

# UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE-L

## INGENIERÍA PETROQUÍMICA

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Ni/Cu DERIVADOS DE PEROVSKITAS

AUTOR: YAULI SANTOS, DIEGO LEONEL

DIRECTOR: PhD: TUZA ALVARADO, PABLO VINICIO





## INTRODUCCIÓN

## SECCIÓN EXPERIMENTAL

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

# CATÁLISIS

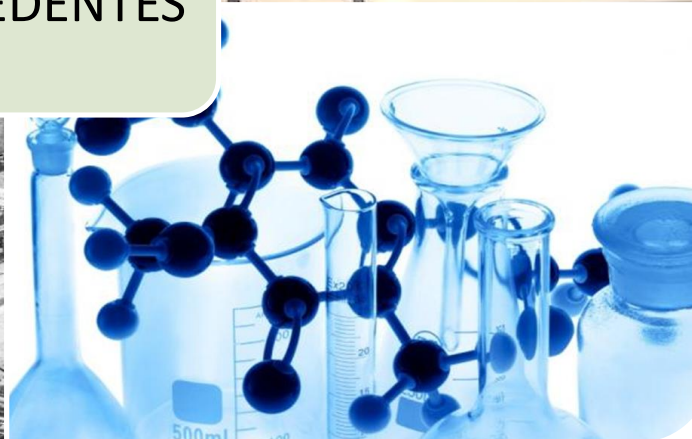
\*Jacob Berzelius  
\*Alexander Mitscherlich  
\*Wilhelm Ostwald



