

**Centro de Investigación Científica y de
Educación Superior de Ensenada**



**SINTESIS, CARACTERIZACION Y ACTIVIDAD
CATALITICA DE CATALIZADORES NIQUEL
SILICE A TRAVES DE SOLES DE SILICE**

TESIS

DOCTORADO EN CIENCIAS

FELIPE FRANCISCO CASTILLON BARRAZA

Ensenada, Baja California, Mexico. Marzo de 1998.

TESIS DEFENDIDA POR
FELIPE FRANCISCO CASTILLÓN BARRAZA

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITE



Dra. Nina Evgenievna Bogdanchikova

Codirector del Comité



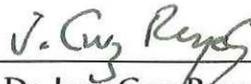
Dr. Sergio Fuentes Moyado

Codirector del Comité



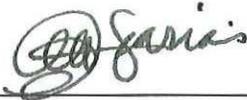
Dr. Miguel Avalos Borja

Miembro del Comité



Dr. Juan Cruz Reyes

Miembro del Comité



Dr. Mario Humberto Farías Sánchez

Miembro del Comité



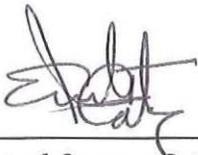
Dr. Donald Homero Galván Martínez

Miembro del Comité



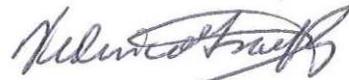
Dra. Margarita López Martínez

Miembro del Comité



Dr. Leonel Susano Cota Araiza

*Jefe del Departamento de Física de
Materiales*



Dr. Federico Graef Ziehl

Director de Estudios de Posgrado

17 de marzo de 1998

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE
EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA

DIVISIÓN DE FÍSICA APLICADA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES
NÍQUEL SILICE A TRAVÉS DE SOLES DE SÍLICE

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS presenta:

FELIPE FRANCISCO CÁSTILLON BARRAZA

Ensenada, Baja California, México. marzo de 1998.

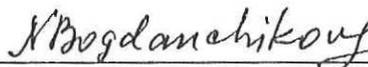
RESÚMEN de la tesis de Felipe Francisco Castellón Barraza, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, México. Marzo de 1998.

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE
CATALIZADORES DE NÍQUEL-SÍLICE A TRAVÉS DE SOLES DE SÍLICE.

Resumen aprobado por:



Doctor Sergio Fuentes Moyado
Co-Director de Tesis



Doctora. Nina E. Bogdanchikova
Co-Directora de Tesis

Se describe la preparación de sólidos de SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Ca(Ba)}$, Ni/SiO_2 y $\text{Ni/SiO}_2\text{-Ca(Ba)}$ por precipitación de soles de sílice con NH_4OH . El efecto de la maduración de los geles obtenidos por este método se relaciona con los procesos de disolución-precipitación que ocurren bajo condiciones básicas. El efecto de la promoción de la sílice por las tierras alcalinas disminuye el área superficial e incrementa la fuerza del hidrógeno adsorbido. La adición de níquel durante la precipitación del sol no afecta el área superficial de las muestras. Se encontró que el tiempo de maduración induce un desplazamiento de la banda de absorción para níquel octahedral. Después del proceso de calcinación se observó que tanto los catalizadores de níquel promovidos como los no promovidos son amorfos a los rayos-X. En los catalizadores de $\text{Ni/SiO}_2\text{-Ba}$ y $\text{Ni/SiO}_2\text{-Ca}$ reducidos se identificó el pico (111), correspondiente a níquel metálico. Se encontró una serie de picos adicionales al pico de níquel metálico, que se atribuyen a una nueva fase. Se encontró que la maduración y el proceso de reducción en atmósfera de hidrógeno influyen en el crecimiento de esta nueva fase. Se sugiere que esta nueva fase incluya bario y calcio en la segunda esfera de coordinación del níquel, y contribuye a la adsorción de hidrógeno. El método de preparación descrito, resulta en un catalizador con una distribución muy homogénea de los componentes, áreas superficiales en el orden de $130\text{-}250\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, una alta reducibilidad de Ni(II) , y un tamaño de partícula promedio entre 6 y 9 nm.

Palabras clave: Catalizadores de Ni/SiO_2 , maduración, promotores

ABSTRACT of the thesis of FELIPE FRANCISCO CASTILLÓN BARRAZA, presented as partial requirement to obtain the DOCTOR IN SCIENCES degree in PHYSICS OF MATERIALS. Ensenada, Baja California, México. Marzo de 1998.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF NICKEL-SILICA CATALYSTS THROUGH SILICA SOLS

The preparation of SiO_2 , SiO_2 -Ca (Ba) and Ni/SiO_2 -Ca(Ba) solids by precipitation of silica sols with NH_4OH is described. The effect of aging of gels on the properties of solids obtained by this method is related to dissolution-precipitation process of silica realized under basic conditions. Alkaline earth promotion of the silica, prepared by sol precipitation method, resulted in the decrease of surface area and increase the strength of adsorbed hydrogen. Nickel addition during sol precipitation does not change the sample surface area. In diffuse reflectance spectra different gelation times were found to induce a shift of the main absorption band. Ni/SiO_2 catalysts both calcined and reduced were X-ray amorphous. In reduced Ni/SiO_2 -Ba and Ni/SiO_2 -Ca, the (111) peak corresponding to metal nickel crystals, was identified. Besides Ni other peaks not corresponding to any reported crystalline phase, were registered. This new phase was suggested to include Ba and Ca in the second coordination sphere of nickel. Hydrogen adsorption was stronger on this new phase than on metal nickel or supports. The aging and hydrogen reduction treatments influence the crystals growth of new phase. This method of preparation results in catalysts showing homogeneous distribution of components, surface areas in the order of $130\text{-}250\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, and high reducibility of Ni(II), and a mean size of nickel particles between 6 and 9 nm.

Keywords: Nickel-silica catalysts, aging, promoters.

DEDICATORIA

Con todo mi amor y cariño a mi esposa Carmen María y a mis hijos: Luis Felipe y Carmen Lucía.

A Mis padres: Carmen Barraza Calderón y Felipe Castellón Miranda.

A Mis hermanos: Socorro, Luis, Ana María, Ana Lorenia, Nohemi y LÍlian.

AGRADECIMIENTOS

Al Doctor Sergio Fuentes Moyado, por su gran calidad como investigador y como una gran persona.

Al Doctor Miguel Ávalos

Al Doctor Juan Cruz Reyes

Al Doctor Mario Farías

Al Doctor Homero Galván

A la Doctora Margarita López M.

Los cuáles, como miembros de mi comité de tesis, recibí siempre su apoyo y consejo en lo académico y en lo personal.

