13.** Solución de nitrato de potasio.

La Tabla 4 muestra la cantidad de sales empleadas para la síntesis de 3 g de catalizador mediante coimpregnación e impregnación sucesiva.

**Tabla 4**

*Cantidad de sales empleadas para la síntesis de catalizadores.*

	<b>BIMETÁLICOS</b>				
	<b>MONOMETÁLICO</b>	<b>Coimpregnación</b>		<b>Impregnación sucesiva</b>	
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{KNO}_3$
<b>Ni(2%)</b>	0,2973	-	-	-	-
<b>Ni(2%)-K(2%)</b>	-	0,2973	0,1552	0,2973	0,1552
<b>Ni(2%)-K(4%)</b>	-	0,2973	0,3103	0,2973	0,3103
<b>TOTAL (g)</b>	0,2973	0,5946	0,4655	0,5946	0,4655

### 3.2.5 Preparación del soporte

El soporte se saturó con exceso de solución antes de cada impregnación con el propósito de que el soluto se transfiera dentro del soporte solamente por medio de difusión como se aprecia en la Figura 14 (Rueda, 2010).

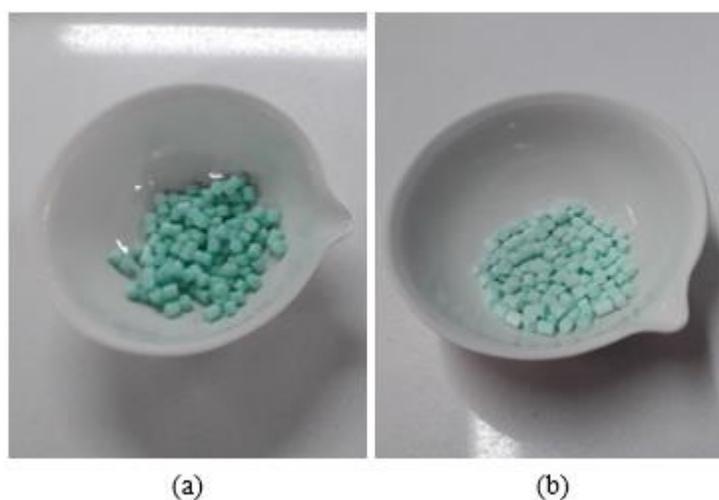


*Figura 14.* Soporte saturado con agua destilada.

### 3.2.6 Síntesis del catalizador monometálico de Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

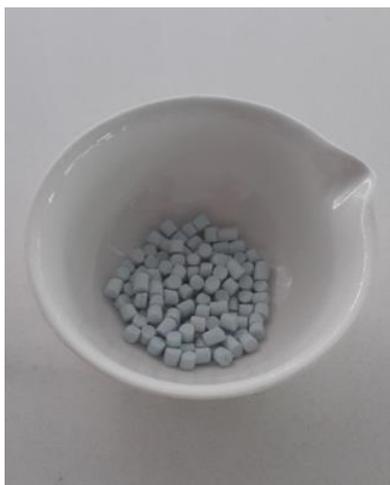
Para la elaboración del catalizador monometálico de níquel 2% (p/p) se empleó una sal de níquel y soporte de alúmina tipo gama. Se añadió la solución acuosa de la sal de níquel al 2% (p/p) al soporte catalítico y la mezcla de suspensión resultante se agitó durante una hora a temperatura de 80 °C en el rotavapor, seguidamente se llevó a sequedad mediante agitación continua a una temperatura de 100 °C aplicando presión de vacío de 400 mbar.

Transcurrido el tiempo de impregnación, el sólido obtenido se colocó en un crisol, Figura 15a, y se secó en una estufa a una temperatura de 120 °C durante ocho horas con el propósito de eliminar el contenido excedente de solvente, de manera que los poros se sobresaturen con la sal de níquel como se muestra en la Figura 15b.



**Figura 15.** (a) Catalizador impregnado. (b) Catalizador seco.

Luego del secado, el crisol con el catalizador seco se colocó en una mufla y se calcinó a temperatura de 500 °C durante ocho horas utilizando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con la intención de que la superficie del catalizador solamente contenga el metal anclado en forma de óxido, eliminando de manera exhaustiva el resto de los elementos que conforman la sal precursora tal como se observa en la Figura 16.



*Figura 16.* Catalizador calcinado.

### **3.2.7 Síntesis de catalizadores bimetálicos de Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método de impregnación sucesiva**

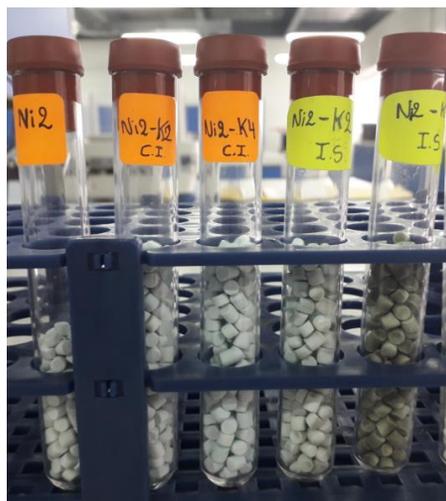
Los catalizadores bimetálicos de Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se prepararon por el método de impregnación sucesiva, en donde el contenido de Ni fue constante e igual a 2% (p/p) y el contenido de K variable de 2% y 4% (p/p). En primer lugar, se incorporó la solución acuosa de la sal de nitrato de potasio al soporte catalítico y se agitó durante una hora a temperatura de 80 °C en el rotavapor, posteriormente se llevó a sequedad mediante agitación continua a una temperatura de 100 °C aplicando presión de vacío de 400 mbar. El sólido obtenido se colocó en un crisol y se secó en una estufa a una temperatura de 120 °C durante ocho horas y finalmente se calcinó a temperatura de 500 °C durante ocho horas utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min para alcanzar dicha temperatura.

A continuación, a cada uno de los sólidos de 2% y 4% de K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos se les incorporó, respectivamente, la solución acuosa de la sal de nitrato de níquel correspondiente y luego nuevamente se agitó durante una hora a temperatura de 80 °C en el rotavapor, e inmediatamente se llevó a sequedad mediante agitación continua a una temperatura de 100 °C aplicando presión de vacío de 400 mbar. El sólido obtenido se colocó en un crisol y se secó en una estufa a una temperatura de 120 °C durante ocho horas y finalmente se calcinó a temperatura de 500 °C durante ocho horas utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. hasta la temperatura de reducción.

