



Preparación y caracterización de las propiedades fisicoquímicas del óxido mixto NiO/MgO-La₂O₃. Efecto de la variación de la composición del soporte.

Claudio Lugo*, Jairo Rondón, Hildemaro Melendez, Edder Garcia, Marlin Villarroel, Patricia Pérez, José Mercado, Héctor Del Castillo

Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,

Universidad de Los Andes, La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela.

(*) claudiolugo@ula.ve

Recibido: 27/09/2011

Revisado: 21/02/2012

Aceptado: 22/02/2012

Resumen:

Se sintetizaron catalizadores de óxidos mixtos de NiO/MgO-La₂O₃ variando las proporciones del soporte a través del método de Lunsford, de impregnación sucesiva. Se emplearon diferentes técnicas para determinar sus propiedades físico-químicas, análisis de EDX, espectroscopía infrarroja FTIR, difracción de rayos X, DRX, métodos térmicos, TGA-DSC, área superficial método BET, reducción a temperatura programada, TPR-H₂, desorción a temperatura programada, TPD-O₂ y TPD-NO. Los resultados muestran que el óxido de níquel presenta una interacción fuerte con el soporte, la cual depende principalmente de la proporción de estos componentes.

Palabras clave: Perovskitas, óxidos mixtos, La₂O₃.

Abstract

Mixed oxide catalysts of NiO/MgO-La₂O₃ varying the proportions support were synthesized through the Lunsford method, successive impregnation. Different techniques were used to determine their physicochemical properties., EDX analysis, FTIR spectroscopy, X-ray diffraction, XRD, thermal methods, TGA, DSC, BET surface area method, temperature programmed reduction, TPR-H₂, temperature programmed desorption, TPD-O₂ and TPD-NO. The results show that nickel oxide displays a strong interaction with support, depending mainly on the proportion of these components.

Keywords: Perovskites, oxides mixed, La₂O.

Introducción

La contaminación del aire, agua y suelos que se generan a medida de que el hombre avanza en su desarrollo científico y tecnológico, contribuyen de manera sostenida al deterioro de la misma; fenómeno este observable por cualquier persona común. La preparación de catalizadores que puedan disminuir las emisiones de contaminantes ambientales es de vital importancia en la química moderna, de allí la necesidad de desarrollar estos sólidos heterogéneos con altas áreas superficiales.

Los mayores consumidores de catalizadores son las industrias de la refinación del petróleo, la petroquímica y la química de protección ambiental. En Venezuela los procesos catalíticos han sido la clave para el desarrollo de la industria de la refinación a nivel nacional. Los catalizadores representan un papel estratégico y económico para Venezuela.

Las perovskitas han sido estudiadas extensivamente en Catálisis en los últimos años. Se conoce el efecto beneficioso

del Lantano sobre la forma del óxido mixto con la fórmula general ABO₃ (siendo "A" el catión con radio largo), llamado perovskita, con metales de transición.

Se cree que a partir de estas perovskitas se pueden producir partículas metálicas con alta dispersión, convirtiéndolos en prometedores sólidos para catálisis selectiva¹. El Rutenio fue mostrado por tener una alta actividad mezclado con metales nobles en la conversión los óxidos de nitrógeno en ambiente reductor, sin la formación de amoníaco; sin embargo, su estabilidad es muy baja. Shelef y col.^{2,3} sugirieron el aumento en la estabilidad del rutenio por inclusión de iones Ru³⁺ o Ru⁴⁺ en la estructura de la perovskita. Khalesi y col.⁴ estudiaron perovskitas de óxidos mixtos de Ca_xLa_{1-x}Ni_{0.3}Al_{0.7}O_{3-d} y Sr_xLa_{1-x}Ni_{0.3}Al_{0.7}O_{3-d} (X = 0, 0.2, 0.5, 0.8, y 1.0; d = 0.5X); sus estudios muestran porcentajes de conversión de metano del 90%, un rendimiento de H₂ del 80% y una selectividad de hasta 90% hacia el hidrógeno. El sólido Sr_{0.2}La_{0.8}Ni_{0.3}Al_{0.7}O_{2.9} mostró un excelente

performance en el reformado seco de metano, con una relación H_2/CO de 1, mientras que el catalizador $Ca_{0.8}La_{0.2}Ni_{0.3}Al_{0.7}O_{2.6}$ mostró la más baja formación de coque (aproximadamente de 0,71%)

Rida y col.⁵ mostraron que la actividad catalítica en la reacción de combustión de propeno, mejora cuando existe solo la fase de la perovskita $LaCrO_3$ obtenida a temperaturas de calcinación superiores a los 700 °C. También indicaron que a temperaturas más bajas, coexisten $LaCrO_3$ y $LaCrO_4$ en detrimento de la actividad de combustión del sistema.

Parte experimental

Método de impregnación sucesiva

Los catalizadores se prepararon por el método de Lunsford mediante una impregnación sucesiva de las sales de los nitratos de los diferentes metales de transición (Mg y Ni) en agua (ver tabla 1). Inicialmente, se agrega lentamente el La_2O_3 , a una solución de nitrato de magnesio, se coloca en un rota-evaporador por tres horas a unos 70°C, posteriormente, se lleva a una estufa a 140°C por 15 horas y finalmente se calcina en una mufla por cuatro horas a 750°C.

Tabla 1: Sólidos sintetizados por el método de Lunsford (valores teóricos).