A Mario del Valle Granados y a Gabriel Alonso, por su ayuda y camaradería.

A la Ing. Eloísa Aparicio por su valioso apoyo técnico en el manejo del aparato de XRD.

Al Ing. Israel Gradilla, por su valioso apoyo técnico en el manejo de la técnica de SEM.

Al Sr. Jesús Nieto por su valioso apoyo técnico en el manejo de gases.

Al Sr. Francisco Ruiz, por su valioso apoyo técnico en el manejo de la técnica de TEM.

Al Ing. Gerardo Soto, por su valioso apoyo técnico en el manejo de la técnica de XPS.

A la Sra. Norma Vázquez por su apoyo en la escritura de esta tesis.

Al CICESE, por la oportunidad de estudiar en su programa de excelencia.

Al CONACYT, por haberme otorgado la beca para estudiar el doctorado

A la Universidad de Sonora, por su gran apoyo.

Al Departamento de Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora

En general al todo personal académico y administrativo del CCMC.

CONTENIDO

	<u>Página</u>
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. Catálisis y catalizadores	1
I.2. Importancia de la catálisis	2
I.3. Catálisis heterogénea	2
I.4. Catalizadores soportados	4
I.4.1. Fase activa	4
I.4.2. Soporte	4
I.4.3. Promotor	6
I.5. Hidrogenación catalítica	7
I.6. Catalizadores de Ni/SiO ₂	7
I.7. Procesos sol-gel para la obtención de catalizadores de Ni/SiO ₂	8
I.8. Perspectivas del trabajo	9
II. CONCEPTOS BASICOS	10
II.1. Coloides	10
II.1.1. Delineado general del proceso sol-gel	10
II.1.2. Alcóxidos metálicos	11
II.1.3. Silicatos acuosos	13
II.1.4. Polimerización arriba de pH 7	19
II.2. Técnicas analíticas	20
II.2.1. Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller	21
II.2.2. Desorción térmica programada	26
II.2.3. Reflectancia difusa	30
II.2.4. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS)	32
II.2.5. Difracción de rayos-X	34
II.2.6. Microscopía electrónica de transmisión	35

CONTENIDO (continuación)

	<u>Página</u>
II.2.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	38
III. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.	43
III.1. Reactivos.	43
III.1.1. Preparación de catalizadores de níquel/sílice y níquel/sílice-Ca(o Ba).	43
III.1.2. Preparación de soportes de sílice no promovidos y promovidos por Ca o Ba.	46
III.2. Detalles experimentales.	47
IV. RESULTADOS	51
IV.1. Área superficial (S_{BET}).	51
IV.1.1. Soportes.	51
IV.1.2. Catalizadores de níquel-sílice.	52
IV.2. Desorción térmica programada (TPD).	56
IV.2.1. Soportes.	56
IV.2.2. Catalizadores de níquel-sílice.	63
IV.3. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).	64
IV.3.1. Soportes de SiO_2 .	64
IV.3.2. Catalizadores de Ni/ SiO_2 .	65
IV.4. Difracción de rayos-X (XRD).	65
IV.4.1. Soportes de SiO_2 .	65
IV.4.2. Catalizadores de Ni/ SiO_2 .	65
IV.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	73
IV.5.1. Soportes de Ni/ SiO_2 .	73
IV.5.2. Catalizadores de Ni/ SiO_2 .	73
IV.5.3. Espectroscopía de electrones dispersados (EDS).	80
IV.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	81
IV.7. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X.	88
IV.7. Actividad catalítica en la hidrogenación de benceno.	88

CONTENIDO (continuación)

	<u>Página</u>
V. DISCUSIÓN.	93
V.1. Área superficial (S_{BET}).	93
V.2. Desorción térmica programada (TPD).	95
V.2.1. Soportes de SiO_2 .	95
V.2.1.1. Efecto del soporte.	95
V.2.2.2 Efecto de la maduración.	97
V.2.2 Catalizadores de Ni/SiO_2 .	98
V.2.2.1 Efecto del soporte.	98
V.2.2.2. Efecto de la maduración.	98
V.3. Reflectancia difusa (DRS).	98
V.4. Difracción de rayos-X (XRD).	99
V.4.1. Soportes.	99
V.4.2. Catalizadores de níquel.	99
V.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	102
V.5.1. Soportes.	102
V.5.2. Catalizadores de níquel.	102
V.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	103
V.6.7. Actividad catalítica.	104
VI. CONCLUSIONES	105
BIBLIOGRAFÍA	107
APÉNDICES	114

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
1	Representación esquemática de una reacción catalítica muy conocida: La síntesis de amoníaco (NH_3) con catalizadores de hierro.	3
2	Diagrama que muestra la interacción de la fase activa con el soporte. En el recuadro se muestran las posibles formas de las partículas del catalizador.	5
3	Simulación por computadora hecha por Meakin de una agregación bidimensional de un polímero ramificado con una funcionalidad del monómero mayor de 2 ($f > 2$).	14
4	Comportamiento de la polimerización de sílice acuosa. En la solución básica (B) las partículas crecen en tamaño con decremento en número; en soluciones ácidas o en la presencia de sales (A) las partículas se agregan en estructuras de geles tridimensionales.	15
5	Variación de la solubilidad de la sílice con los radios de curvatura de la superficie.	18
6	Diagrama esquemático que muestra el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de la adsorción en multicapas.	23
7	Esquema de un sistema para TPD del tipo de flujo de gas acarreador.	29
8	En la Figura 8a se muestra la interacción de la radiación electromagnética, con las partículas del catalizador. En la Figura 8b se muestra el modo de análisis en el equipo de reflectancia difusa.	31
9	La fotoemisión y el proceso Auger. Izquierda: Un fotón de rayos-X incidente es absorbido, emitiendo un fotoelectrón. La medición de su energía cinética permite calcular la energía de amarre del fotoelectrón. Derecha: La energía liberada por esta transición es tomada por otro electrón, el electrón Auger, el cuál sale de la muestra con una energía específica.	33