### **3.2.8 Síntesis de catalizadores bimetálicos de Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método de coimpregnación.**

Los catalizadores bimetálicos de Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se prepararon por el método de coimpregnación, 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). Para ello se procedió a incorporar las soluciones acuosas de sales de nitrato de níquel y nitrato de potasio de manera simultánea. Posteriormente se procedió como en los casos anteriores, es decir, Se agitó durante una hora a temperatura de 80 °C en el rotavapor y luego se llevó a sequedad mediante agitación continua a una temperatura de 100 °C aplicando presión de vacío de 400 mbar. El proceso de secado y calcinación fue similar al del procedimiento de impregnación sucesiva.

Finalizada la etapa de calcinación de cada uno de los catalizadores, se enfriaron hasta temperatura ambiente mediante convección natural, luego se colocaron en viales herméticos y fueron almacenados para su posterior caracterización como se puede observar en la Figura 17.



*Figura 17.* Catalizadores calcinados y almacenados.

### 3.3 Caracterización de los catalizadores

Los ensayos de caracterización a temperatura programada se los realizó en un equipo marca Micromeritics, modelo Autochem II 2920 como el de la Figura 18. Trabaja en rangos de (-100 – 1100 °C;  $A_p \pm 1$  °C) y (0 – 100 ml/min;  $A_p \pm 1$  ml/min). Este equipo permite llevar a cabo ensayos de quimisorción, TPD, TPR, TPO, entre otros. Está equipado con un detector de conductividad térmica y puede trabajar con 5 gases diferentes: He, Ar,  $NH_3/He$ ,  $H_2/Ar$  y  $O_2/He$  (Micromeritics, 2009).



**Figura 18.** Sistema automático de caracterización de catalizadores.

Fuente: (Micromeritics, 2009).

### 3.3.1 Reducción a Temperatura Programada

La muestra de catalizador (500 mg aproximadamente) se colocó en un reactor de cuarzo en forma de U. En primer lugar, se realizó una fase de preparación para eliminar la humedad contenida en la muestra mediante una corriente de argón de  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$  desde temperatura ambiente hasta  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  durante un tiempo de 30 minutos y a continuación se bajó la temperatura hasta ambiente. Posteriormente se efectuó la fase de análisis, utilizando un flujo de  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$  de la mezcla  $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$  desde temperatura ambiente hasta  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . La corriente gaseosa se analizó por el detector de conductividad térmica y el agua producto de la reducción es retenida en una trampa fría antes de llegar al TCD.

Luego de varias repeticiones se determinó que la temperatura óptima para el acondicionamiento del catalizador en la fase de preparación fue de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  debido a que a esta temperatura se puede

eliminar la humedad contenida en el catalizador y así evitar que llegue al TCD ocasionando inestabilidad en la línea base al momento del análisis.

### **3.3.2 Oxidación a Temperatura Programada**

La masa de catalizador utilizado para este análisis fue de 500 mg aproximadamente, el cual se cargó en el reactor de cuarzo en forma de U. En primer lugar, la muestra fue reducida en un flujo de 30 cm<sup>3</sup>/min de H<sub>2</sub> puro a 500 °C durante una hora para asegurar un estado de reducción del níquel bien definido. Después se eliminó el hidrógeno sobrante mediante un flujo de 30 cm<sup>3</sup>/min de Ar a 500 °C durante una hora y luego la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente. Posteriormente se efectuó la oxidación, introduciendo un flujo de 30 cm<sup>3</sup>/min de mezcla 5% O<sub>2</sub>/He hasta 850 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La corriente gaseosa se analizó por el detector de conductividad térmica.

### **3.3.3 Quimisorción de Hidrógeno**

En el presente trabajo de investigación se empleó la técnica de quimisorción de hidrógeno por pulsos que consiste en saturar la superficie del catalizador con sucesivos pulsos de hidrógeno de volumen conocido. Las determinaciones se llevaron a cabo sobre una masa de catalizador de aproximadamente 500 mg, el mismo se coloca en un reactor de cuarzo en forma de U. Antes de iniciar la medición del área superficial por quimisorción la muestra fue reducida en un flujo de 30 cm<sup>3</sup>/min de H<sub>2</sub> puro a 500 °C durante una hora. El exceso de H<sub>2</sub> adsorbido sobre la superficie se eliminó mediante un flujo de 30 cm<sup>3</sup>/min de Ar a 500 °C durante una hora. Posteriormente, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente con el mismo flujo de Ar. El análisis se llevó a cabo a temperatura ambiente mediante pulsos de 0,1 cm<sup>3</sup> de hidrógeno puro en Ar, que actúa como gas portador. La quimisorción tiene lugar entre la primera capa de gas y la superficie de la muestra, las

demás capas se encuentran fisisorbidas (Izquierdo, 2014). De este modo el H<sub>2</sub> no quimisorbido se determina empleando un detector de conductividad térmica, una vez que la muestra se encuentra saturada. Y a partir del volumen de H<sub>2</sub> consumido es posible calcular la dispersión metálica y el área superficial ocupada por los átomos de Ni (Ocsachoque, 2012).

### **3.3.4 Desorción de Hidrógeno a Temperatura Programada**

En el anterior análisis se alcanzó la saturación de los centros activos por Quimisorción de H<sub>2</sub>. A continuación de este experimento se realizó un análisis TPD-H<sub>2</sub>, que consiste en un ensayo a temperatura programada en atmosfera inerte. Se realizó un barrido con una corriente de 30 cm<sup>3</sup>/min de Ar desde temperatura ambiente hasta 850 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y se registró la curva de desorción de H<sub>2</sub> obtenida mediante el detector de conductividad térmica.

## CAPÍTULO IV

### ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos en la caracterización de catalizadores por quimisorción de hidrógeno, desorción de hidrógeno a temperatura programada, reducción a temperatura programada y oxidación a temperatura programada. Al catalizador monometálico de níquel de aquí en adelante se le identificará como NiK-C, mientras que a los catalizadores bimetálicos preparados por coimpregnación e impregnación sucesiva como NiK-2C, NiK-4C y NiK-2I, NiK-4I, respectivamente, en donde el número 2 y 4 corresponden a los porcentajes en peso (p/p) de 2% y 4% nominal de potasio, para un valor de 2% (p/p) de níquel en todos los catalizadores.