Proceso Haber –  
Bosch

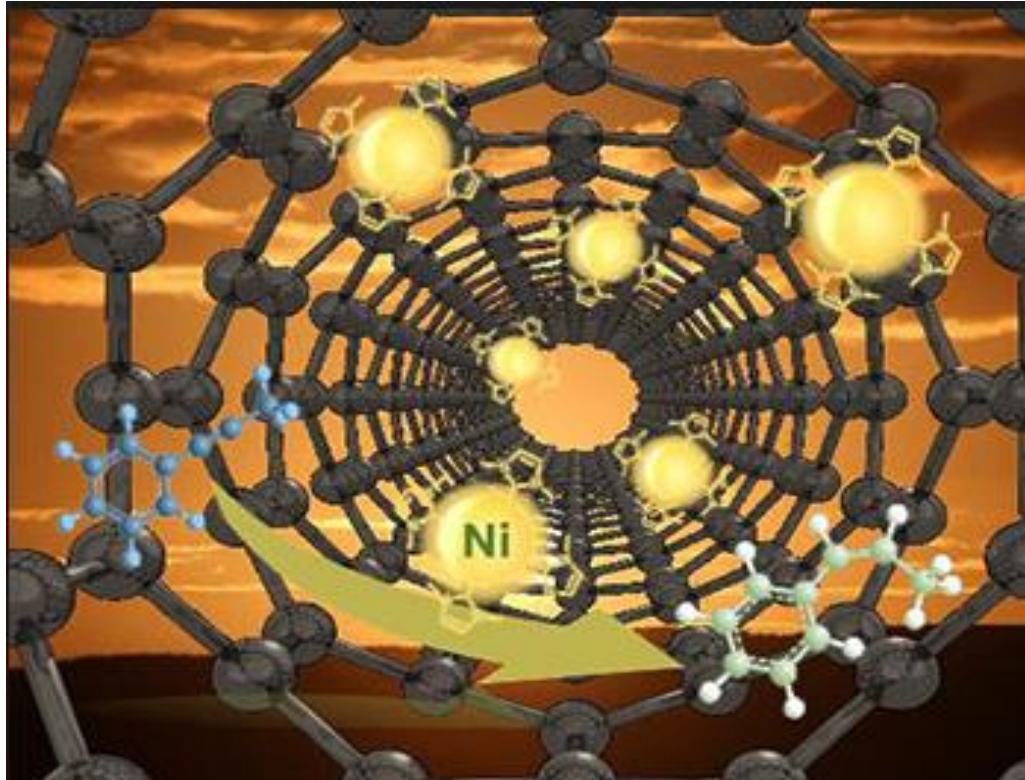
ANTECEDENTES

La catálisis y la  
industria



Expectativas

# CATÁLISIS

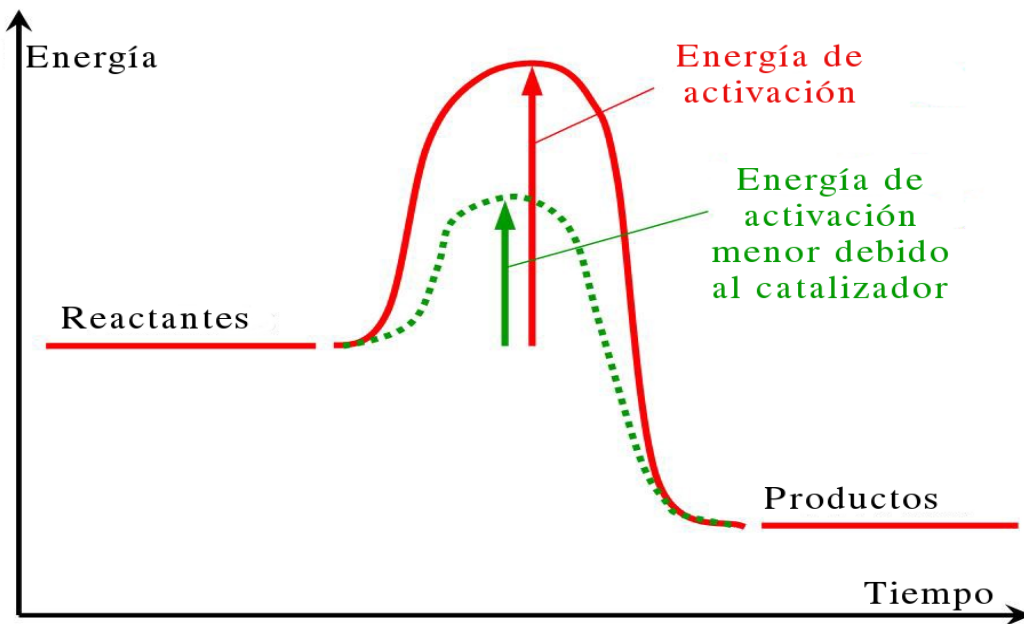


Catálisis  
Homogénea

Catálisis  
Heterogénea

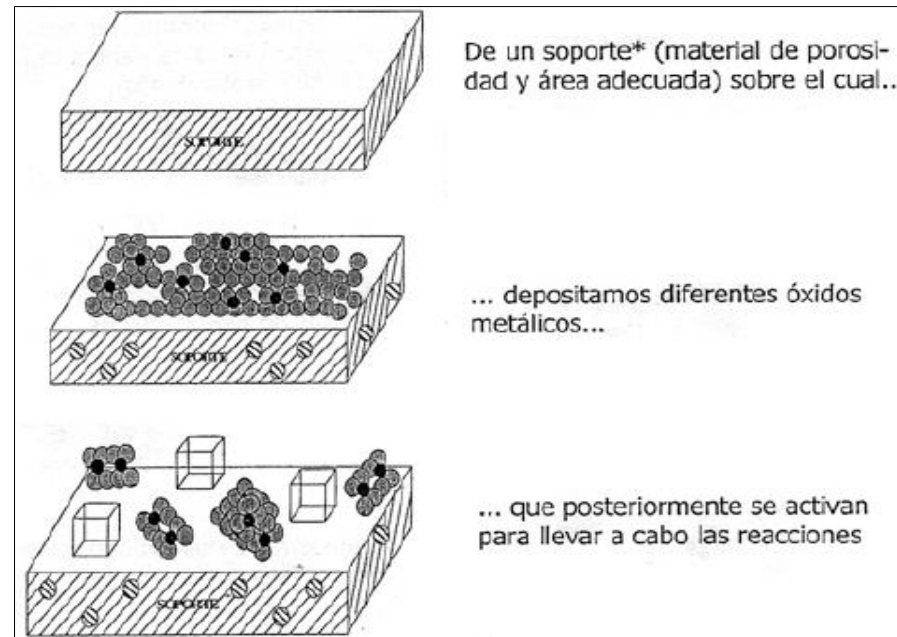
Bio-Catálisis

# CATALIZADORES



Mecanismos de reacción al introducir un catalizador

P  
r  
o  
p  
i  
e  
d  
a  
d  
e  
s



Estructura de un catalizador

# MÉTODOS DE SÍNTESIS

## Catalizadores másicos

- Precipitación
- Gelificación
- Mezcla húmeda

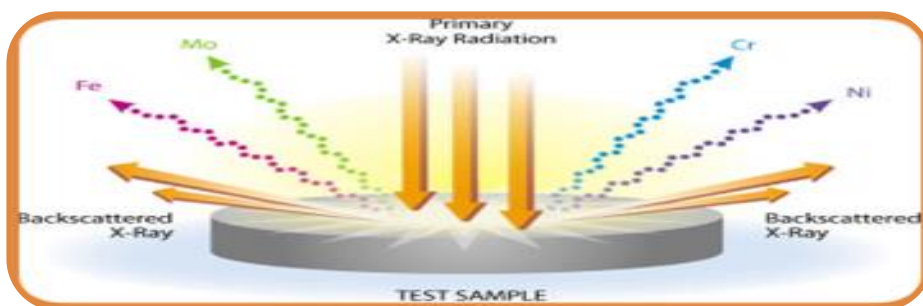
## Catalizadores soportados

- Impregnación
- Precipitación
- Coprecipitación
- Pulverización

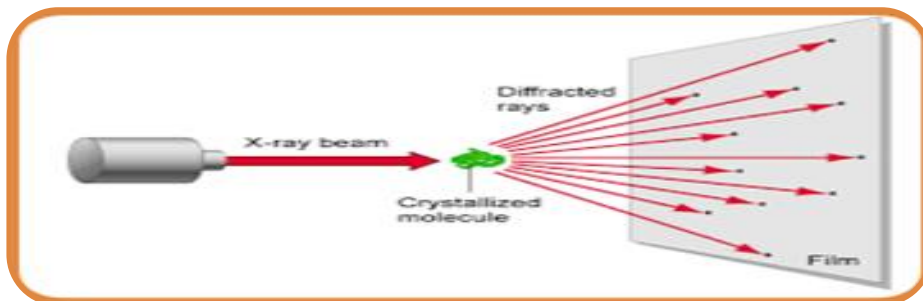
## Métodos especializados

- Auto-combustión
- Hidrotermal
- Sol-Gel
- **Pechini**

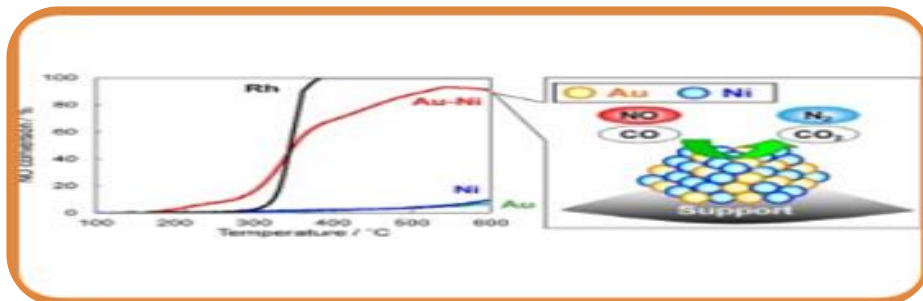
# TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN



- Fluorescencia de Rayos X (XRF)
- Emisión secundaria o fluorescente de radiación X.
- Intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.



- Difracción de Rayos X (XRD)
- Incidir un haz de rayos X variando el ángulo de incidencia y recoger la intensidad de los rayos reflejados.



- Reducción a Temperatura Programada (TPR)
- Identificación de los componentes presentes en una muestra gracias a la facilidad con la que se reducen





# OBJETIVOS

## OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar catalizadores de Ni/Cu derivados de perovskitas.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar el método Pechini para sintetizar las perovskitas  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ ,  $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$  y  $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ .
- Analizar la composición química de las perovskitas por medio de la técnica de Fluorescencia de Rayos X
- Determinar la formación de  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ ,  $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$  y  $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$  a través del análisis de Difracción de Rayos X
- Caracterizar el  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ ,  $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$  y  $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$  a través de la Reducción a Temperatura Programada.
- Obtener los catalizadores de Ni-Cu a partir de la reducción del  $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$  y  $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ .
- Determinar la formación de catalizadores de Ni-Cu a partir del  $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$  y  $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ , utilizando la técnica de Difracción de Rayos X.