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<u>Figura</u>	<u>Página</u>	
10	<p>Los rayos-X dispersados por los átomos en una red ordenada interfieren constructivamente en direcciones dadas por la ley de Bragg. Los difractogramas son medidos en función del ángulo 2θ. Cuando la muestra es un polvo policristalino, el patrón de difracción es formado solo por una pequeña porción de las partículas. La rotación de la muestra durante la medición aumenta el número de partículas que contribuyen a la difracción.</p>	36
11	<p>Diagrama esquemático, con los componentes mayores de un microscopio electrónico de transmisión.</p>	37
12	<p>Diagrama de rayos que muestran: a) una imagen de campo claro formado por el haz directo, b) una imagen de campo oscuro formado por un haz dispersado fuera de eje característico.</p>	39
13	<p>Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.</p>	40
14	<p>La interacción entre el haz de electrones primarios y la muestra en un microscopio electrónico resulta en un gran número de señales detectables.</p>	42
15	<p>Diagrama de flujo que muestra la manera de preparación de las muestras de soportes y catalizadores.</p>	44
16	<p>Dependencia del área superficial de los soportes calcinados a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas en función de los tiempos de maduración. \square SiO_2; Δ SiO_2-Ba; \circ SiO_2-Ca.</p>	53
17	<p>Dependencia del área superficial de los catalizadores de níquel, calcinados a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas en función de los tiempos de maduración. \square SiO_2; Δ SiO_2-Ba; \circ SiO_2-Ca.</p>	54
18	<p>Dependencia del área superficial de los catalizadores de níquel, calcinados a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 horas en función de los tiempos de maduración. \square SiO_2; Δ SiO_2-Ba; \circ SiO_2-Ca.</p>	55

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
19	Espectros de TPD en función del promotor. En la parte superior de la gráfica se colocaron los catalizadores Ni/SiO ₂ . En la parte inferior están colocados los soportes correspondientes. Las líneas continuas corresponden a muestras no promovidas, las líneas punteadas corresponden a muestras promovidas por Ba, y las líneas discontinuas corresponden a muestras promovidas por Ca. En todos los casos el tiempo de maduración es de 1 hora.	57
20	Espectros de TPD en función del promotor. En la parte superior de la gráfica se colocaron los catalizadores Ni/SiO ₂ . En la parte inferior están colocados los soportes correspondientes. Las líneas continuas corresponden a muestras no promovidas, las líneas punteadas corresponden a muestras promovidas por Ba, y las líneas discontinuas corresponden a muestras promovidas por Ca. En todos los casos el tiempo de maduración es de 6 horas.	58
21	Espectros de TPD en función del promotor. En la parte superior de la gráfica se colocaron los catalizadores Ni/SiO ₂ . En la parte inferior están colocados los soportes correspondientes. Las líneas continuas corresponden a muestras no promovidas, las líneas punteadas corresponden a muestras promovidas por Ba, y las líneas discontinuas corresponden a muestras promovidas por Ca. En todos los casos el tiempo de maduración es de 12 horas.	59
22	Espectros de TPD en función del tiempo de maduración. En la parte superior de la gráfica se colocaron los catalizadores Ni/SiO ₂ . En la parte inferior están colocados los soportes correspondientes. Las líneas continuas corresponden a muestras maduras por 1 hora, las líneas discontinuas corresponden a muestras maduras por 6 horas, y las líneas punteadas corresponden a muestras maduras por 12 horas. En todos los casos no hay agente promotor.	60

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
23	61
<p>Espectros de TPD en función del tiempo de maduración. En la parte superior de la gráfica se colocaron los catalizadores Ni/SiO₂. En la parte inferior están colocados los soportes correspondientes. Las líneas continuas corresponden a muestras maduras por 1 hora, las líneas discontinuas corresponden a muestras maduras por 6 horas, y las líneas punteadas corresponden a muestras maduras por 12 horas. En todos los casos el agente promotor es bario.</p>	
24	62
<p>Espectros de TPD en función del tiempo de maduración. En la parte superior de la gráfica se colocaron los catalizadores Ni/SiO₂. En la parte inferior están colocados los soportes correspondientes. Las líneas continuas corresponden a muestras maduras por 1 hora, las líneas discontinuas corresponden a muestras maduras por 6 horas, y las líneas punteadas corresponden a muestras maduras por 12 horas. En todos los casos el agente promotor es bario.</p>	
25	66
<p>Espectros de reflectancia difusa de catalizadores Ni/SiO₂ en función del tiempo de maduración. □ 1 hora; Δ 6 horas; O 12 horas. En todos los casos hay ausencia de promotor.</p>	
26	67
<p>Espectros de reflectancia difusa de catalizadores Ni/SiO₂ en función del tiempo de maduración. □ 1 hora; Δ 6 horas; O 12 horas. En todos los casos el promotor es Ba.</p>	
27	68
<p>Espectros de reflectancia difusa de catalizadores Ni/SiO₂ en función del tiempo de maduración. □ 1 hora; Δ 6 horas; O 12 horas. En todos los casos el promotor es Ca.</p>	
28	69
<p>Difractogramas de rayos-X de los soportes de SiO₂ en función del promotor y del tiempo de maduración. Las líneas continuas corresponden a muestras sin promotor, las líneas discontinuas a muestras de soportes promovidos por Ba, y las líneas punteadas a muestras de soportes promovidos por Ca. Los tiempos se marcan arriba del difractograma correspondiente.</p>	

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
29	70
<p>Difractogramas de rayos-X de catalizadores Ni/SiO₂ en función del tiempo de maduración. Las líneas continuas corresponden a muestras reducidas en hidrógeno, las líneas punteadas corresponden a muestras calcinadas. Los tiempos se marcan arriba del patrón correspondiente. En todos los casos el promotor está ausente.</p>	
30	71
<p>Difractogramas de rayos-X de catalizadores Ni/SiO₂ en función del tiempo de maduración. Las líneas continuas corresponden a muestras reducidas en hidrógeno, las líneas punteadas corresponden a muestras calcinadas. Los tiempos se marcan arriba del patrón correspondiente. En todos los casos el promotor es Ba.</p>	
31	72
<p>Difractogramas de rayos-X de catalizadores Ni/SiO₂ en función del tiempo de maduración. Las líneas continuas corresponden a muestras reducidas en hidrógeno, las líneas punteadas corresponden a muestras calcinadas. Los tiempos se marcan arriba del patrón correspondiente. En todos los casos el promotor es Ca.</p>	
32	74
<p>Micrografías de SEM de a) ácido silícico puro; b) SiO₂-Ba; c) SiO₂-Ca y d) SiO₂. En todos los casos la maduración fué por 1 hora, excepto para el ácido silícico puro.</p>	
33	75
<p>Micrografías de SEM de a) SiO₂; b) SiO₂-Ba y c) SiO₂-Ca. En todos los casos la maduración fué por 6 horas.</p>	
34	76
<p>Micrografías de SEM de a) SiO₂; b) SiO₂-Ba y c) SiO₂-Ca. En todos los casos la maduración fué por 12 horas.</p>	
35	77
<p>Micrografías de SEM de a) Ni/SiO₂; b) Ni/SiO₂-Ba y c) Ni/SiO₂-Ca. En todos los casos la maduración fué por 1 hora.</p>	
36	78
<p>Micrografías de SEM de a) Ni/SiO₂; b) Ni/SiO₂-Ba y c) Ni/SiO₂-Ca. En todos los casos la maduración fué por 6 horas.</p>	
37	79
<p>Micrografías de SEM de a) Ni/SiO₂; b) Ni/SiO₂-Ba y c) Ni/SiO₂-Ca. En todos los casos la maduración fué por 12 horas.</p>	