#### 4.1 Quimisorción de Hidrógeno

En la Tabla 5 se presentan los valores de volumen de H<sub>2</sub> quimisorbido en condiciones normales de presión y temperatura, dispersión metálica, superficie metálica y tamaño de partícula determinados a partir de los resultados de quimisorción de H<sub>2</sub> por pulsos, en donde se satura la superficie metálica a temperatura ambiente. Se adoptó una relación estequiométrica de 1 átomo de metal por átomo de hidrógeno, debido a que los átomos de H<sub>2</sub> se adsorben disociativamente sobre los átomos de Ni ( $H/Ni = 1$ ) (Muñoz, 2013).

La dispersión y superficie metálica son calculadas a partir del volumen de hidrógeno quimisorbido en la superficie del catalizador mediante la aplicación de las ecuaciones 3 y 4, respectivamente.

**Tabla 5**

*Resultados de 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

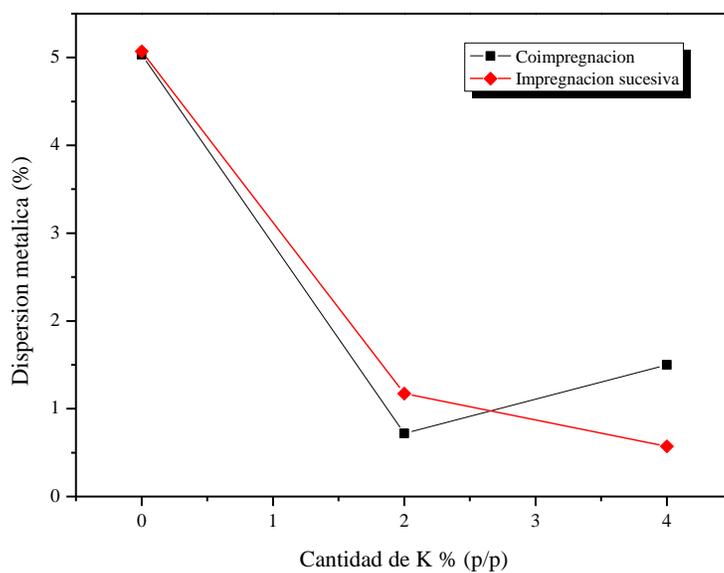
Los valores obtenidos de dispersión son bajos pero acordes con los valores reportados para catalizadores de Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Sánchez, 2008). La presencia de diferentes cargas metálicas de potasio tiene un efecto en el grado de dispersión alcanzado de la fase activa de Ni. En la Tabla 5 puede observarse como la introducción de pequeñas cantidades de potasio disminuyen la capacidad de quimisorber hidrógeno del Ni y, por lo tanto, conduce a la disminución de la dispersión y la superficie metálica, lo que indica que el potasio probablemente cubra la superficie metálica del níquel (Iriarte et al., 2009). También se puede observar que el tamaño de partícula de Ni crece con la adición de potasio, lo que sugiere que el promotor influye significativamente en el tamaño de partícula.

En la Figura 19 se puede observar que el método de preparación de los catalizadores influye de cierta manera en los resultados de dispersión y consecuentemente en la superficie metálica. Cuando se incorpora potasio con carga metálica de 2% en peso mediante coimpregnación e impregnación sucesiva se obtienen valores muy próximos de dispersión de la fase activa, lo que

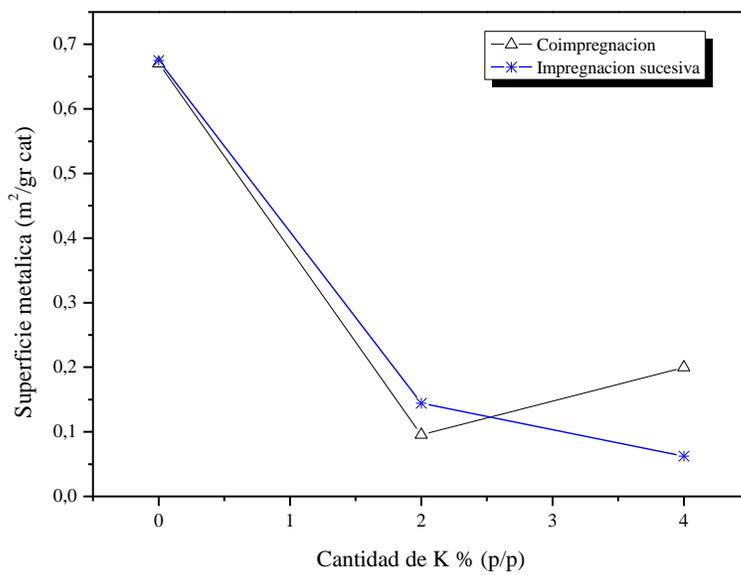
indica que independientemente del método de preparación se obtiene una misma dispersión para la carga metálica del promotor antes mencionado. Por otro lado, la incorporación de potasio con carga metálica de 4% en peso mediante coimpregnación e impregnación sucesiva se obtienen valores distintos de dispersión de la fase activa. Se observó para los catalizadores coimpregnados una disminución del tamaño de la partícula de Ni de 2 veces en el catalizador de NiK-4C respecto al catalizador NiK-2C y en consecuencia se incrementó la dispersión del Ni en 2 veces para catalizador de NiK-4C respecto al catalizador NiK-2C. Mediante este método de preparación por coimpregnación se deduce que el potasio un alto porcentaje de potasio (4% p/p) se aglomera y deja libre a las partículas de Ni mejorando así su dispersión.

De acuerdo a los resultados indicados en la Tabla 5 para el método de impregnación sucesiva el comportamiento es contrario. En el catalizador NiK-4I se observó que el tamaño de las partículas de Ni aumenta 6 veces respecto a las del catalizador NiK-2I y en consecuencia la dispersión metálica del Ni disminuye en el mismo factor 6. En este caso se incorporó primero potasio a la alúmina y luego el níquel, en consecuencia, la disponibilidad en superficie de alúmina en donde se podría coordinar el níquel disminuye y hace que el níquel se aglomere y aumenta así el tamaño de partícula del mismo.

En la Figura 20 se puede observar que los valores obtenidos de superficie metálica tienen la misma tendencia para los valores de dispersión metálica calculados.



*Figura 19.* Dispersión metálica.



*Figura 20.* Superficie metálica.