Sólido	Serie B.			Serie B.		
	NiO/MgO-La ₂ O ₃			NiO/MgO-La ₂ O ₃		
	(con vacío) Teóricos			(sin vacío) Teóricos		
	Ni (%)	Mg (%)	La (%)	Ni (%)	Mg (%)	La (%)
1	19	09	72	19	09	72
2	19	28	53	19	28	53
3	19	33	48	19	33	48
4	19	54	27	19	54	27

Posteriormente, se disuelve este sólido en una solución de nitrato de níquel y se repiten los pasos anteriormente descritos, es decir, se coloca en un rota-evaporador por tres horas a unos 70°C, posteriormente, se lleva a una estufa a 140 °C por 15 horas y finalmente se calcina en una mufla por cuatro horas a 750 °C⁶.

Técnicas de caracterización

Se utilizaron diferentes técnicas para caracterizar los sólidos sintetizados. La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, FTIR, utilizando un espectrofotómetro FTIR PERKIN-ELMER 1725X. El EDX se realizó en un microscopio Hitachi S2500 acoplado con espectrómetro Kevex modelo Delta-3. La DRX usa un difractor de polvo marca Philips modelo PW-1250. Los datos se toman con radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Para el análisis térmico TGA-DSC se empleó un SDT/Q-600

marca IB-TA Instruments. La adsorción de N_2 , en un aparato Micromeritics modelo ASAP 2010. Las muestras se desgasifican a 300°C en vacío de 10^{-3} torr. El análisis de desorción (TPD-NO y TPD-O₂) y de reducción (TPR-H₂), se realizó utilizando un equipo micromeritics TPD/TPR 2900 (con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, y un flujo de H₂ de 30ml/min, para la reducción).

Resultados y discusión

Análisis EDX

Se prepararon dos (02) series de catalizadores soportados sobre La_2O_3 ; cada serie consta de cuatro (04) catalizadores a los cuales se les varía la proporción de los metales presentes; Una de las series (B) aplicando vacío en el inicio de la síntesis y en la otra serie (SV) sin vacío (tabla 2).

Los contenidos de metal de cada uno de los catalizadores se determinaron por EDX. Todas las relaciones experimentales calculadas, tienen valores bastante cercanos a los valores de las relaciones teóricas.

Tabla 2. Sólidos sintetizados por el Método de Lunsford (valores obtenidos por EDX).

Sólido	Serie B.			Serie B.		
	NiO/MgO-La ₂ O ₃			NiO/MgO-La ₂ O ₃		
	(con vacío) EDX			(sin vacío) EDX		
	Ni (%)	Mg (%)	La (%)	Ni (%)	Mg (%)	La (%)
1	18	10	72	19	8	73
2	19	27	54	18	27	55
3	18	33	49	19	32	49
4	18	55	27	19	53	28

FTIR

En la figura 1 se muestra los espectros IR de los catalizadores NiO/MgO-La₂O₃ sintetizados por el método de impregnación sucesiva, sin vacío en el rota evaporador.

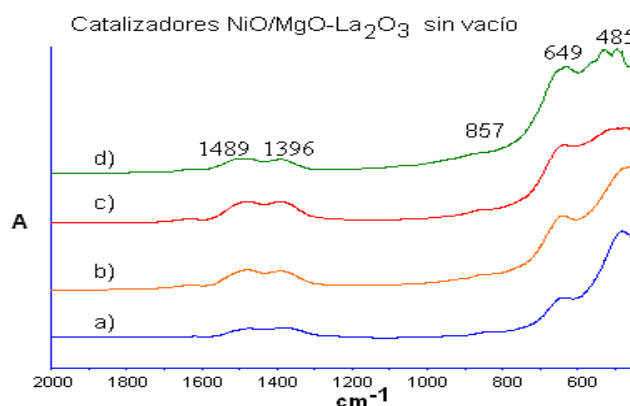


Fig. 1: Espectros IR de la serie SV (sin vacío), catalizadores NiO/MgO-La₂O₃. a) 8% Mg, b) 27% Mg, c) 32 Mg y d) 53% Mg.

Se observan cinco bandas importantes, dos a 1489 y 1396cm^{-1} que corresponden al dioxomonocarbonato de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), una pequeña banda en 857cm^{-1} correspondiente a modos ν_2 del grupo carbonato del $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ⁷. La banda en 649cm^{-1} pertenece a la superposición de modos ν_4 del grupo carbonato del $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ y a la fase hidratada del lantano⁸. Finalmente, la banda aproximadamente en 491cm^{-1} es característica del estiramiento $\text{Mg}-\text{O}$ ⁹.

En la figura 2 se muestra los espectros IR de los catalizadores $\text{NiO}/\text{MgO}-\text{La}_2\text{O}_3$ sintetizados por el método de impregnación sucesiva, con vacío en el rota evaporador.

Estos catalizadores muestran un comportamiento similar a los de la figura 1, observándose nuevamente la fase del dioxomonocarbonato de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) en 1489 y 1396cm^{-1} , la pequeña banda en 857cm^{-1} debido a modos ν_2 del grupo carbonato del $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ⁶; la banda en 649cm^{-1} perteneciente a la superposición de modos ν_4 del grupo carbonato del $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ y a la fase hidratada del lantano⁷, la banda en 491cm^{-1} característica del estiramiento $\text{Mg}-\text{O}$ ⁷.