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
45	Espectros de fotoelectrones de rayos-X para catalizadores de Ni/SiO ₂ con diferentes tiempos de maduración: a) 1 hora; b) 6 horas y c) 12 horas. En todos los casos el promotor es Ba. La línea discontinua corresponde al espectro experimental, y la línea continúa al ajuste teórico.	90
46	Espectros de fotoelectrones de rayos-X para catalizadores de Ni/SiO ₂ con diferentes tiempos de maduración: a) 1 hora; b) 6 horas y c) 12 horas. En todos los casos el promotor es Ca. La línea discontinua corresponde al espectro experimental, y la línea continúa al ajuste teórico.	91
47	Diagrama esquemático de las capas de Stern y Gouy (doble capa iónica). Se supone que la carga superficial de la partícula es positiva (Brinker y Scherer, 1990). ϕ_o , es el potencial de la superficie, ϕ_H , es el potencial de Helmholtz, y ϕ_z es el potencial z (su valor es de 0 en el punto isoeléctrico).	96
48	Relación entre área superficial y el máximo de absorción para los catalizadores de Ni/SiO ₂ .	100

LISTA DE TABLAS

<u>Tabla</u>		<u>Página</u>
I	Clasificación de sistemas coloidales.	11
II	Áreas superficiales de muestras calcinadas a 400 °C por 2 horas como función del promotor (maduradas por una noche).	52
III	Cantidad de hidrógeno desorbido como función de la maduración para los soportes de sílice calcinados a 400 °C por 2 horas.	63
IV	Cantidad de hidrógeno desorbido como función de la maduración para los soportes de sílice calcinados a 500 °C por 5 horas.	64
V.	Tamaño de partícula promedio para catalizadores de níquel calculados por TPD y TEM.	81
VI.	Velocidades de hidrogenación de benceno calculadas a 100 °C.	92

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES DE NÍQUEL-SÍLICE A TRAVÉS DE LA PRECIPITACIÓN DE SOLES DE SÍLICE

I. INTRODUCCION

En este capítulo introductorio, se presentan generalidades acerca de la catálisis y la importancia de su estudio, poniendo especial énfasis en la catálisis heterogénea. También, debido a que en este estudio se trabaja con catalizadores soportados, se hace referencia a las razones principales por las cuales es necesario soportar un catalizador, y los efectos que tiene el soporte en estos materiales. Se discute brevemente acerca de la conveniencia de introducir promotores en los catalizadores. También, se exponen las generalidades de las reacciones de hidrogenación, y la relevancia del uso de catalizadores de Ni/SiO₂, así como la conveniencia de procesar estos materiales por el método sol-gel. Se describen las técnicas analíticas, y su importancia en el esclarecimiento de la estructura del catalizador en su conjunto.

I.1. Catálisis y catalizadores.

El término catálisis agrupa el conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente in situ. Bajo tal condición, la catálisis es una rama de la cinética química (Fuentes M. y Díaz G., 1991)

La catálisis es esencialmente un fenómeno químico. La habilidad de una sustancia para actuar en un sistema específico depende de su naturaleza química.

Un catalizador es una sustancia que, sin estar permanentemente involucrada en la reacción, altera su mecanismo e incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio (Fuentes M y Díaz G., 1991).

Sólo en la presencia de catalizadores, la velocidad de muchas reacciones químicas es lo suficientemente alta de manera que sean económicamente redituables. En la industria química predomina ampliamente la utilización de catalizadores sólidos debido a que los catalizadores sólidos

pueden ser fácilmente separados de los productos de reacción.

I.2. Importancia de la catálisis

El proceso de la catálisis desempeña un papel muy importante en la sociedad actual. La mayoría de todos los productos químicos y combustibles han estado al menos en contacto con uno o más catalizadores. Además la catálisis empieza a jugar un papel cada vez mas importante en los aspectos ecológicos, sobre todo en sistemas de control de gases anticontaminantes (Fuentes M. y Díaz G., 1991).

I.3. Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea nos hace pensar inmediatamente, en la inmensa aplicación que tiene en la industria del petróleo y en las plantas petroquímicas. El objetivo de estos procesos catalíticos es el de modificar las fracciones del petróleo para la obtención de productos en cantidad y calidad de acuerdo con los requisitos del mercado. Brevemente, estos procesos se pueden clasificar de la siguiente forma: a) desintegración, b) reformación de gasolinas, c) hidrotratamientos, d) hidrogenación-deshidrogenación, e) oxidación, f) alquilación, y g) isomerización (Fuentes M. y Díaz G., 1991). Hasta los años setenta, la actividad de los laboratorios donde se trabajaba en catálisis heterogénea estaba principalmente dedicada al estudio de las reacciones de catálisis para el refinamiento del petróleo y las industrias petroquímicas. Sin embargo, la aplicación y el impacto de los catalizadores heterogéneos en otras áreas de la química está siendo cada día más notable (Guisnet, 1988).

Una reacción heterogénea empieza con la adsorción de los gases reactantes sobre la superficie del catalizador (Fig. 1), donde se rompen o se debilitan los enlaces intramoleculares. Enseguida, las especies adsorbidas reaccionan sobre la superficie, en varios pasos consecutivos. Finalmente, los productos se desorben desde la superficie a la fase gas, regenerando los sitios activos sobre la superficie para el siguiente ciclo catalítico. La función de la catálisis es de proveer una vía energéticamente favorable para la reacción deseada, en la cual las barreras de activación son menores comparadas con la energía de activación de la reacción en fase gas



Figura 1. Representación esquemática de una reacción catalítica muy conocida: la síntesis de amoníaco (NH_3) con catalizadores de hierro. El ciclo catalítico empieza con la adsorción disociativa de los reactivos sobre la superficie. Enseguida, los átomos de nitrógeno (círculos sombreados) y los de hidrógeno (círculos negros) se combinan en una serie de reacciones superficiales consecutivas para formar una molécula de amoníaco adsorbida. El último paso es la desorción del producto de la superficie a través del cual los sitios activos son liberados (Niemantsverdriet, 1995).

(Niemantsverdriet, 1995).

Los catalizadores pueden ser metales, óxidos, sulfuros, carburos, compuestos organometálicos, etcétera, siendo las principales propiedades de un catalizador: su actividad, selectividad y estabilidad (Fuentes S. y Díaz G., 1991).