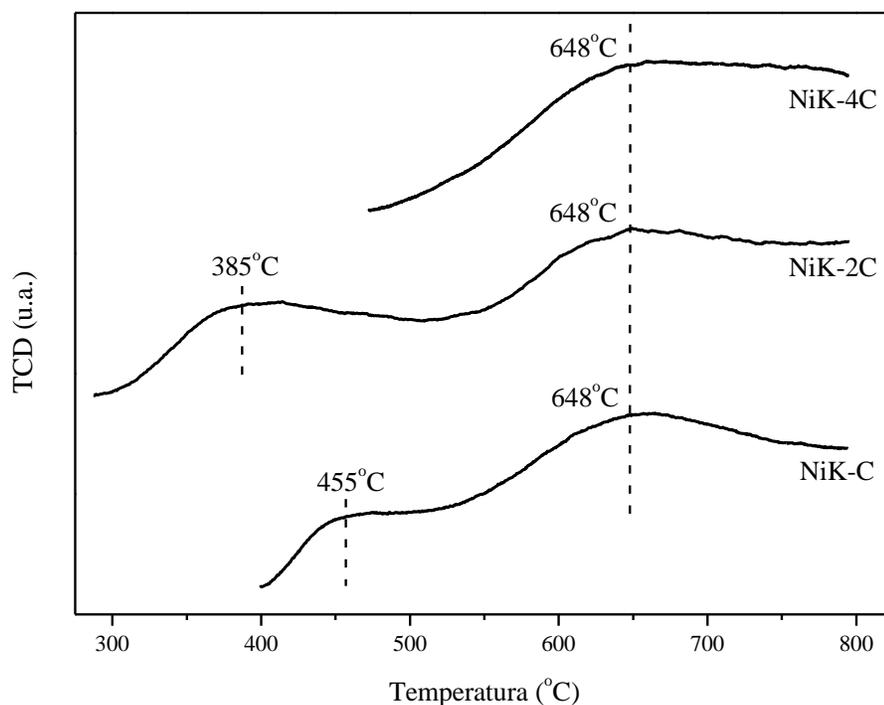
Independientemente del método de preparación y del porcentaje de carga metálica del promotor, existe baja quimisorción de hidrógeno lo que es coincidente con los resultados encontrados en trabajos previos de investigación con catalizadores del tipo níquel soportados en alúmina (M. Maccarrone, Lederhos, Betti, Vera, & Quiroga, 2016) y (Pechimuthu, Pant, Dhingra, & Bhalla, 2006).

## **4.2 Desorción de Hidrógeno a Temperatura Programada (TPD-H<sub>2</sub>)**

### **4.2.1 Serie de catalizadores Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Método de coimpregnación.**

En la Figura 21 se indican los resultados de la desorción de hidrógeno a temperatura programada para la serie de catalizadores Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos por potasio preparados por el método de coimpregnación. En primer lugar, se puede observar que en el catalizador monometálico NiK-C aparecen dos señales de desorción de hidrógeno ubicadas a 455 °C y 648 °C, respectivamente. En el catalizador NiK-2C (2% K), la presencia de potasio contribuye a que la reducción del Ni se realice a menor temperatura. La señal a 648 °C, se asigna al Ni con fuerte interacción con el soporte. (Pechimuthu et al., 2006).

Por otro lado, en el catalizador NiK-4C (4% K) se observó que la señal a 455 °C que corresponde al catalizador monometálico de Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desaparece y solo se puede apreciar una señal de desorción de hidrógeno a alta temperatura ubicada a 648 °C, la cual parece no estar afectada por la presencia de potasio.



**Figura 21.** TPD-H<sub>2</sub> de catalizadores promovidos de potasio preparados por coimpregnación.

Pechimuthu et al. (2006), afirma que estos picos de desorción a temperaturas altas y mayores cantidades de H<sub>2</sub> desorbidas (Tabla 6) implica que la adsorción de hidrógeno en los catalizadores promovidos y no promovidos es un proceso activado. Un estudio previo de H<sub>2</sub>-TPD realizado por Weatherbee & Bartholomew (1984), mostró que la adsorción de hidrógeno en estos catalizadores es un proceso activado y el aumento de la temperatura de adsorción da como resultado una mayor temperatura de desorción. Los picos de alta temperatura (> 550 °C) que aparecen en los perfiles de TPD-H<sub>2</sub> de los catalizadores se atribuyen al fenómeno de “spill-over de hidrógeno” en la cual el hidrógeno molecular se disocia en la superficie metálica, en este caso sitios de Ni<sup>0</sup>, y luego pasa al soporte creando una especie de reservorio de hidrógeno. Este tipo de hidrógeno que

se adsorbe en el soporte por mecanismo de spill-over se desorbe a altas temperaturas con la técnica de TPD-H<sub>2</sub> (Pechimuthu et al., 2006).

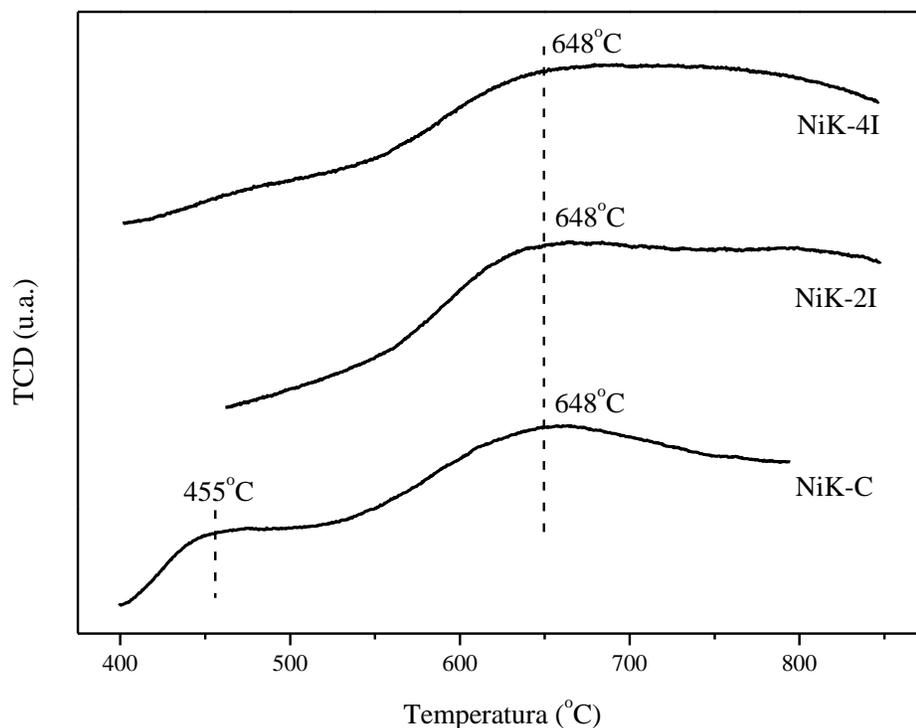
**Tabla 6**

*Resultados de Desorción de Hidrógeno a Temperatura Programada.*

Muestra	Ni (%p/p)	K (%p/p)	Volumen quimisorbido μmol H/gr STP	Volumen desorbido μmol 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

#### 4.2.2 Serie de catalizadores Ni-K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Método de impregnación sucesiva.