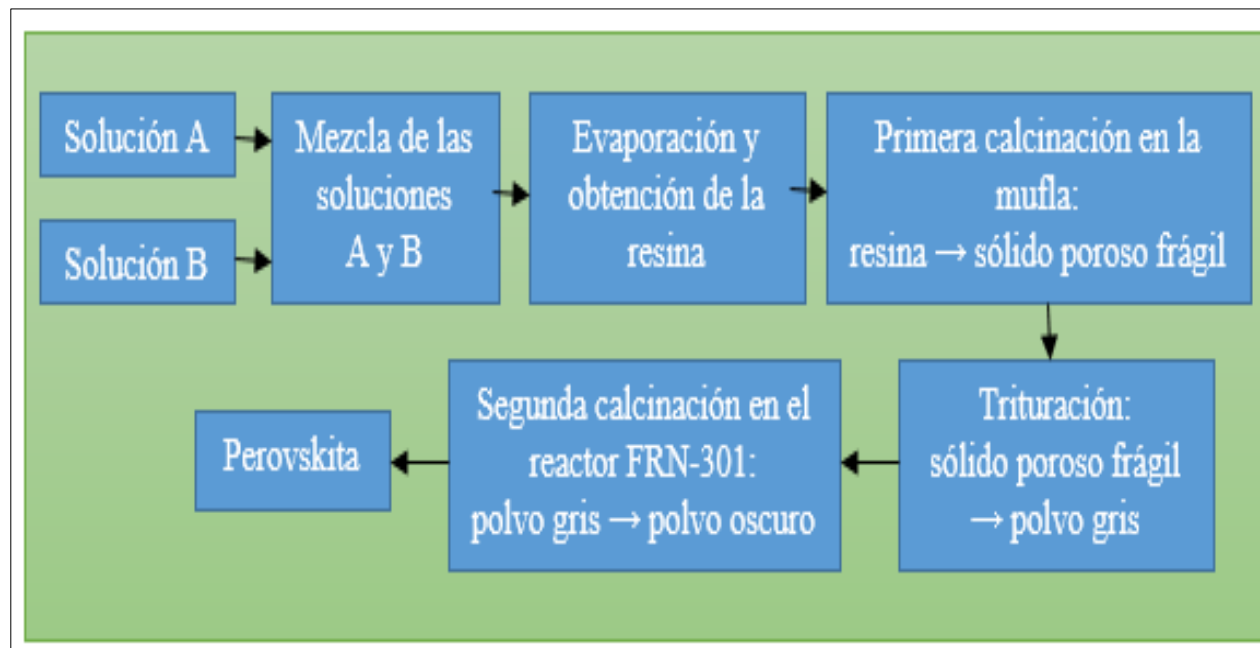
INTRODUCCIÓN

**SECCIÓN EXPERIMENTAL**

ANÁLISIS DE RESULTADOS

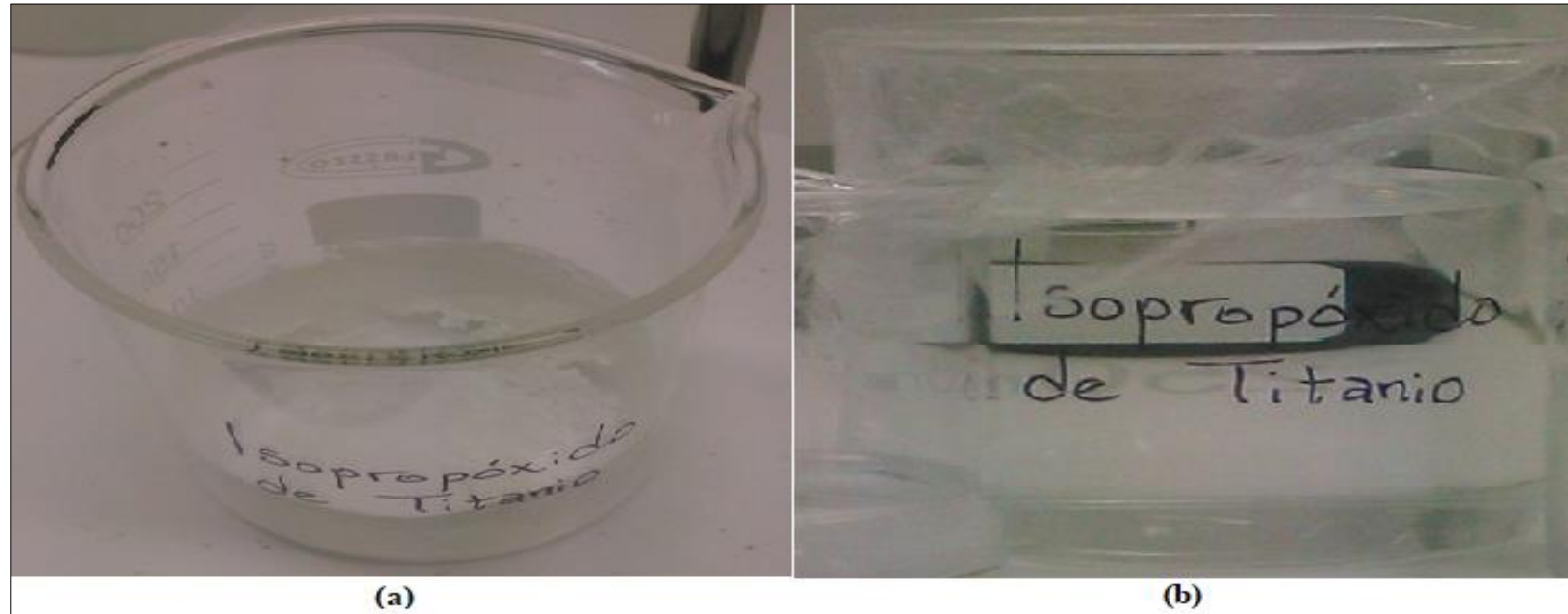
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