I.4. Catalizadores soportados

El principal problema que se presenta en catálisis parece ser, el de proveer una superficie con una buena actividad y una selectividad óptima debido a que las reacciones ocurren en la superficie de los catalizadores sólidos (Geus, 1983). Estos sólidos, de composición compleja, pueden ser, sin embargo, descritos en tres formas elementales: la fase activa, el soporte y el promotor (Fuentes M y Díaz G, 1991).

I.4.1. Fase activa

La fase activa, como su nombre lo indica, es la fase directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Esta fase activa, puede estar o no, soportada.

I.4.2. Soporte

Como el proceso de la catálisis sucede en la superficie (Fig. 2), un catalizador debe de consistir de preferencia de partículas pequeñas con una gran fracción de sitios activos en la superficie. Esto se alcanza, en gran medida, al dispersar a las partículas en soportes porosos como lo son la sílice, la alúmina, la titania o el carbón.

Muchos materiales catalíticamente activos, no pueden ser procesados en pastillas o en partículas, con la termoestabilidad requerida de los poros. En particular, la resistencia contra el sinterizado de muchos sólidos activos catalíticamente, es muy débil. Para obtener catalizadores termoestables y mecánicamente resistentes se necesita usar soportes. Un soporte se puede diseñar y producir con la porosidad y fuerza mecánica deseada.

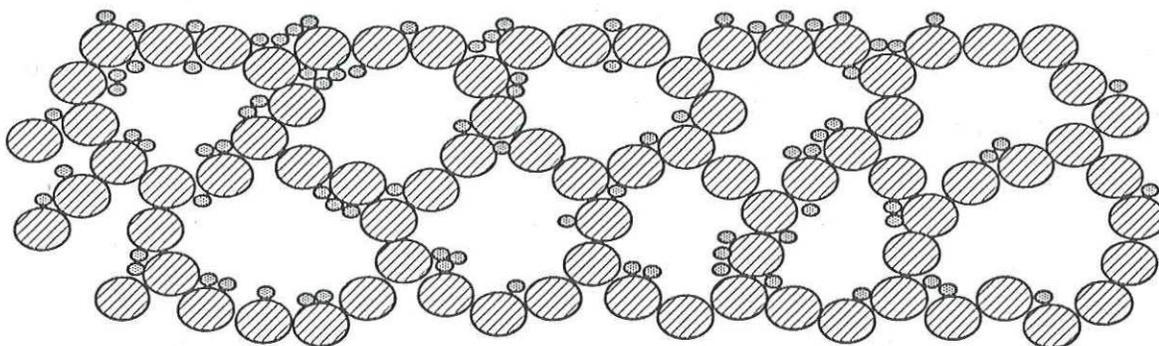


Figura 2. Diagrama que muestra la interacción de la fase activa con el soporte. En el recuadro se muestran las posibles formas de las partículas del catalizador (Niemantsverdriet, 1995).

Cuando el material activo es embebido dentro de un soporte, por lo regular se obtiene una buena termoestabilidad, además de que el material activo se distribuye adecuadamente sobre su superficie.

Si bien, la superficie del soporte mismo no es en principio activa y por lo tanto diluye al material activo, la estabilización de la superficie activa provoca que el área superficial termoestable por unidad de volumen sea mayor que la del material no soportado (Geus, 1983).

Los catalizadores de metales soportados consisten, típicamente, de cristalitos metálicos de varios tamaños distribuidos sobre una matriz porosa, que es el soporte (Fig. 2). La no uniformidad de estos materiales, por lo regular, impide la determinación de relaciones entre la estructura y el desempeño catalítico. Tales relaciones pueden realizarse de manera más correcta con estructuras metálicas simples. Estas estructuras metálicas simples reciben el nombre de catalizadores modelo (Somorjai, 1997). Se pueden usar como modelos los monocristales, usando los métodos de la física de superficies para determinar las características catalíticas de diferentes planos del cristal, y alternativamente se pueden preparar análogos moleculares anclados a los soportes con química organometálica aplicada a la superficie (Gates, 1984).

I.4.3. Promotor

El promotor es aquella sustancia, que incorporada en pequeñas proporciones a la fase activa o al soporte, permite mejorar la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. Se conocen dos tipos de promotores: los texturales, que contribuyen a darle mayor estabilidad a la fase activa, y los electrónicos, que aumentan la actividad. Los casos más conocidos como promotores son el potasio (electrónico) y la alúmina (textural) en el catalizador de hierro para la síntesis de amoníaco (Fuentes M. y Díaz G., 1991).

Se adicionan promotores químicos para optimizar la calidad de los catalizadores, en tanto que los promotores estructurales mejoran las propiedades mecánicas y estabilizan las partículas en contra del sinterizado (Niemantsverdriet, 1995).

En el caso de catalizadores de Ni/SiO₂, la adición de tierras alcalinas como promotores del catalizador puede contribuir a pasivar los sitios ácidos, a decrecer la interacción entre el níquel (II)

y la sílice, a retener el área superficial de los catalizadores, así como a prevenir la difusión atómica, la cual trae como consecuencia transformaciones de fase (Machida et al, 1987, y Kaniewska et al, 1988).

I.5. Hidrogenación catalítica

La hidrogenación catalítica se descubrió a finales del siglo pasado, y por varias décadas ha atraído el interés de un gran número de investigadores tanto académicos como de la industria. Esta reacción se usa como un medio para obtener una gran variedad de productos, los cuales de otra manera serían muy difíciles de obtener (Cervený, 1986).

A pesar de que la hidrogenación catalítica se ha estudiado exhaustivamente, ciertas características específicas de las reacciones de hidrogenación son muy importantes en los estudios cinéticos: a) la amplia diversidad de los sistemas catalíticos y de los intermediarios; b) la naturaleza de estas reacciones, que se llevan a cabo en varias etapas; c) la complejidad de las reacciones, que aún bajo condiciones estacionarias pueden dar lugar a mecanismos de reacción diferentes e independientes; d) la amplia variedad de formas de adsorción del hidrógeno; e) las elevadas velocidades de reacción, aún a temperaturas bajas; f) la sensibilidad de la cinética hacia cambios relativamente pequeños en las condiciones de reacción y g) la existencia de máximos en la velocidad de hidrogenación con la temperatura (Kiperman, 1986).