También se observa una pequeña variación en el espectro con mayor cantidad de lantano donde la banda característica del enlace $\text{Mg}-\text{O}$ sufre un desplazamiento al compararla con el catalizador con mayor cantidad de magnesio, lo cual puede ser debido a una interacción fuerte entre el magnesio y el lantano que deforma la red cristalina del óxido de magnesio generando defectos estructurales, lo cual se refleja en un descenso de la frecuencia característica del estiramiento $\text{Mg}-\text{O}$ ¹⁰.

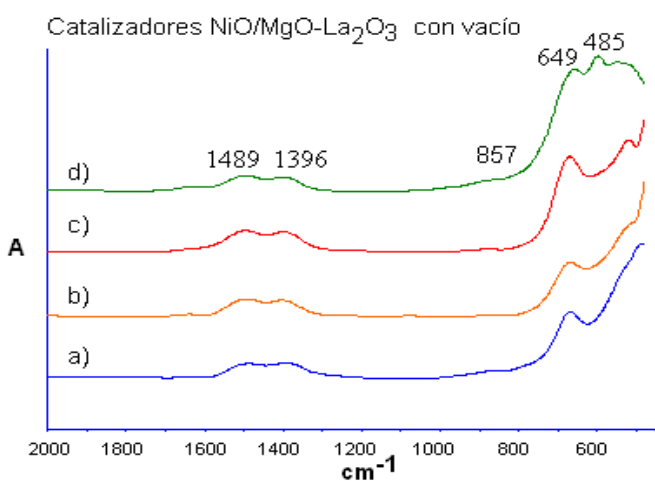


Fig. 2: Espectros IR de la serie B (con vacío), catalizadores $\text{NiO}/\text{MgO}-\text{La}_2\text{O}_3$. a) 10% Mg, b) 27% Mg, c) 33% Mg y d) 55% Mg.

Los catalizadores preparados de los sólidos con las mismas composiciones utilizando vacío (serie B) y sin vacío (serie SV), no se ven afectados, puesto que las diferencias entre las bandas significativas del IR no sufren un desplazamiento importante.

Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 3 se muestran los difractogramas de los catalizadores $\text{NiO}/\text{MgO}-\text{La}_2\text{O}_3$ sintetizados por el método de impregnación sucesiva con diferentes proporciones de los componentes del soporte, calcinados a 750°C y sin vacío en el rota evaporador.

Se observa en los difractogramas la presencia de máximos poco definidos que indican que las muestras son escasamente cristalinas, posiblemente con mediano ordenamiento estructural, observándose que a medida que aumenta la cantidad de Lantano en los catalizadores, las intensidades de los difractogramas disminuyen.

En estos sólidos se observa las reflexiones características tanto de las fases hidratada del lantano $\text{La}(\text{OH})_3$, como del dioxomonocarbonato de lantano $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, debido a la alta tendencia de este material a la absorción de vapor de agua y dióxido de carbono del medio ambiente¹¹.

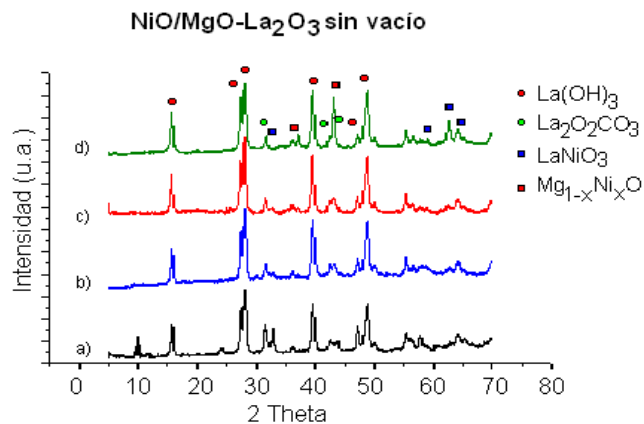


Fig. 3: Difractogramas de la serie SV (sin vacío), catalizadores $\text{NiO}/\text{MgO}-\text{La}_2\text{O}_3$. a) 8% Mg, b) 27% Mg, c) 32% Mg y d) 53% Mg.

También se aprecian algunas reflexiones características del óxido mixto, niquelato de lantano (LaNiO_3), todas estas fases presentan un bajo grado de cristalinidad.

Elevadas composiciones de magnesio mejoran la cristalinidad del material, cuyas reflexiones coinciden con la solución sólida $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, formada por la sustitución de iones Mg^{2+} por iones Ni^{2+} en dicha solución¹².

En la figura 4 se muestran los difractogramas de los catalizadores $\text{NiO}/\text{MgO}-\text{La}_2\text{O}_3$ sintetizados por el método de impregnación sucesiva con diferentes proporciones de los componentes del soporte, calcinados a 750°C y con vacío en el rota evaporador.

En estos catalizadores se observa que no hay cambios significativos con respecto a los difractogramas de la figura 4; están presentes la fase hidratada del lantano, la del dioxomonocarbonato de lantano, la fase del niquelato de lantano al igual que la solución sólida de $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$.

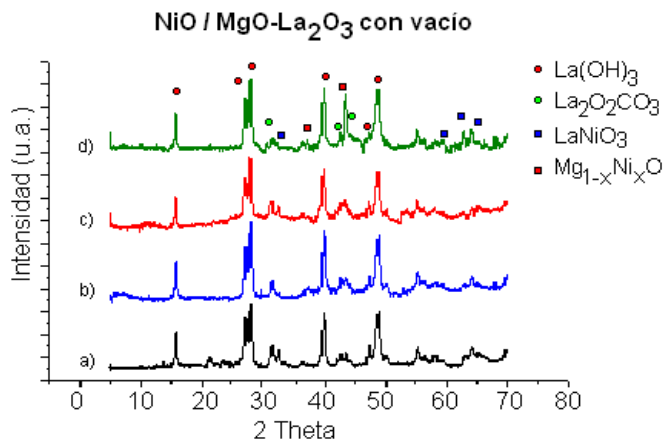


Fig. 4: Difractogramas de la serie B (con vacío), catalizadores NiO/MgO-La₂O₃. a) 10% Mg, b) 27% Mg, c) 33% Mg y d) 55% Mg.