# SÍNTESIS DE LAS PEROVSKITAS



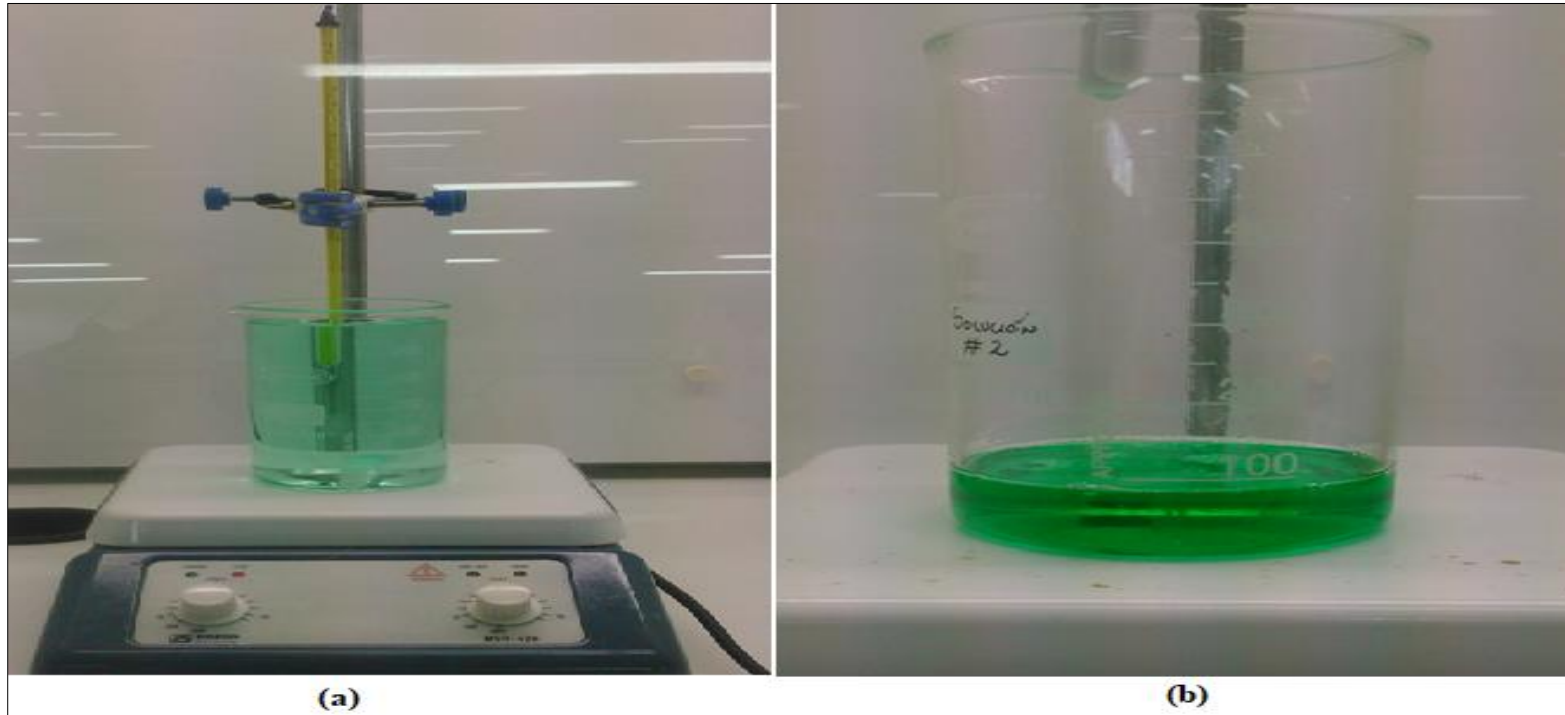
Etapas del proceso de síntesis

- SOLUCIÓN A



- (a) Formación del polvo blanco a base de cationes metálicos de titanio.
- (b) Solución A transparente resultante del tratamiento del isopropóxido de titanio.

- SOLUCIÓN B



- (a) Efecto de la presencia de los cationes de níquel en la solución B.  
(b) Resina precursora al final de la evaporación.