En la Figura 22 se muestran los perfiles de desorción de hidrógeno a temperatura programada de los catalizadores Ni-K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por la técnica de impregnación sucesiva con diferentes contenidos de potasio.

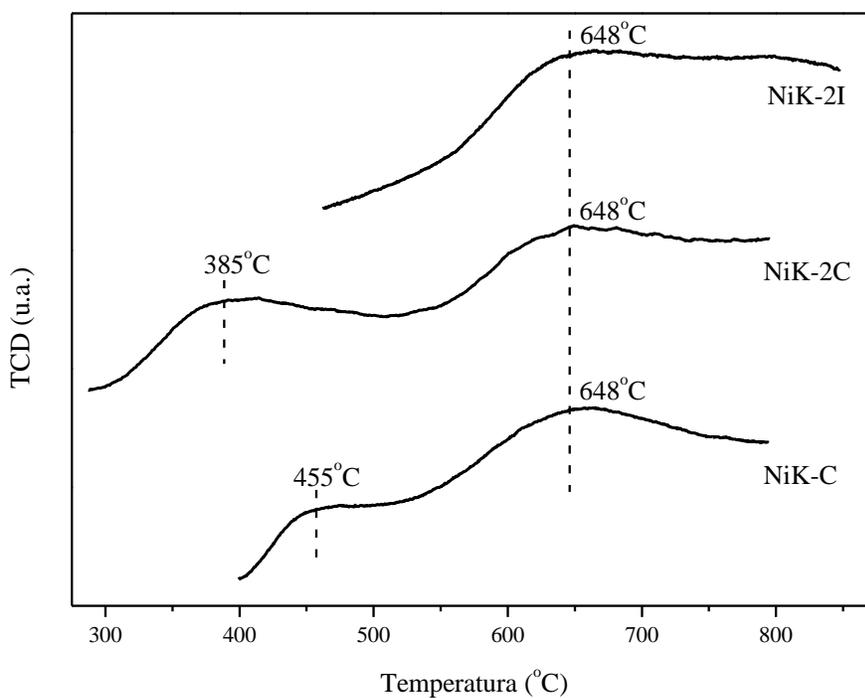


**Figura 22.** TPD-H<sub>2</sub> de catalizadores promovidos de potasio preparados por impregnación sucesiva.

Los resultados demuestran que para los catalizadores bimetálicos Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por el método impregnación sucesiva a porcentajes de potasio de 2% (NiK-2I) y 4% (NiK-4I) la señal a la temperatura de 455 °C desaparece, pero la correspondiente a la temperatura de 648 °C se mantiene. Este hecho puede ser debido a que el método de impregnación sucesiva, en la cual se deposita en primer lugar el potasio y luego el níquel se promueve la movilidad del óxido de potasio sobre el óxido de níquel en el proceso de reducción conduciendo a la no aparición del níquel metálico a la temperatura de 455 °C, ya es muy probable que lo esté cubriendo impidiendo su reducción. Por otra parte, en el proceso de reducción del níquel este genera agua la cual puede

promover la movilidad del óxido de potasio dando origen al cubrimiento de sitios metálicos de níquel.

#### 4.2.3 Comparación entre el método de impregnación sucesiva y de coimpregnación para los catalizadores Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 23.** TPD-H<sub>2</sub> de catalizadores preparados por coimpregnación e impregnación sucesiva con 2% en peso de potasio.

En la Figura 23 se comparan de los perfiles de desorción de hidrógeno a temperatura programada de los catalizadores Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por el método de coimpregnación e impregnación sucesiva con contenido metálico de 2% en peso de potasio. Como ya se reportó

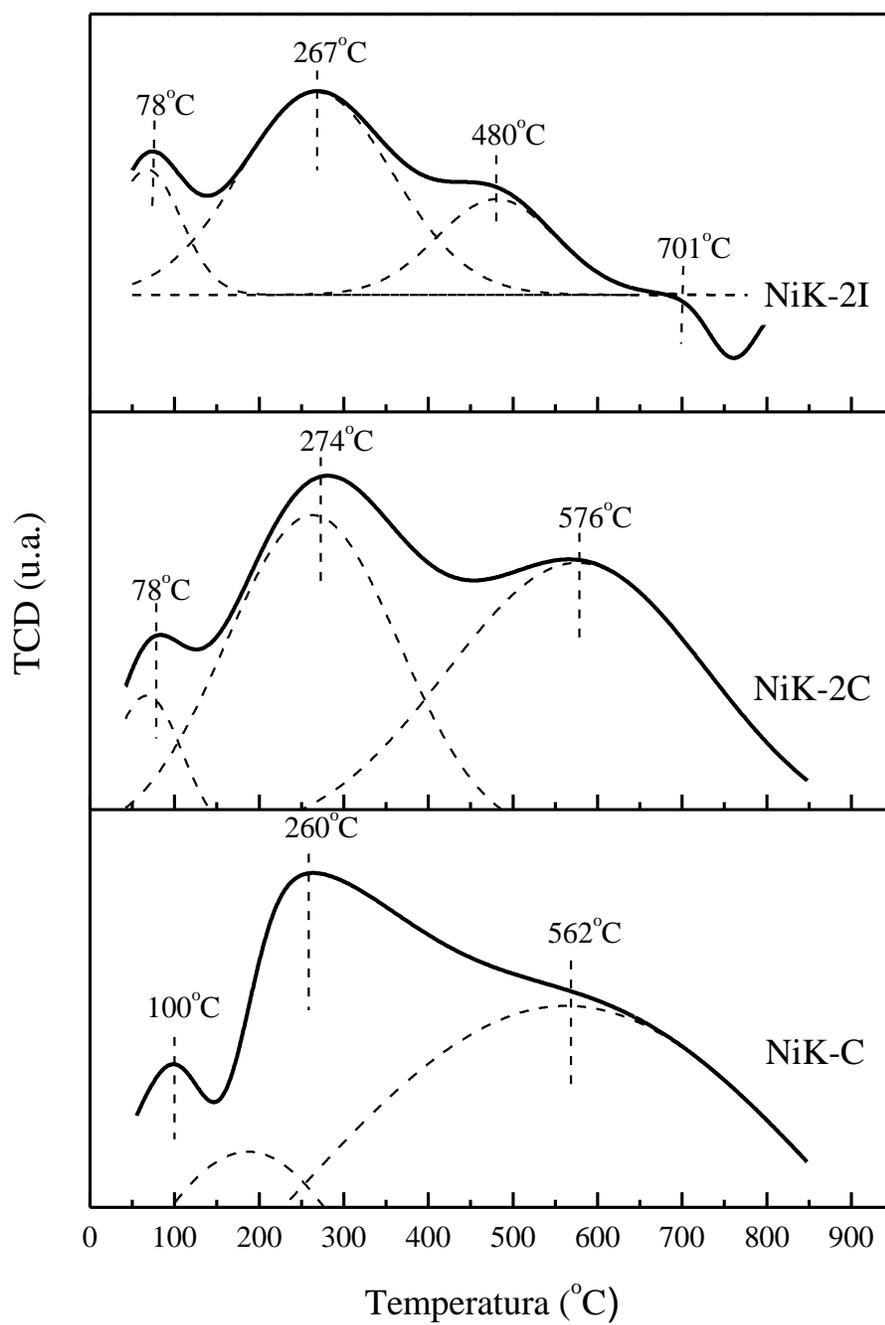
anteriormente para en el catalizador de NiK-C (monometálico de níquel) se observaron dos picos de desorción de hidrógeno con temperaturas máximas de 455 °C y 648 °C, respectivamente.