Estos resultados indican que el método de preparación, tanto para la serie SV como para la serie B, parece no tener ningún efecto sobre las diferentes fases cristalinas presentes en estos catalizadores.

4) Métodos térmicos, TGA-DSC.

En la figura 5 se muestran los termogramas de los catalizadores NiO/MgO-La₂O₃ de la serie SV (sin vacío). La figura 6 muestra los DSC de los catalizadores de la serie SV (sin vacío).

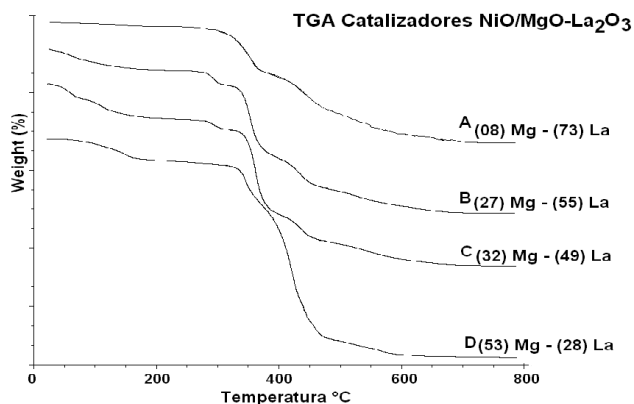


Fig. 5: TGA de los catalizadores NiO/MgO-La₂O₃ de la serie SV (sin vacío); a) 8% Mg, b) 27% Mg, c) 32% Mg y d) 53% Mg.

El termograma del catalizador 1, (08/73 Mg/La) figura 5(A), presenta cuatro fases y una pérdida total de masa de 22,5% a lo largo de 800°C. El primer paso, un pequeño decrecimiento en el rango de 30-120°C, produciendo un pico ancho en la grafica DSC a 95°C debido a una fis-adsorción de agua sobre la superficie del La₂O₃ y correspondiente al 2% de la pérdida de masa. En el rango entre 310-400°C, el primer paso de descomposición del La(OH)₃ ocurre con un 10,5% de pérdida de masa y formando un intermediario LaO(OH) oxihidroxido de Lantano. Este oxihidroxido descompone en el rango de 420-540°C para formar La₂O₃, correspondiendo al 10% de

pérdida de masa¹³; Estos pasos de descomposición del La(OH)₃ son probablemente debido a la adsorción de CO₂ sobre los defectos estructurales del oxido de lantano. Este proceso de adsorción superficial reduce un aumento de los iones hidroxilo en la red cristalina del hidróxido de lantano y causa una pérdida de masa más baja que la esperada acompañando la segunda fase de deshidratación. El último paso está asociado con descomposición térmica de especies carbonatadas ocurriendo relativamente sobre un rango de temperatura de 550-750°C, probablemente debido a superficies heterogéneas¹⁴.

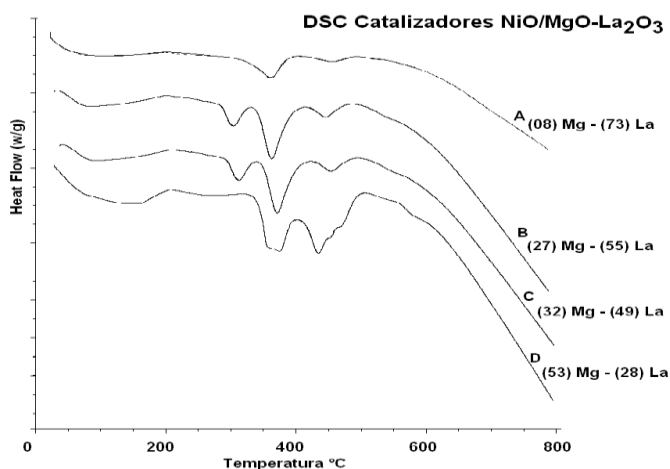


Fig. 6: DSC de los catalizadores NiO/MgO-La₂O₃ de la serie SV (sin vacío); a) 8% Mg, b) 27% Mg, c) 32% Mg y d) 53% Mg

Los termogramas del segundo 27/55 Mg/La y tercer 32/49 Mg/La catalizador (figura 5(B) y 5(C) presentan, a diferencia del primero, cinco fases y una pérdida de masa total de alrededor de 35% a lo largo de 800°C. Cuatro de las fases son las mismas que se reportan en el caso anterior; la presencia de agua, los dos pasos de la descomposición del La(OH)₃ y las especies carbonatadas; La fase adicional en el rango de 280-340°C es debido al primer pico de descomposición del nitrato de magnesio al Mg¹⁺(MgO) en los sitios de intercambio.

El aumento en la cantidad porcentual de Magnesio en los catalizadores produce un aumento progresivo en la pérdida total de masa, ver la tabla 3, al igual que un aumento gradual en la pérdida de masa del segundo paso de descomposición del La(OH)₃.