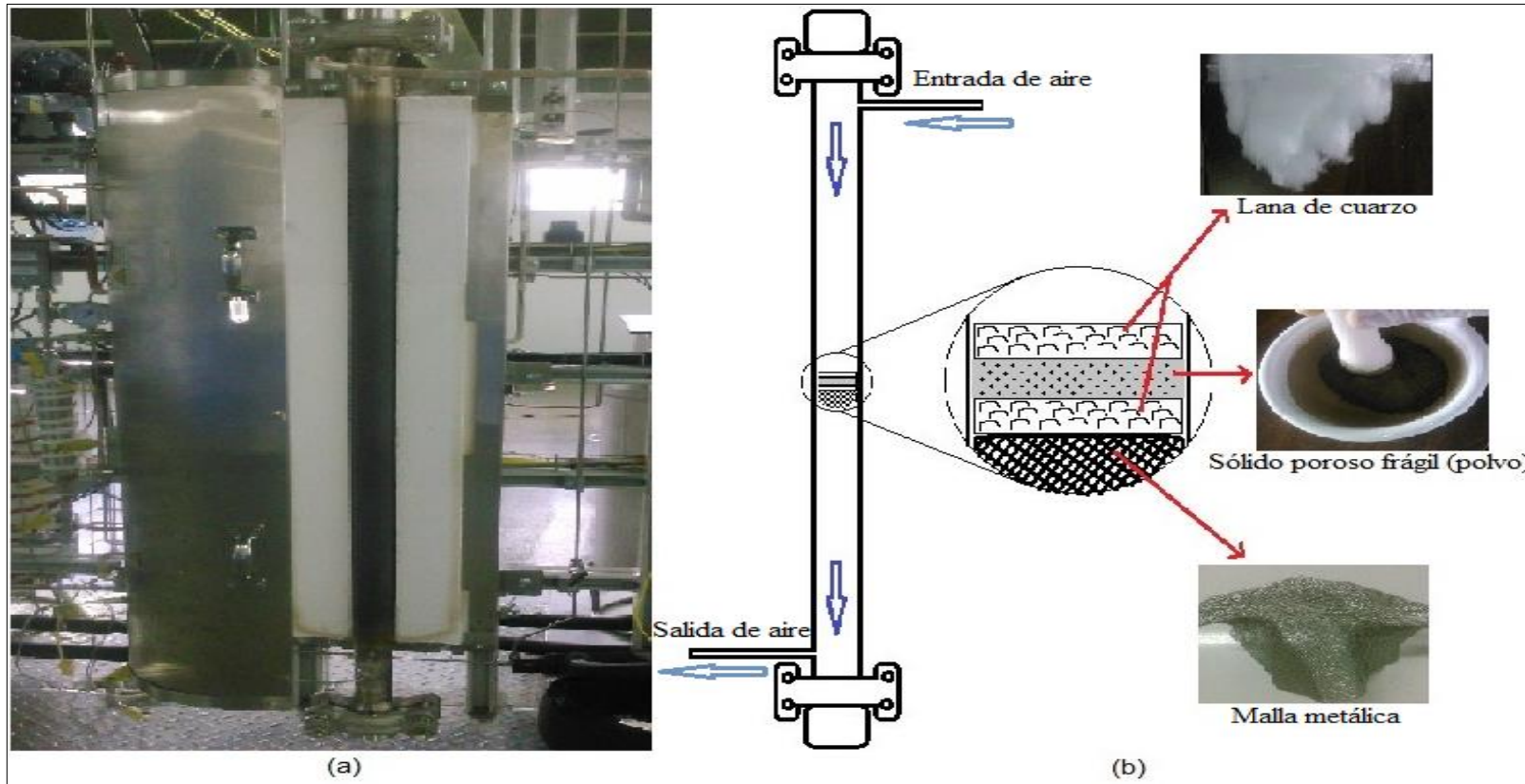
- **CALCINACIÓN** Primera etapa



Resina

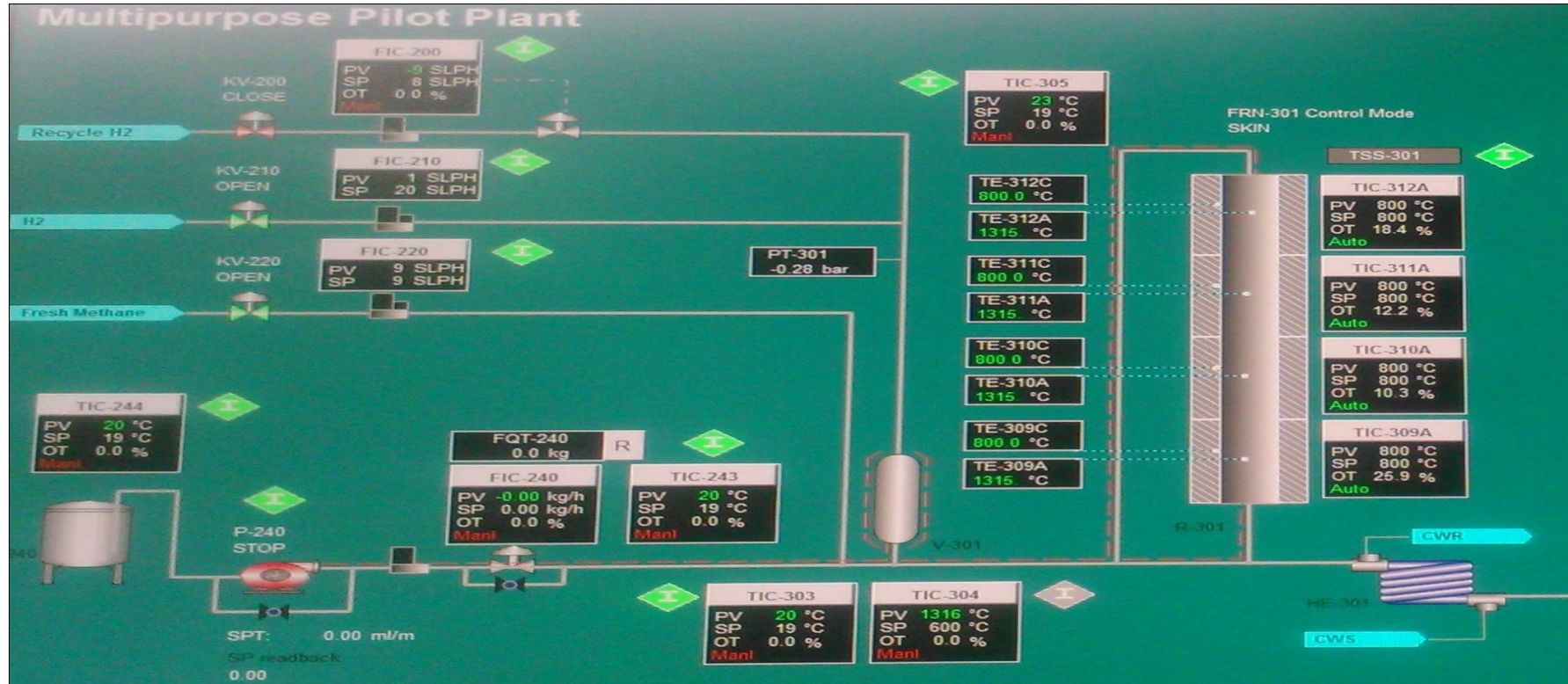
- (a) Antes de la calcinación en la mufla.
- (b) Transformada en sólido poroso frágil.

- **CALCINACIÓN: Segunda etapa**



Reactor FRN-301:  
(a) Vista frontal. (b) Configuración para la calcinación.