Estos resultados demuestran que el método de preparación y el contenido del potasio en catalizadores a base de Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> influyen en el grado y la temperatura de reducción del níquel en presencia de potasio. Observándose que para el contenido de 2% de K y utilizando el método de coimpregnación la reducción del níquel ocurre a menor temperatura.

### **4.3 Reducción a Temperatura Programada en los catalizadores Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

En la Figura 24 se muestra los perfiles de TPR de los catalizadores mono y bimetálicos de Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coimpregnados e impregnado sucesivo: NiK-C, NiK-2C y NiK-2I. Es importante señalar que los catalizadores de Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes de realizar la reducción a temperatura programada (TPR) está en fase de óxidos: NiO y K<sub>2</sub>O. El óxido de potasio (K<sub>2</sub>O) no se reduce, pero si el óxido de níquel (NiO) de acuerdo a la reacción siguiente:  $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^\circ + \text{H}_2\text{O}$

Para los tres catalizadores preparados se observaron dos señales, una débil a 100 °C para NiK-C y 78 °C para NiK-2C y NiK-2I, y otra más intensa a la temperatura de 260 °C para NiK-C, 274 °C para NiK-2C y 267 °C para NiK-2I, atribuidas a partículas de níquel con baja interacción con el soporte. También se observaron para los tres catalizadores preparados una señal adicional ubicada a 562 °C para NiK-C, 576 °C para NiK-2C y 480 °C para NiK-2I, todas atribuidas a interacción fuerte del níquel con el soporte. Para el catalizador NiK-2I se evidencio una señal a 701 °C que se atribuye muy probablemente a la formación de espinela de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).



**Figura 24.** Perfiles de TPR de los catalizadores estudiados.

En las Tablas 7 y 8 correspondientes a los catalizadores preparados NiK-C y NiK-2C, respectivamente, se puede observar una mayor cantidad de especies reducidas de Ni en las señales ubicadas a 562 °C y 576 °C, respectivamente, atribuidas a especies con fuerte interacción con el soporte. Mientras que en la Tabla 9 atribuida al catalizador preparado NiK-2I, se observa que la mayor parte de especies reducidas se encuentran en la señal ubicada a 267 °C, que corresponde a especies con débil interacción con el soporte.

El consumo total de hidrógeno se mantiene tanto para el catalizador NiK-C como para el NiK-2C, mientras que para el catalizador NiK-2I el consumo de hidrógeno disminuye, probablemente debido a que el óxido de potasio (K<sub>2</sub>O) cubre parcialmente al Ni en el método de preparación de impregnación sucesiva.

**Tabla 7**

*Cantidad de especies reducidas en el catalizador NiK-C.*

NiK-C				
Señal	Temperatura del máximo de la señal (°C)	Consumo de H <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /gr)	Contribución especies reducidas (%)	Cantidad de especies (μmol H <sub>2</sub> /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