También se observa un decrecimiento leve en el rango de temperaturas en la primera y la segunda fase de descomposición del La(OH)₃, especialmente en el cuarto catalizador 53/28 Mg/La, donde se aprecian las cinco fases relacionadas al TGA, pero se distinguen los picos DSC superpuestos uno del otro, al igual que un pico adicional cercano a los 470°C posiblemente debido a la descomposición de especies hidratadas de magnesio, solapadas por el segundo paso de descomposición del La(OH)₃.

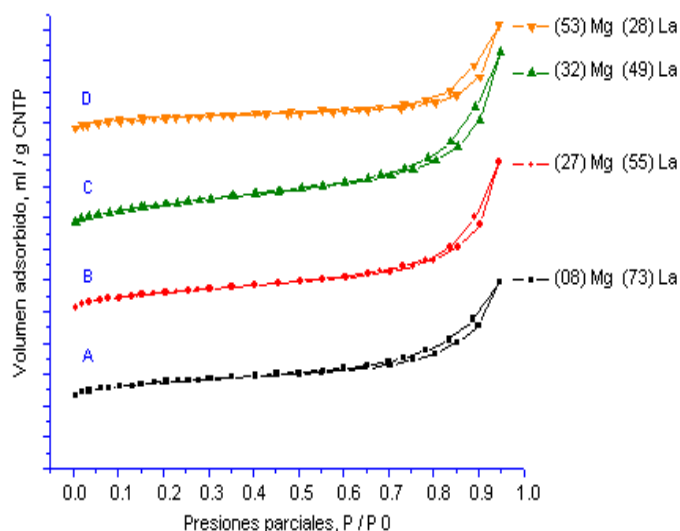
Tabla 3: Temperaturas de los máximos de los picos DSC para los catalizadores estudiados.

Sólido	Temperaturas de los máximos en °C						
	Ni/Mg/La	Transición 1	Transición 2	Transición 3	Transición 4	Transición 5	Transición 6
1		95	-----	362,15	456,15	-----	550-750
2		95	303,37	362,76	446,06	-----	550-750
3		95	311,56	364,70	444,71	-----	550-750
4		95	354,83	369,25	438,46	456,81	550-750

Área superficial; método BET.

La figura 7 muestra las isotermas de adsorción de N₂ correspondientes a los catalizadores óxidos mixtos.

Todas las isotermas obtenidas en este análisis para los distintos catalizadores presentan la forma típica de una isoterma tipo II, correspondiente a sólidos no porosos o que contienen poros muy grandes (macroporos).

**Fig. 7:** Isotermas de adsorción de N₂ de los catalizadores de óxidos mixtos.

Estas isotermas presentan un “plateau” a presiones relativas bajas, que corresponde a la saturación de la primera capa del sólido, y el cual permite determinar su área superficial¹⁵.

Tabla 4: Propiedades texturales de los sólidos determinadas por adsorción de N₂.

Catalizador			Área Superficial		Método T-plot (m ² /g)		
Ni	Mg	La	BET (m ² /g)	Langmuir (m ² /g)	Área Microporo	Volumen Microporo	Área Sup. Externa
19	8	73	22,7742	29,4414	5,4752	0,002323	17,2990
18	27	55	135,177	193,9940	37,6919	0,016648	97,4852
19	32	49	118,391	178,5710	6,2476	0,002415	112,1438
19	53	28	64,3766	92,4173	28,4352	0,012404	35,9414

Reducción temperatura programada, TPR-H₂.

La forma de la histéresis presente en cada una de las isotermas de adsorción de los catalizadores estudiados, son del tipo H3 correspondientes usualmente a sólidos consistiendo de agregados o aglomerados de partículas formando ranuras tipo poros (laminas o partículas en forma de cubo), uniformes o no-uniformes en su tamaño y/o forma. En la tabla 4 se encuentran las áreas superficiales de los distintos catalizadores estudiados. Se observa que al incrementar el magnesio se produce un aumento en el área superficial BET, hasta alcanzar un máximo a 27% molar de Mg. El máximo en las áreas puede ser debido a la presencia de una interacción entre los componentes del soporte (MgO-La₂O₃) y el NiO, pudiendo afectar la estructura del MgO.

En la tabla 4 se observa que en las áreas superficiales externas el máximo valor encontrado se da para el tercer catalizador (32/49 Mg/La), debido a que el magnesio en este caso parece migrar a la superficie externa del sólido, disminuyendo la formación del MgO/La₂O₃ y también el área BET del catalizador, provocando un aumento en el área superficial externa.

La presencia de volúmenes y áreas de microporos en los catalizadores estudiados indica la presencia de sólidos micro y mesoporosos, que se corrobora al observar los datos obtenidos en el método t-plot, al igual que la forma de la curva de los catalizadores estudiados es similar a la curva teórica para sólidos micro y mesoporosos como lo indica el método t-plot¹⁵. Es posible que estos sólidos se junten en agregados, aglomerados o clusters de partículas, formando diferentes tipos de poros intermoleculares.

Los perfiles de reducción de los catalizadores NiO/MgO-La₂O₃ sintetizados se muestran en la figura 8 y las temperaturas correspondientes a los máximos de los picos son presentadas en la tabla 5.