I.6. Catalizadores de Ni/SiO₂

Los catalizadores de níquel son ampliamente usados en la industria química en procesos de hidrogenación así como en alquilaciones reductivas (Rylander, 1985), en procesos de metanación (Vannice, 1976, Stuchly y Klusacek, 1993), hidrogenaciones selectivas (Bautista *et al*, 1991, Baumister *et al*, 1991) y en la reformación del metano (Ruckenstein y Hu, 1996, Kroll *et al*, 1996). Es bien conocido que la reducibilidad de las partículas de níquel depende del método de preparación (Pajonk y Teichner, 1983). Entre las técnicas de preparación que han encontrado más aceptación están, la impregnación húmeda incipiente (Richardson *et al*, 1979, Blackmond y Ko, 1985), precipitación homogénea (Kuijpers *et al*, 1985) y el intercambio iónico (Bonnevot *et al*,

1989, Clause *et al*, 1992). La actividad catalítica del níquel de las partículas de níquel, así como de la textura y morfología de las partículas de sílice (Sheets y Blyholder, 1981). Para aumentar la eficiencia se requiere de níquel altamente disperso en conjunto con un soporte de área superficial elevada. De esta manera se provee de una gran superficie de contacto entre el catalizador sólido y los reactantes. De manera usual, para alcanzar grandes productividades se depositan altas cantidades de níquel en estos catalizadores, resultando en importantes pérdidas de níquel, las cuales pueden contaminar a los productos convirtiéndose en una fuente potencial de daño a la salud. Una solución práctica al problema del níquel residual en los productos, es el diseño de catalizadores con bajas concentraciones del metal, el cual esté, a su vez, más firmemente adherido al soporte (Puxley *et al*, 1983, Baiker y Kijenski, 1985, Nitta *et al*, 1985 y Barrault *et al*, 1988).

I.7. Procesos sol-gel para la obtención de catalizadores de Ni/SiO₂

Los procesos sol-gel son un método químico muy efectivo para mejorar las propiedades de los catalizadores de sílice y de níquel, favoreciendo una buena distribución del níquel en la matriz del soporte (Schaper *et al*, 1983).

El concepto de preparación de catalizadores de Ni/SiO₂ por el método sol-gel ha sido aplicado desde los años ochenta (Ueno *et al*, 1983 y Tohji *et al*, 1984). Sin embargo, estos trabajos se refieren a procesos de hidrólisis y de condensación de alcóxidos de silicio, los cuales presentan algunas desventajas como lo son el alto costo de los precursores y la formación de carbono residual (Segal, 1989). Una ruta alternativa para la preparación de catalizadores de níquel por el proceso sol-gel puede ser el uso de soles de ácido silícico (Brinker y Scherer, 1990). Se conoce que el ácido silícico polimeriza en pequeñas partículas que se agregan para formar cadenas y estructuras en red (Rabinovich, 1988). Así, el uso de soles de ácido silícico es prometedor, para la síntesis de catalizadores de níquel-sílica, los cuales pueden resultar en diferentes estructuras de agregados de partículas porosas (Flory, 1974). Por otra parte, el método sol-gel se ha utilizado en procesos de obtención de soles, a partir de preformados mixtos o sencillos de Al₂O₃ (Ramsay y Booth, 1983), SiO₂ (Ramsay y Avery, 1986), TiO₂ (Ward y Ko, 1995), CeO₂ (Murrell y Tauster, 1991) y ZrO₂ (Monaco y Ko, 1997).

I.8. Perspectivas del trabajo

En este trabajo se presenta la síntesis y la caracterización de catalizadores de níquel soportados en sílica, promovidos por calcio y bario, preparados por el método de transición sol-gel en medio acuoso. Se busca que estos catalizadores tengan una óptima actividad en la reacción de hidrogenación del benceno, para la producción de ciclohexano.

En el capítulo II, se presenta una semblanza de las técnicas que se utilizaron para la caracterización de estos catalizadores, como lo son: área superficial por medio de la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}); espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) para ver la coordinación del metal, en este caso níquel; difracción de rayos X (XRD), para determinar la presencia de fases cristalográficas; microscopía electrónica de transmisión (TEM) de campo oscuro para tener una estadística de los tamaños de partícula de níquel; microscopía electrónica de barrido (SEM) para el estudio de las características superficiales de las muestras; y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) para determinar el estado de oxidación del níquel en las muestras de los catalizadores.

En el capítulo III se presenta la preparación de los catalizadores objeto de estudio, así como la preparación de los soportes de sílica

Los resultados obtenidos en la caracterización y evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores son el tema del capítulo IV.

En el capítulo V se hace la discusión de los resultados obtenidos en este trabajo es presentada.

Finalmente en el capítulo VI se presentan las conclusiones de este trabajo.

El objetivo de este trabajo es el de contribuir a entender los efectos de las variables de preparación sobre las propiedades texturales y morfológicas de los catalizadores de níquel-sílice. Se analizan los efectos de la gelación (maduración), el efecto del agente precipitante y el efecto de los aditivos Ca y Ba sobre las propiedades catalíticas, texturales y estructurales de las muestras.

II. CONCEPTOS BÁSICOS

En este capítulo se presentan, de manera detallada, los conceptos básicos involucrados en el proceso sol-gel para la preparación de los soportes y de los catalizadores, definiendo el concepto de coloide, y delineando el proceso sol-gel. Además, se presenta el mecanismo general de obtención de los soportes de sílice, tanto por el uso de alcóxidos metálicos, como por el proceso a través de silicatos acuosos. Por otra parte, se presentan los aspectos básicos de las técnicas analíticas involucradas en este trabajo para la caracterización de los soportes de sílice y los catalizadores de Ni/SiO₂.

II.1. Coloides

Un coloide es una suspensión, en la cual la fase dispersa es tan pequeña (~1-1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones entre partículas son dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como las fuerzas de van der Waals y las cargas superficiales. La inercia de la fase dispersa es lo suficientemente pequeña que muestra movimiento Browniano, el cual es un movimiento al azar manejado por el momento impartido por las colisiones de las partículas del medio dispersante. Una suspensión es una mezcla en la cual, las partículas de un líquido o de un sólido están suspendidas en un gas o en un líquido. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un aerosol es una suspensión coloidal de partículas en un gas. Una emulsión es una suspensión de gotas de un líquido dispersas en otro líquido. Un gel es un sistema coloidal que consiste de un sólido y un líquido con una estructura fuertemente entrecruzada de moléculas unidas a través del medio de dispersión. Una clasificación general de los sistemas coloidales se presenta en la Tabla 1.

II.1.1. Delineado general del proceso sol-gel

El término sol-gel comprende varios tipos de procesos en diferentes áreas de la química y del desarrollo de materiales (Segal 1989, y van der Grigt *et al*, 1991). El término gel se ha usado ampliamente (Flory 1974) para abarcar un rango muy grande de sustancias tales como mesofases laminares, óxidos inorgánicos, arcillas, fosfolípidos, proteínas desordenadas y estructuras

tridimensionales o polímeros entrecruzados. En el proceso sol-gel, los precursores (compuestos de iniciación) para la preparación de un coloide consisten de un elemento metálico o de un semimetal rodeado por varios ligandos. Por ejemplo, los precursores para óxido de aluminio (Al_2O_3) pueden ser compuestos inorgánicos tales como el nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, u orgánicos como el tri n-butóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, el cual es un alcóxido metálico.