**Tabla 8***Cantidad de especies reducidas en el catalizador NiK-2C.*

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

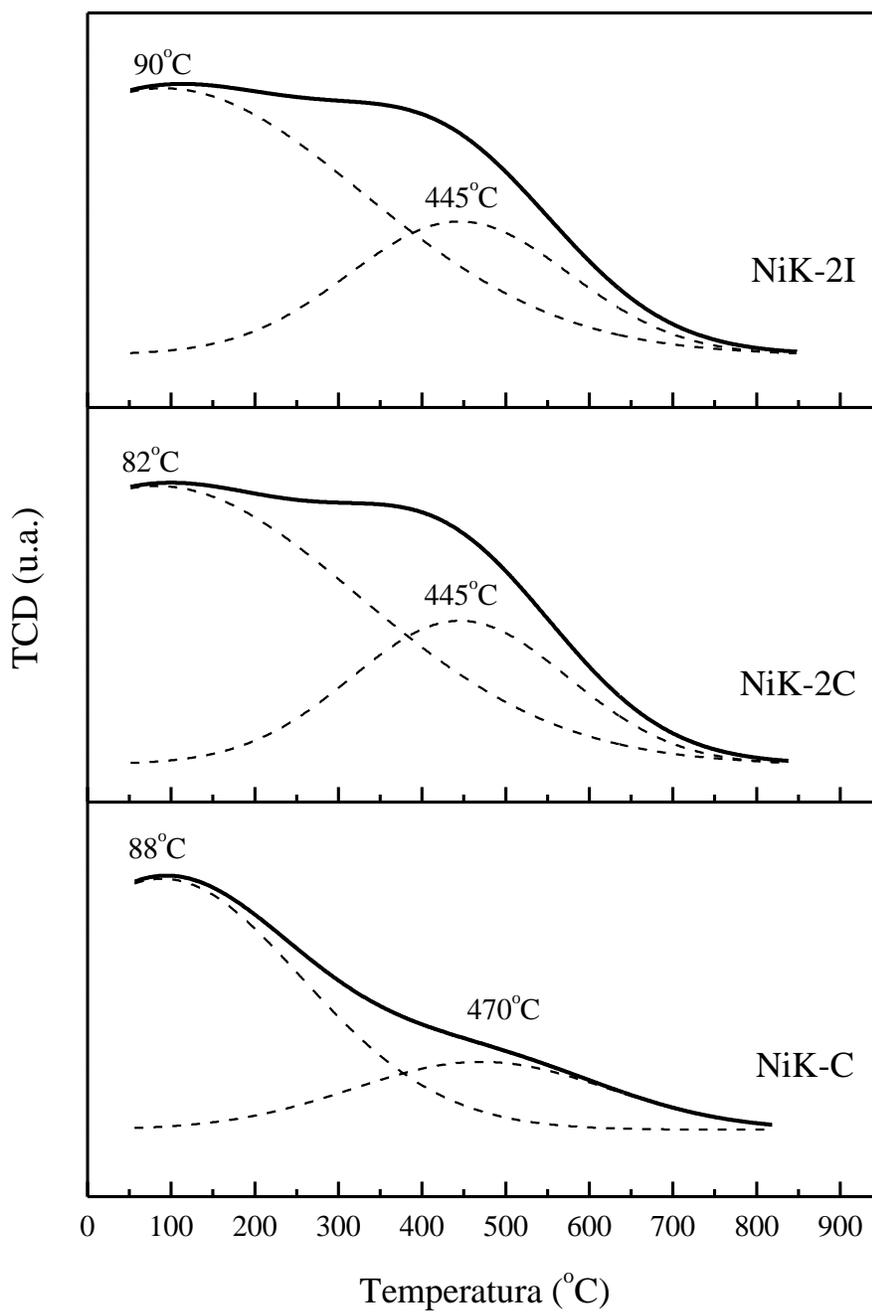
**Tabla 9***Cantidad de especies reducidas en el catalizador NiK-2I.*

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

#### 4.4 Oxidación a Temperatura Programada

En la Figura 25 se presenta los perfiles de TPO de los catalizadores mono y bimetálicos de Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coimpregnado e impregnado sucesivo: NiK-C, NiK-2C y NiK-2I. Es importante señalar que para los catalizadores de Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes de realizar la oxidación a temperatura programada (TPO), estos son reducidos en atmosfera de hidrogeno a 500 °C durante una hora, en la cual el níquel se encuentra como Ni<sup>0</sup>, estado metálico. El níquel metálico se oxida en atmosfera de oxígeno a óxido de níquel (NiO) de acuerdo a la siguiente reacción:  $2\text{Ni}^0 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NiO}$ .

Para los tres catalizadores preparados se observaron una señal a 88 °C para NiK-C, a 82 °C para NiK-2C y 90 °C para NiK-2I, atribuido a la formación de óxido de níquel en estado libre. Para el catalizador NiK-C se observó una señal adicional a 470 °C y para los catalizadores NiK-2C y NiK-2I esta señal adicional se ubica a 445 °C, atribuidas a la formación de óxido de níquel con interacción con el soporte. La presencia de potasio en los catalizadores bimetálicos conduce a una disminución de la energía de oxidación.



**Figura 25.** Perfiles de TPO de los catalizadores estudiados.

En las Tablas 10, 11 y 12 se indican los resultados de consumo de oxígeno para a los catalizadores NiK-C, NiK-2C y NiK-2I, respectivamente. Estos muestran que la incorporación de potasio conduce a la disminución del consumo total de oxígeno en relación al catalizador NiK-C debido a que independientemente del método de preparación se favorece a la interacción de fases oxídicas de Ni (NiO) y K (K<sub>2</sub>O) muy probablemente debido a la formación de puentes Ni-O-K o que en una atmosfera oxidativa el óxido de potasio tienda a cubrir al níquel impidiendo o bloqueando la formación de óxido de níquel.

Para los tres catalizadores se reporta la formación de una mayor cantidad de especies oxídicas con interacción con el soporte en relación con las especies oxídicas en estado libre.

**Tabla 10**

*Cantidad de especies oxidadas en el catalizador NiK-C.*

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

**Tabla 11***Cantidad de especies oxidadas en el catalizador NiK-2C.*

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

**Tabla 12***Cantidad de especies oxidadas en el catalizador NiK-2I.*

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

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 Conclusiones

Fueron sintetizados los catalizadores bimetalicos de Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 (K<sub>2</sub>O) pueden cubrir los sitios activos de adsorción del níquel lo que conlleva probablemente al bloqueo de estos en el catalizador.

Los resultados de quimisorción de hidrógeno por el método de pulsos en los catalizadores preparados Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Ni<sup>0</sup> en los catalizadores Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, especies de Ni<sup>0</sup> con débil interacción con el soporte y Ni<sup>0</sup> 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.

Mediante la técnica de Oxidación a Temperatura Programada se detectó la presencia de especies de NiO en los catalizadores Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 K<sub>2</sub>O cubre parcialmente la partícula de Ni.

## 5.2 Recomendaciones

Validar la caracterización física y química de los catalizadores Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 ocasione problemas en la línea base al momento del análisis.

Continuar con la caracterización físico-química de los catalizadores Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante técnicas como DRX, SEM, EDS, entre otras., con el propósito de adquirir un conocimiento complementario acerca del comportamiento de este tipo de catalizadores.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abumohor, I. (2010). *Efecto del soporte sobre la actividad y selectividad de catalizadores soportados de cobalto en la reacción de reformado de etanol con vapor. (Tesis de postgrado)*. Universidad de Chile. Santiago.
- Alipour, Z., Meshkani, F., & Rezaei, M. (2015). Effect of K<sub>2</sub>O on the catalytic performance of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in CO<sub>2</sub> reforming of methane. *Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell*, 4, 215–226.
- Balbuena, J., & Loaiza, A. (2007). Actividad de los catalizadores de níquel soportado sobre sílice (Ni/SiO<sub>2</sub>) preparados en ambiente ácido y básico para el reformado de metano a hidrógeno. *Researchgate*, 1, 1–7.
- Bolivar, N. (2008). *Evaluación y caracterización de catalizadores bifuncionales mono y bimetálicos del tipo Pt y Pt-Cu, soportados sobre zeolita mordenita desaluminada para la reacción de hidroisomerización de n-pentano*. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Bonilla, A. (1997). *Síntesis y caracterización de catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Tesis de pregrado)*. Universidad Autónoma Metropolitana. Iztapalapa.
- Bonilla, A. (2001). *Estudio de catalizadores de reformación Pt-Sn soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con La y Ce*. Ciudad de México: Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
- Carballo, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Chen, Z., Yan, Y., & Elnashaie, S. S. (2004). Catalyst deactivation and engineering control for

steam reforming of higher hydrocarbons in a novel membrane reformer. *Chemical Engineering Science*, 59, 1965–1978.