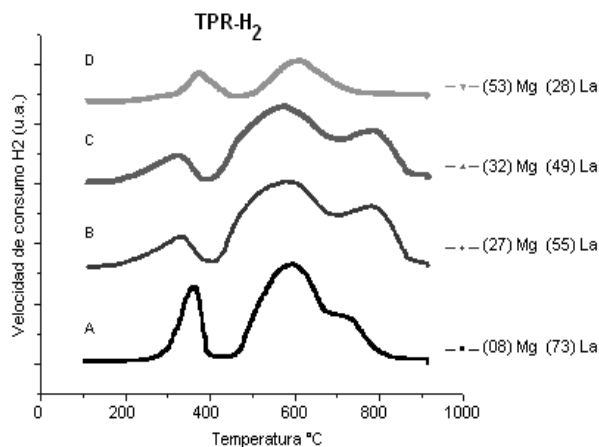


Fig. 8: Perfiles de Reducción de los catalizadores NiO/MgO-La₂O₃ de la serie SV (sin vacío); a) 8% Mg, b) 27% Mg, c) 32% Mg y d) 53% Mg.

En estos reductogramas se observa una disminución de las especies reducibles con el incremento de la cantidad de magnesio, debido a que el magnesio se deposita sobre la superficie del soporte, provocando una especie de barrera en la superficie y ocasionando una disminución de los sitios activos del catalizador, con lo cual hay menos posibilidad de especies para la reducción¹⁶.

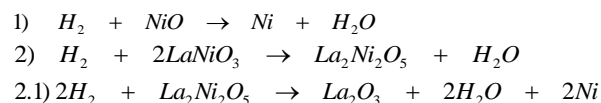
Tabla 5: Temperatura de los máximos en los perfiles de TPR-H₂ correspondientes a los catalizadores de óxidos mixtos.

Catalizador			Temperatura máxima de los picos (°C)		
Ni	Mg	La	Pico 1	Pico 2	Pico 3
19	8	73	349,22	589,33	727,33
18	27	55	334,88	578,44	784,11
19	32	49	327,11	570,33	784,11
19	53	28	372,77	602,77	-----

Los perfiles de reducción de estos catalizadores muestran tres picos característicos: uno cercano a los 350°C, el segundo entre 570-600°C y el tercero entre 727-784°C; el primero debido a los diferentes grados de interacción del NiO con el La₂O₃; Parte del consumo de H₂ de esta señal a temperatura de reducción, T_R, por debajo de la T_R del NiO libre (360°C) se puede atribuir a la reducción del NiO con un bajo grado de cristalinidad, ya que esta fase no se observó por DRX¹⁰.

Los picos a temperaturas de reducción superiores a 400°C, son debidos al segundo paso reductivo del níquelato de lantano (LaNiO₃), cuya reducción se inicia a bajas temperaturas. La adición de magnesio, (> 9%), disminuye el grado de reducción del NiO soportado¹⁷.

Ecuaciones de la reducción de las especies de óxidos mixtos.



La tabla 6 muestra el área total de los picos encontrados en los catalizadores de los óxidos mixtos durante el TPR-H₂.

Tabla 6: Datos obtenidos del área total en la TPR-H₂.

Catalizador			Área de los picos del TPR-H ₂			Área total
Ni	Mg	La	Pico 1	Pico 2	Pico 3	
19	8	73	07,847	27,075	06,929	41,851
18	27	55	04,851	33,117	13,075	51,043
19	32	49	04,529	28,333	11,643	44,505
19	53	28	02,625	08,354	-----	10,978

De la tabla 6 se observa que a medida que aumenta la cantidad de magnesio en los catalizadores, disminuye el área del pico 1, el cual aparece gracias a los diferentes grados de interacción del NiO con el La₂O₃. Esta disminución indica que el magnesio ejerce un efecto importante sobre la reducibilidad de la fase níquel-soporte.

Desorción a temperatura programada, TPD-O₂.

Los perfiles de desorción de oxígeno de los catalizadores NiO/MgO-La₂O₃ se muestran en la figura 9 y las temperaturas de los máximos de los picos en la tabla 7.

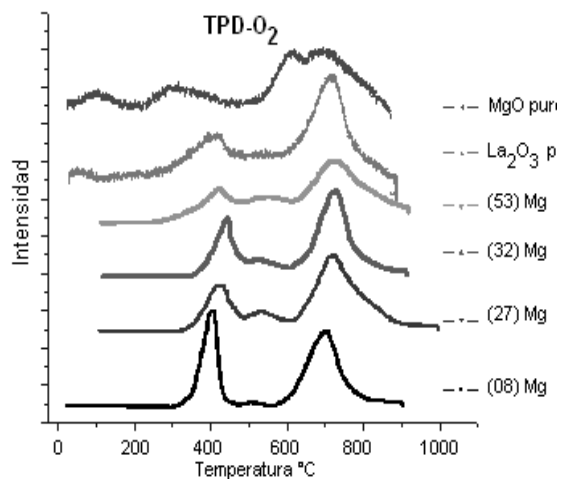


Fig. 9: Perfiles de desorción de O₂ de los catalizadores NiO/MgO-La₂O₃ de la serie SV (sin vacío); a) 8% Mg, b) 27% Mg, c) 32% Mg y d) 53% Mg

El TPD-O₂ del compuesto puro de La₂O₃ muestra tres picos de desorción, a 400°C, a 500°C y a 720°C; el MgO muestra tres picos de desorción, a 340°C, 650°C y 710°C respectivamente. En ambos compuestos los picos están asociados a la adsorción de oxígeno en sus estructuras.

Tabla 7: Temperatura de los máximos en los perfiles de TPD-O₂ correspondientes a los catalizadores de óxidos mixtos.