Tabla I. Clasificación de sistemas coloidales

Sistema	Fase dispersa	Medio de dispersión
Dispersión (sol)	Líquido	Líquido
Emulsión	Líquido	Líquido
Emulsión sólida	Líquido	Sólido
Espuma	Gas	Líquido
Neblina	Líquido	Gas
Humo	Sólido	Gas
Aleación	Sólido	Sólido

II.1.2. Alcóxidos metálicos

Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos organometálicos, los cuales tienen un ligando orgánico asociado a un átomo semimetálico. El ejemplo más profundamente estudiado ha sido el tetraetóxido de silicio (o tetraetoxisilano, o tetraetil ortosilicato, TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ para la preparación de SiO_2 . Se define a los compuestos organometálicos como los compuestos que tienen enlaces directos metal-carbón, las uniones semimetal-oxígeno-carbón se consideran como alcóxidos metálicos.

Los alcóxidos metálicos son precursores muy populares ya que reaccionan fácilmente con

el agua. La reacción es llamada hidrólisis, debido a que un ión hidroxilo se une a un átomo metálico, tal y como se muestra en la siguiente ecuación:



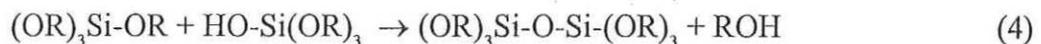
Aquí R puede representar, generalmente, un grupo alquilo o un grupo alcoxi, por lo que ROH puede ser agua o alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua o de catalizador, la hidrólisis se puede llevar a cabo completamente (es decir todo los grupos OR son reemplazados por OH),



o parcialmente (cuando el metal es parcialmente hidrolizado, y la ecuación 2 queda como $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$). Dos moléculas, parcialmente hidrolizadas, se pueden unir en una reacción de condensación, tal como



o



produciendo en una primera instancia dímeros de sílica, que debido a reacciones posteriores de condensación, producen oligómeros o polímeros de sílica. Por definición, el proceso de condensación libera una molécula pequeña, tal como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar, construyendo una gran molécula que contiene silicio por el proceso de polimerización.

Un polímero es una molécula extremadamente larga (llamada macromolécula) formada por cientos o miles de unidades llamadas monómeros que son capaces de formar al menos dos enlaces.

Un oligómero es una molécula de tamaño intermedio, más larga que el monómero pero más pequeña que el polímero. El número de enlaces que un monómero puede formar es llamado su funcionalidad, f (Fig 3); los óxidos característicos son de funcionalidad 2 ($f = 2$), trifuncionales ($f = 3$) o tetrafuncionales ($f = 4$) (Bovey y Winslow, 1979). Considerando a un átomo metálico, M , con cuatro ligandos $MR_2(OH)_2$, donde los grupos R no son reactivos y los otros dos grupos hidroxilo sí son reactivos (lábil), se pueden polimerizar tales compuestos solamente en cadenas lineares o anillos. Si se encuentran unidades polifuncionales, $f > 2$, las cadenas pueden entrecruzarse para formar estructuras tridimensionales (Fig. 4). De hecho, la polimerización de los alcóxidos es compleja y puede dar polímeros ramificados (Brinker and Scherer, 1990).

Si un monómero puede formar más de dos enlaces, en principio, no hay límite en el tamaño de la molécula que puede formar. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas, de manera tal, que se extiende a través de toda la solución, la sustancia se dice que es un gel. El punto de gelación es el tiempo (o grado de la reacción) al cual se forma el último enlace para formar una molécula gigante. Así, un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo encerrando una fase líquida continua. La continuidad de la estructura sólida da elasticidad al gel. Los geles también se pueden formar por partículas de soles, cuando las fuerzas atractivas actúan de tal forma que las partículas permanecen unidas formando una red. Por otra parte, Henisch (Henisch, 1970) define a un gel como un sistema, rico en líquido, de dos componentes de naturaleza semisólida.

II.1.2. Silicatos acuosos

El silicio es el metal más abundante en la corteza terrestre, y hay evidencia de que la hidrólisis de los silicatos y su posterior condensación para formar geles de polisilicatos y partículas se realiza en muchos sistemas naturales. A través de pasos repetidos de hidrólisis y condensación de sílica acuosa en forma de especies de polisilicatos acuosos, bajo condiciones químicas apropiadas, se obtienen partículas esféricas de SiO_2 anhidro (Iler, 1989).

El descubrimiento de la tendencia excepcional de los compuestos organosilícicos para formar polímeros de siloxano que contienen grupos laterales orgánicos causaron una explosión en el estudio de estos sistemas en las postrimerías de los años 30, lo que estableció las bases químicas y