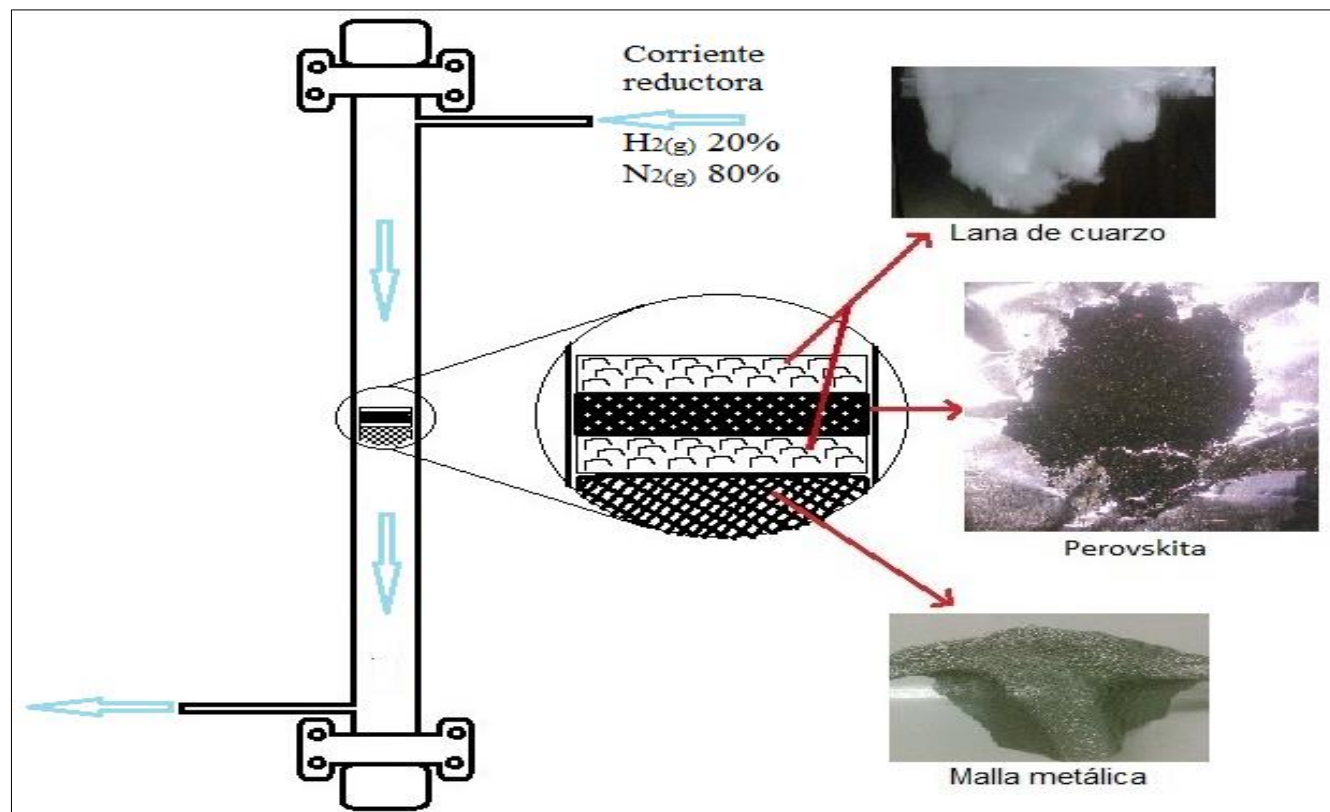
- Control del proceso en la Planta Piloto



Control del proceso de reducción de las perovskitas para la obtención de especies catalíticas empleando la Planta Piloto Multipropósito, marca Xytel.



# REDUCCIÓN



Configuración del reactor FRN-301 para la reducción de las perovskitas.



INTRODUCCIÓN

SECCIÓN EXPERIMENTAL

**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

# CARACTERIZACIÓN DE LAS PEROVSKITAS

- Fluorescencia de Rayos X

## Perovskita 1

### $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$

Especie metálica	Valor teórico [% w/w]	Valor medido por XFR [% w/w]
Lantano	72,287	72,572
Níquel	15,263	15,262
Titanio	12,450	12,166

## Perovskita 2

### $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$

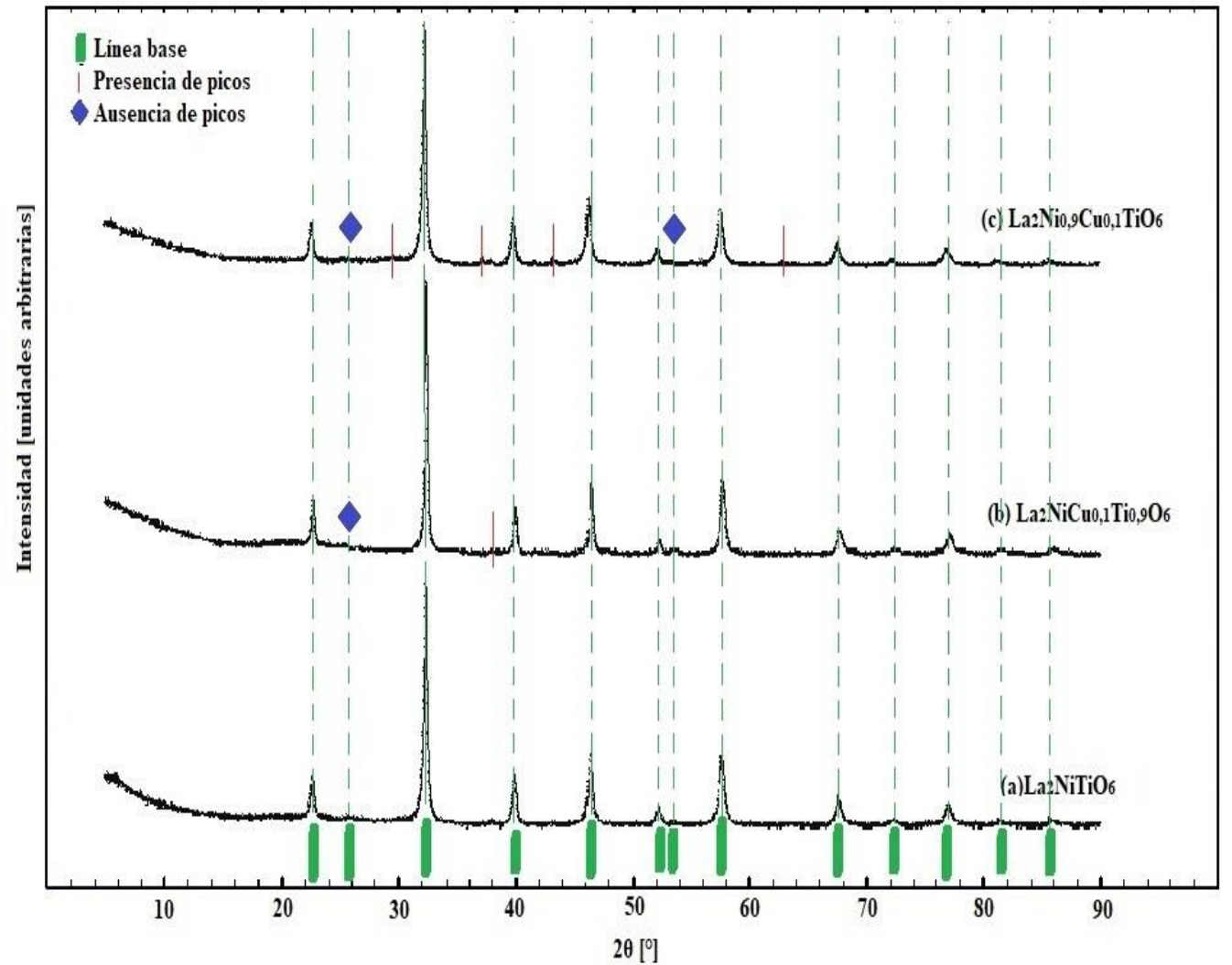
Especie metálica	Valor teórico [% w/w]	Valor medido por XFR [% w/w]
Lantano	71,987	71,431
Níquel	15,199	14,992
Cobre	1,648	1,708
Titanio	11,166	11,869