Catalizador			Temperatura máxima de los picos (°C)		
Ni	Mg	La	Pico 1	Pico 2	Pico 3
19	8	73	407,13	508,82	700,27
18	27	55	422,12	529,82	721,15
19	32	49	422,12	544,79	721,16
19	53	28	442,29	535,71	724,22

Los perfiles de desorción de los catalizadores muestran tres picos, a 400°C, 500°C y 720°C aproximadamente; el primer pico está asociado con el pico de desorción del La₂O₃, se observa que a medida que disminuye la cantidad de lantano presente en los catalizadores, la señal tiende a disminuir, aunque en el primero de los sólidos esta señal aparece solapada con la del NiO; el segundo pico está relacionado con el La₂O₃, mientras que la tercer señal es una banda solapada entre las bandas del La₂O₃, y el MgO.

En estos catalizadores se observa un desplazamiento de las señales a temperaturas de desorción superiores, debido a que la presencia de mayor cantidad de magnesio en éstos sólidos, puede no favorecer la adsorción de oxígeno.

La tabla 8 muestra el área total de los picos encontrados en los catalizadores de los óxidos mixtos durante el TPD-O₂.

Tabla 8. Datos obtenidos en la desorción de O₂.

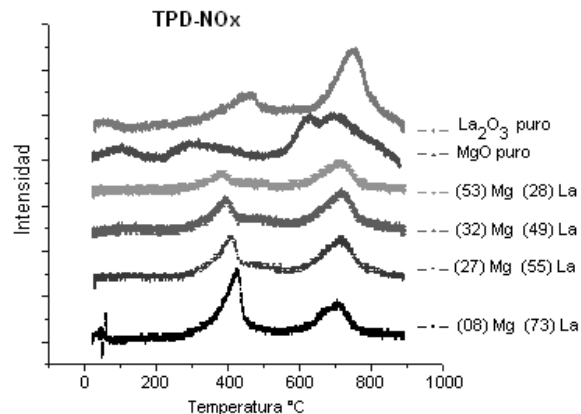
Catalizador			Área de los picos del TPD-O ₂			
Ni	Mg	La	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Área total
19	8	73	0,7020	0,1333	1,1534	1,9488
18	27	55	0,5259	0,2280	1,1490	1,9029
19	32	49	0,5853	0,2119	1,1911	1,9876
19	53	28	0,2736	0,2261	1,0755	1,5752

De la tabla anterior, se observa que las áreas del primer pico tienden a decrecer debido a la disminución del lantano; las áreas del segundo pico tienden a un valor constante, mientras en el tercer pico, las áreas varían entre la del magnesio y el lantano, es decir, un pico de bandas solapadas.

Desorción a temperatura programada, TPD-NO_x

Los perfiles de desorción de NO_x de los catalizadores NiO/MgO-La₂O₃ sintetizados se muestran en la figura 10 y las temperaturas de los máximos de los picos se muestran en la tabla 9.

El TPD-NO del compuesto puro de La₂O₃ muestra tres picos de desorción, uno cercano a los 390°C, otro a los 500°C y el tercero a los 700°C; el MgO muestra tres picos de desorción, a 350°C, 600°C y 700°C, respectivamente. En ambos compuestos los picos están asociados a la adsorción de oxígeno en la estructura de los óxidos puros.

**Fig. 10:** Perfiles de desorción de NO_x de los catalizadores NiO/MgO-La₂O₃ de la serie SV (sin vacío); a) 8% Mg, b) 27% Mg, c) 32% Mg y d) 53% Mg.**Tabla 9:** Temperatura de los máximos en los perfiles de TPD-O₂ correspondientes a los catalizadores de óxidos mixtos.

Catalizador			Temperatura máxima de los picos °C		
Ni	Mg	La	Pico 1	Pico 2	Pico 3
19	8	73	429,25	-----	710,77
18	27	55	409,98	503,83	713,71
19	32	49	398,88	492,72	721,88
19	53	28	390,61	487,28	719,05

Los perfiles de desorción de los catalizadores muestran tres picos, a 400°C, 500°C y 720°C aproximadamente; el primer pico está asociado con el pico de desorción del La₂O₃, y se observa que a medida que se disminuye la cantidad de lantano en los catalizadores, la señal tiende a disminuir, aunque en el primero de los sólidos al igual que en el TPD-O₂, esta señal aparece solapada con la del NiO; el segundo pico puede relacionarse con el La₂O₃, mientras que la tercer señal es una banda solapada entre las bandas del La₂O₃, y el MgO, notándose que es aguda en la parte superior como la del lantano y ancha en la inferior como en el MgO.

En estos catalizadores se observa también un desplazamiento de las señales a temperaturas de desorción superiores, debido a que la presencia de mayor cantidad de magnesio en estos sólidos no favorece la adsorción de especies de NO_x.

La tabla 10 muestra el área total de los picos de los óxidos mixtos durante el TPD-NO_x.

Se observa que las áreas del primer pico tienden a disminuir debido a la disminución del lantano, las áreas del segundo pico tienden a un valor constante, mientras en el tercer pico, las áreas tienden a un valor entre el del magnesio y el lantano, es decir, un pico de bandas solapadas.

Tabla 10: Datos obtenidos en desorción de NO_x.

Catalizador			Área de los picos del TPD-NO _x			
Ni	Mg	La	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Área total
19	8	73	1,8575	-----	1,5088	3,3663
18	27	55	0,6177	0,5918	1,1353	2,3448
19	32	49	0,4323	0,6615	1,2123	2,3061
19	53	28	0,2550	0,2698	0,9733	1,4981

Conclusiones

Las técnicas de caracterización utilizadas, señalan que no hay diferencias significativas entre los catalizadores preparados con vacío y sin vacío en el evaporador, lo que indica que este no es el paso determinante en la preparación de los sólidos.