Chungata, L. A. (2017). *Estudio del área superficial específica en la caracterización de los catalizadores a utilizarse en la gasificación catalítica para la producción de hidrógeno*.

Cuenca: Universidad de Cuenca.

Córdova, A. (2008). *Catalizadores nanoestructurados en base a Ni, Ca y Co para la reformación de metano con vapor*. Caracas: Universidad Central de Venezuela.

Droguett, S. E. (1983). *Elementos de catálisis heterogénea*. Washington: Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos.

Fogler, H. S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (Cuarta edi). México: Pearson educación.

Iriarte, M., Barroso, M., Mercado, V., & Castro, A. (2009). Reformado seco de metano. Efecto modificador de actividad del potasio sobre un catalizador másico de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Hyfusen*, 06–44.

Izquierdo, O. (2014). *Producción de hidrógeno por reformado catalítico en fase acuosa de disoluciones de metanol. Catalizador de platino*. Álava: Universidad del País Vasco.

Jiao, Y., Du, Y., Zhang, J., Li, C., Xue, Y., Lu, J., ... Chen, Y. (2015). Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Steam reforming of n -decane for H<sub>2</sub> production over Ni modified La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts : Effects of the active component Ni content. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 116, 58–67.

Krstic, V. (2005). *Catalizadores de Rh-soportado, y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído*. Cantabria: Universidad de Cantabria.

Lazcano, I. (2013). *Síntesis y caracterización de catalizadores de Ni-CeO<sub>2</sub> por el método hidrotermal*. México: Universidad Tecnológica del Valle de Toluca.

Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las reacciones químicas* (Tercera ed). México: Limusa Wiley.

Linares, T., & Garrido, A. (2010). Caracterización de catalizadores bimetálico Pd-Fe sobre diferentes soportes. *Quím. Ing. Quím.*, 13(2), 46–51.

Maccarrone, M. (2011). *Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de química fina de alto valor agregado. (Tesis doctoral)*. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe.

Maccarrone, M., Lederhos, C., Betti, C., Vera, C., & Quiroga, M. (2016). Catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados en hidrogenación selectiva de alquinos. *XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis*, 1, 1–5.

Medina, J. (2014). *Evaluación en hidrotratamiento de catalizadores de níquel y vanadio soportados en alúmina sintetizados por reacción a temperatura programada en atmósfera reductora. (Tesis de pregrado)*. Universidad Central de Venezuela. Caracas.

Micromeritics. (2009). *Automated Catalyst Characterization System*. Nashville: Micromeritics Instrument Corporation.

Morlanés, N. (2010). *Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta con vapor*

*de agua*. Valencia: Universiada Politécnica de Valencia.

Muñoz, A. (2013). *Catalizadores Ru/TiO<sub>2</sub> para la metanación selectiva de CO*. (Tesis doctoral).

Universidad de Sevilla-CSIC. Sevilla.

Ocsachoque, M. A. (2012). *Desarrollo de catalizadores metálicos soportados para la obtención*

*de gas de síntesis*. La Plata: Universidad Nacional de la Plata.

Ocsachoque, M. A., Quincoces, C. E., & González, M. G. (2010). Influencia de la Modificación

de la Fase Activa y la Temperatura de Operación en Catalizadores de Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Ciencia*, 5(16), 61–73.

Pechimuthu, N. A., Pant, K. K., Dhingra, S. C., & Bhalla, R. (2006). Characterization and

Activity of K, CeO<sub>2</sub>, and Mn Promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane. *Industrial & Engineering Chemistry*, 45, 7435–7443.

Picasso, G. I. (1999). *Influencia de la temperatura de reduccion de catalizadores de Ir y Ru*

*soportados en óxido de titanio en la hidrogenación catalítica del crotonaldehido*. (Tesis de postgrado). Universidad Nacional de Ingeniería. Lima.

Richardson, J. T. (1992). *Principles of Catalyst Development*. Houston: Springer Science.

Rodríguez, A., & Ramos, L. B. (2011). Catálisis Heterogénea: Preparación de catalizadores

sólidos. *Tecnología Química*, 31(2), 70–74.

Romero, T. J., Pereira, P. R., Velásquez, J. R., Carrasquel, J., De Jesús, J. C., & Andriollo, A.

(2000). Efecto del potasio en el catalizador bimetálico NiK/Caolin. *XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 2–7.

- Rueda, C. P. (2010). *Almacenamiento de hidrógeno en carbones activados modificados con níquel. (Tesis de pregrado)*. Instituto Politécnico Nacional. México, D.F.
- Sánchez, M. (2008). *Desarrollo de catalizadores de Ni para la obtención de hidrógeno a partir del reformado de etanol con vapor de agua. Influencia del soporte y de la adición de Pt. (Tesis doctoral)*. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid.
- Saux, C., Renzini, M., Bercoff, P., Bertorello, H., & Pierella, L. (2012). Síntesis, caracterización y aplicaciones de zeolita Co-ZSM-5. *Researchgate*, 3(1), 21–31.
- Weatherbee, G. D., & Bartholomew, C. H. (1984). Effects of Support on Hydrogen Adsorption / Desorption Kinetics of Nickel. *Journal of Catalysis*, 87, 55–65.

# ANEXOS



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**CERTIFICACIÓN**

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por el señor: **YACCHIREMA SILVA CARLOS DAVID.**

En la ciudad de Latacunga, a los 10 días del mes de junio del 2019.

Aprobado por:

Ing. Catherine Doñoso, MSc.  
**DIRECTORA DEL PROYECTO**

Certificado por:

PhD. Roman Rodríguez  
**DIRECTOR DE CARRERA**

Abg. Darwin Albán  
**SECRETARIO ACADÉMICO**