## Perovskita 3

### $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$

Especie metálica	Valor teórico [% w/w]	Valor medido por XFR [% w/w]
Lantano	72,194	73,363
Níquel	13,721	13,048
Cobre	1,649	1,627
Titanio	12,436	11,962

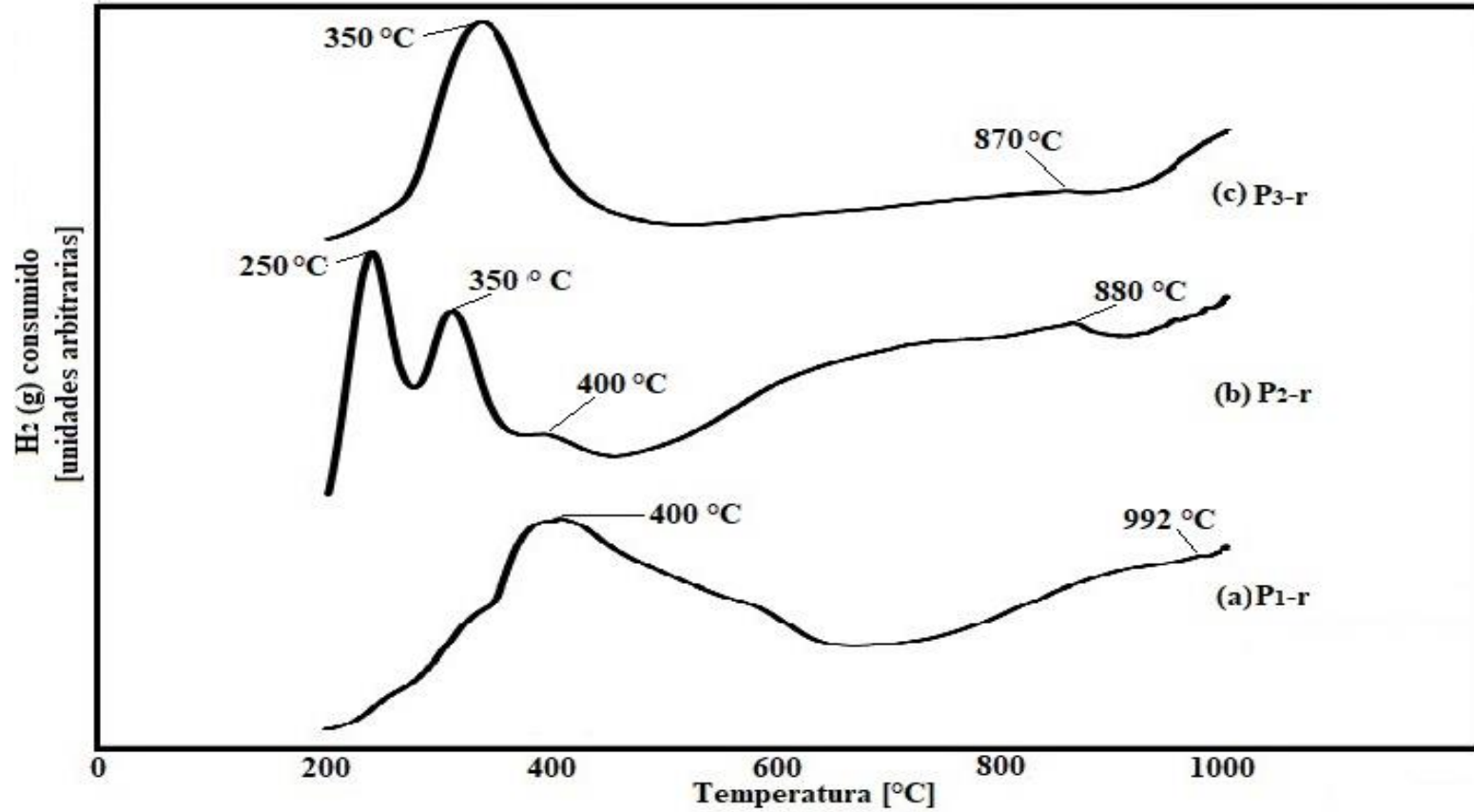
# • Difracción de Rayos X



Posición 2θ

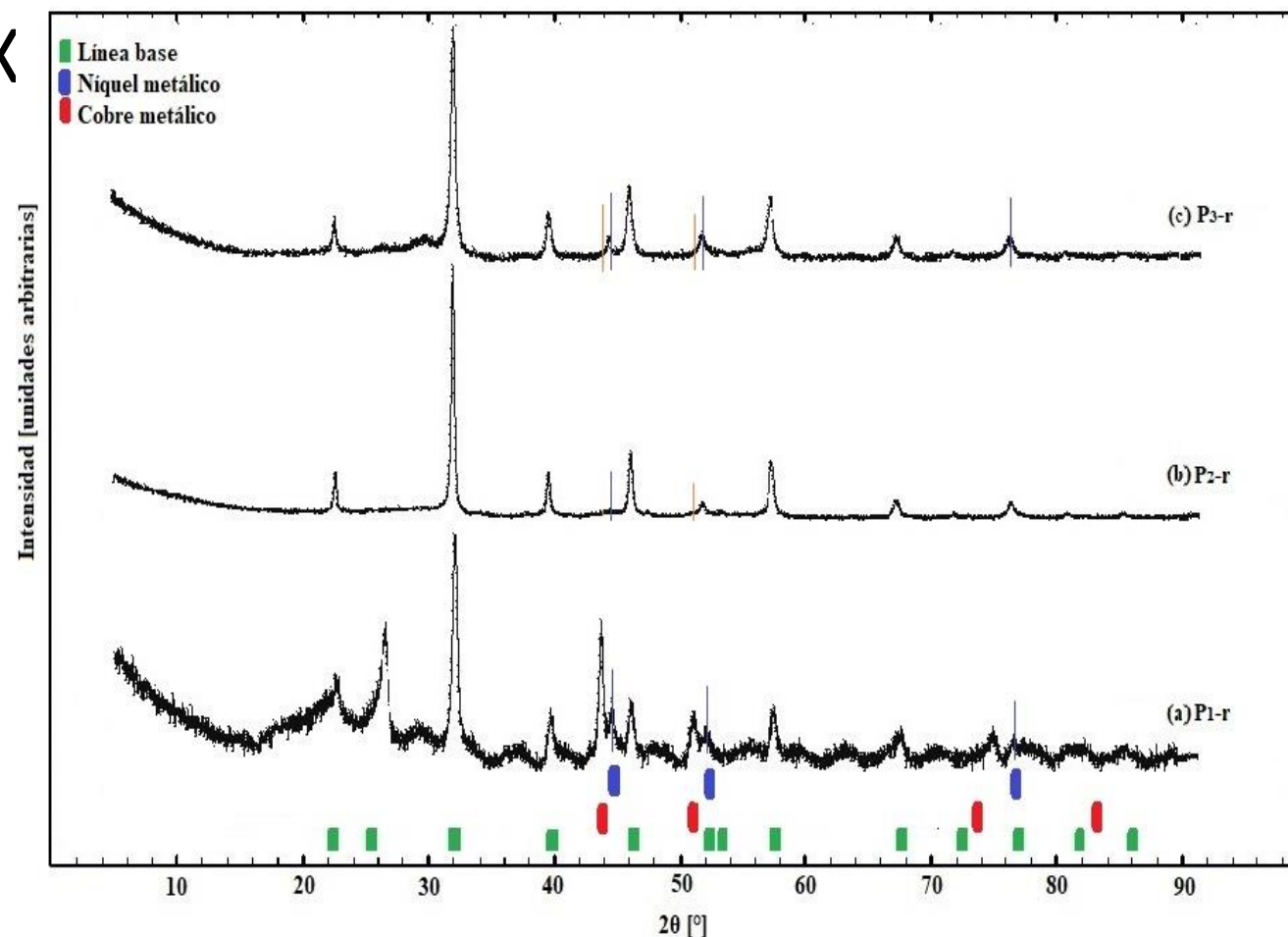
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>a</b>	23	25,7	32	40	46	52,2	53,8	57,6	68	72,3	76,8	81,6	85,5
<b>b</b>	23,1	-	32,1	40,2	46,1	52,3	53,9	57,6	68	72,3	76,8	81,6	85,8
<b>c</b>	22	-	32	39,9	45,8	52	-	57,6	68	72	76,6	81,3	85,4

- REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA



# CARACTERIZACIÓN DE LAS PEROVSKITAS REDUCIDAS

- DIFRACCIÓN DE RAYOS X



Posición 2θ

	Ni <sup>0</sup>				Cu <sup>0</sup>		
	44,5	52	76,5	44	51	74	83,4
P1-r	+	+	+	/	/	/	/
P2-r	*	/	/	/	*	/	/
P3-r	+	*	*	*	*	/	/



INTRODUCCIÓN

SECCIÓN EXPERIMENTAL

ANÁLISIS DE RESULTADOS

**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

# Conclusiones

- Fueron sintetizadas las perovskitas  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ ,  $\text{La}_2\text{NiCu}_{0,1}\text{TiO}_6$  y  $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ , utilizando el método Pechini
- La técnica de Fluorescencia de Rayos X permitió establecer que la composición química de los materiales sintetizados fue similar a la composición química teórica.
- La técnica de Difracción de Rayos X sugiere que el  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$  sintetizado posee estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial Pbnm. En el caso del  $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$  y  $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ , se sugiere que los dichos compuestos están mayoritariamente compuestos por fases de perovskita.
- Además, los difractogramas indican que a pesar de que todas las perovskitas se redujeron bajo los mismos parámetros de reducción, se consiguió reducir mayormente  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$  en comparación a  $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$  y  $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ . Después de la reducción del  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ , se obtuvo  $\text{Ni}^0$  soportado sobre  $\text{La}_2\text{TiO}_5$ , y sobre  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$  no reducido. También, en el caso de los materiales que contienen cobre, como en la  $\text{P}_2\text{-r}$ , se obtuvo  $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$  soportado en  $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$  que no se redujo, y en la  $\text{P}_3\text{-r}$  se obtuvo  $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$  soportado en  $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$  que no se redujo.