Las evidencias experimentales apuntan a la presencia de una interacción entre los componentes del catalizador que deforma la red cristalina del óxido de magnesio por la creación de defectos estructurales en la interfase de éstos sólidos.

Los resultados muestran que el óxido de níquel (NiO) presenta una gran interacción con el La₂O₃ y el MgO, que depende de la proporción en la que se encuentren estos componentes.

El incremento de la composición molar del magnesio en el catalizador disminuye el grado de reducción de la fase de níquel.

Los catalizadores estudiados son micro y mesoporosos, lo que indica que el intercambio en estado sólido afecta parcialmente la microporosidad del soporte.

El aumento en la cantidad de magnesio en los catalizadores, parece no favorecer la adsorción de especies relacionadas con O₂ ni con especies de NO_x en la superficie de los sólidos.

Referencias

1. M Goldwasser, M Rivas, E Pietri, M Pérez-Zurita, M Cubeiro, A Grivobal-Constant, G Leclercq. Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization. **J. Molecular Catalysis A: Chemical**, Vol. **228** (1-2), 325-331 (2005).
2. R Dalla Betta, H Gandhi, J Kummer, M Shelef. US Patent 3.819.536 (1974).
3. H Gandhi, J Kummer, M Shelef, US Patent 3.853.069 (1974).
4. A Khalesi, H Arandiyani, M Parvari. Effects of Lanthanum Substitution by Strontium and Calcium in La-Ni-Al Perovskite Oxides in Dry Reforming of Methane. **Chinese J. Catalysis**, **29**(10), pp. 960-968 (2008).
5. K Rida, A Benabbas, F Bouremmad, M Peña, E Sastre, A Martínez-Arias. Effect of calcination temperature on the structural characteristics and catalytic activity for propene combustion of sol-gel derived lanthanum chromite perovskite. **Applied Catalysis A: General**, **327**, 173-179 (2007).

6. D Driscoll, W Martir, J Wang, H LunsfordJ. Formation of gas-phase methyl radicals over magnesium oxide, **J. American Chemical Society**, **107** (1), 58-63 (1985).
7. S González-Cortés, I Aray, S Rodulfo-Baechler, C Lugo, H Del Castillo, A Loaiza-Gil, F Imbert, H Figueroa, W Pernía, A Rodríguez, O Delgado, R Casanova, J Mendialdua, F Rueda, On the structure and surface properties of NiO/MgO-La₂O₃ catalyst: Influence of the support composition and preparation method. **J. Materials Science**, **42**, 6532-6540 (2007).
8. T Le Van, M Che, J Tatibouet, M Kermarec. Infrared Study of the Formation and Stability of La₂O₂CO₃ during the Oxidative Coupling of Methane on La₂O₃. **J. Catalysis**, **142**(1), 18-26 (1993).
9. Kuzmitskaya S. Y., Odegova G. V., Vasil'eva N. A., Plyasova L. M., Kriger T. A. y Zaikovkii V. I., Defective Magnesium Oxide: Synthesis and Studies of Structure Formation, **Kinetics and Catalysis**, Vol. **38**, Issue 6, pp. 848-854 (1997).
10. I Aray. Influencia del Método de preparación y de la temperatura de calcinación sobre catalizadores de Ni^{x+}/MgO-La₂O₃. Tesis de Grado, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, p. 35-42, 43-44 (2000).
11. A. Rodríguez, F. Rueda, R. Casanova, J. Mendialdua. S. González-Cortés, I. Aray, O. Delgado, F. Imbert, S. Rodulfo-Baechler, H. Del Castillo. Caracterización másica y superficial del catalizador NiO/MgO-La₂O₃. Influencia de la composición del soporte. **Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, Vol. 23 (2), pp. 72 - 77, (2003).
12. M Romero, C Rollo, A Monzón, R Trujillano, F Labajos, V Rives. Estudio de óxidos mixtos preparados a partir de precursores tipo hidrotalcita como catalizadores de hidrogenación. **Actas XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis**, Cartagena de India, Colombia, Vol. I, p. 567-572 (1998).
13. M Rosynek, D Magnuson, Preparation and Characterization of Catalytic Lanthanum Oxide. **J. Catalysis**, **6**, 402-413 (1977).
14. S González-Cortés, J Orozco, B Fontal. Transformación Oxidativa de Metano sobre catalizadores de 1,5mol% Sr²⁺/La₂O₃ soportados en Níquel. **Applied Catalysis A**, **213**(2), 259-271 (2001).
15. J Hernández. Efecto de la selectividad de forma en la transformación de los cresoles. Tesis de Post-Grado, Univeridad de Los Andes, Mérida, Venezuela, p. 40-46; (2001).
16. J Rodríguez, M Pérez, T Jirsak, L González, A Maiti, J Lareze. DeNO_x Reactions on MgO(100), Zn_xMg_{1-x}O(100), Cr_xMg_{1-x}O(100), and Cr₂O₃(0001): Correlation between Electronic and Chemical Properties of Mixed-Metal Oxides", **J. Physical Chemistry B**, **105**(23), 5497-5505 (2001).
17. S González Cortés, J Orozco, J González. Influencia de la cantidad de níquel sobre la reactividad superficial del La₂O₃ premodificado con estroncio. **Acta XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis**; Vol. II, pp. 1315-1320 (1998).