# Conclusiones

- La técnica de Reducción a Temperatura Programada permitió evidenciar que, en el caso de la perovskita  $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ , reducida se observaron los picos en 400 °C referente a la reducción del  $\text{Ni}^{3+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$ , y en 990 °C que puede ser atribuido a la reducción del  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$ . En el caso de la perovskita  $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$  reducida se observaron los picos en 250 °C que corresponde a una pronta reducción del  $\text{Cu}^{2+}$  al  $\text{Cu}^{1+}$ , en 350 °C a la reducción del  $\text{Cu}^{2+}$  al  $\text{Cu}^{1+}$ , no reducido en la etapa anterior junto con la reducción del  $\text{Ni}^{3+}$  al  $\text{Ni}^{2+}$ , en 400 °C atribuido a la reducción del  $\text{Cu}^{1+}$  al  $\text{Cu}^0$  y en 880°C que se relacionaría con la reducción de cierta cantidad de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$ .
- Para la perovskita  $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$  reducida se observaron los picos en 350 °C, que indica la reducción del  $\text{Ni}^{3+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  y del  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{1+}$  seguida de la reducción del  $\text{Cu}^{1+}$  a  $\text{Cu}^0$ , así como un segundo pico localizado alrededor de los 870 °C relacionado a la reducción de poca cantidad de  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Ni}^0$ .

# Recomendaciones

- Para evaluar el fenómeno de la actividad catalítica de las perovskitas reducidas en la Planta Piloto se debe dar apertura a propuestas de investigación que requieran de especies catalíticas y así analizar los efectos relacionados con las propiedades que presentan los catalizadores que se obtuvieron en este trabajo.
- Realizar la reducción de los materiales sintetizado en temperaturas superiores 800 °C.
- En vista de que el fenómeno actual es la reutilización de las materias primas, es prometedor efectuar la síntesis de las perovskitas de este trabajo, pero a partir de especies metálicas recuperadas de algún proceso industrial, por ejemplo, especies que procedan de una unidad catalítica, ya que mayormente las empresas dedicadas al negocio petrolero desechan de las refinerías gran cantidad de sólidos cuando los catalizadores han perdido su actividad.



**GRACIAS POR SU**  
**ATENCIÓN**