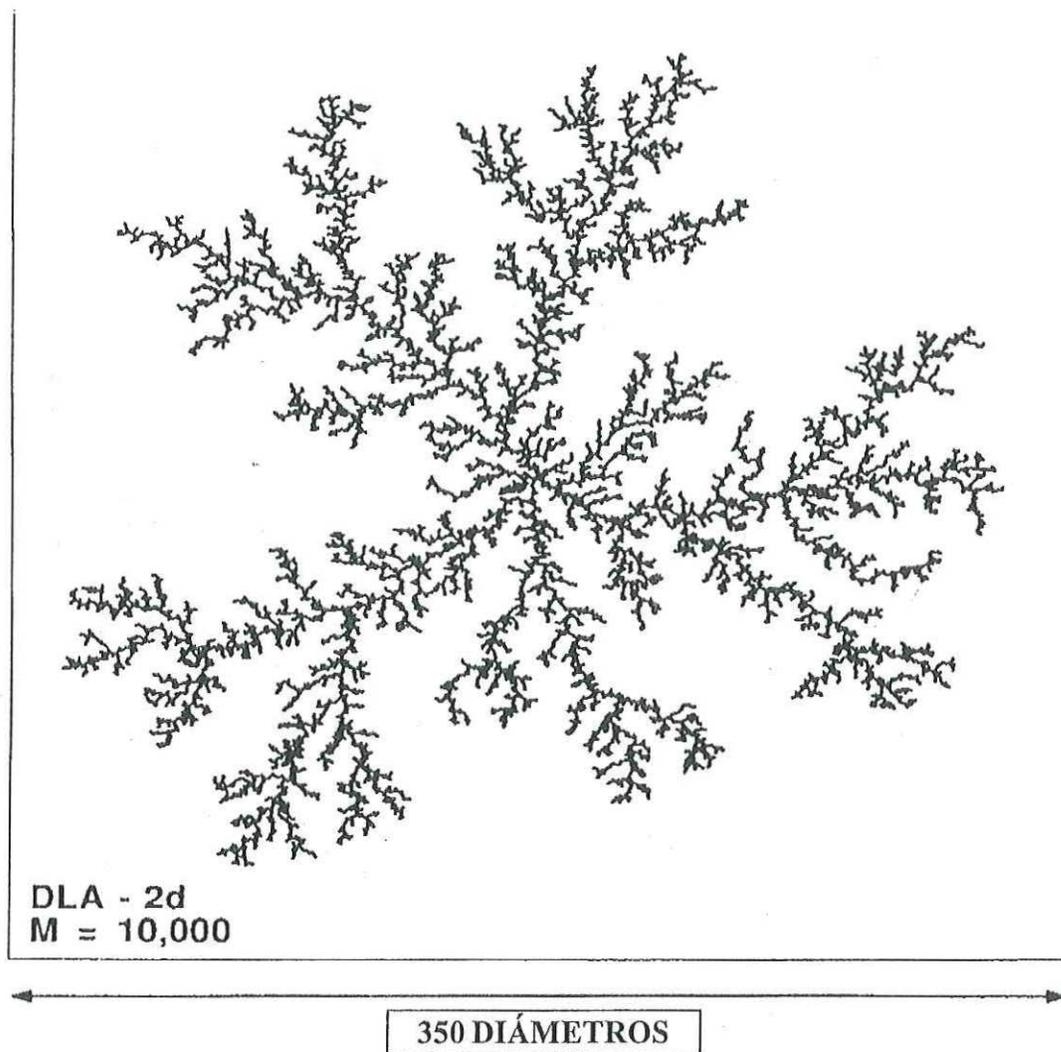


Figura 3. Simulación por computadora hecha por Meakin (Meakin P., 1988) de una agregación bi-dimensional de un polímero ramificado con una funcionalidad del monómero mayor de 2 ($f > 2$).

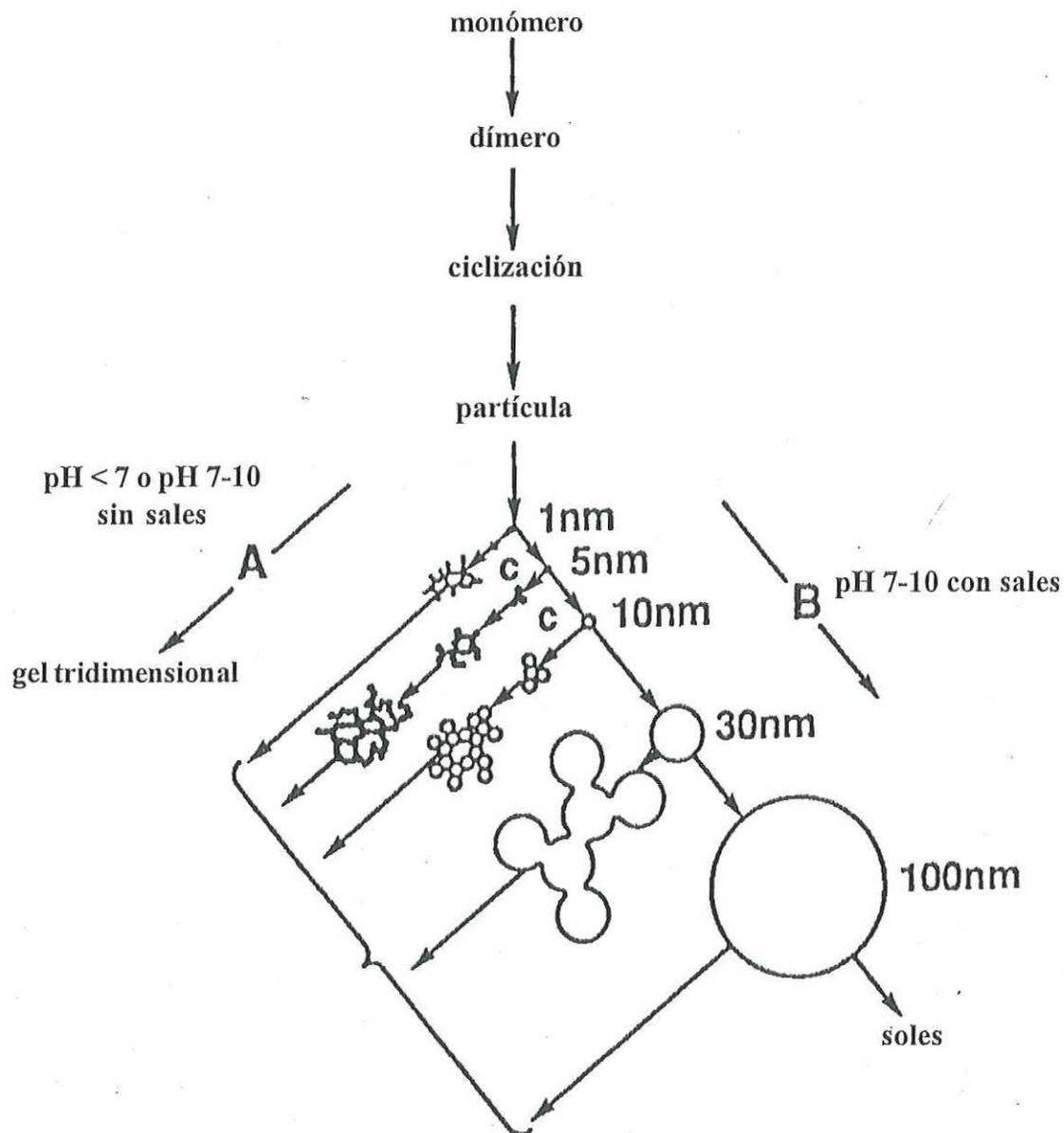
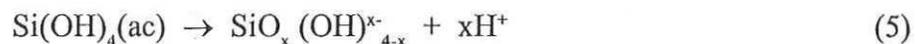


Figura 4. Comportamiento de la polimerización de sílica acuosa. En solución básica (B) las partículas crecen en tamaño con decremento en número; en soluciones ácidas o en la presencia de sales (A) las partículas se agregan en estructuras de geles tridimensionales. (Iler, 1979).

físicas para el entendimiento de los procesos de hidrólisis y condensación.

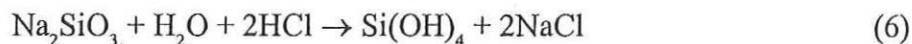
El estado de oxidación mas importante en la química del silicio es el de 4+ ($z = 4$) (Baes y Mesmer, 1979), y el número de coordinación del silicio, N , es también, por lo regular, de 4. Comparado con los metales de transición, el silicio es generalmente mas electronegativo, la carga parcial positiva sobre silicio $\delta(\text{Si})$ en $\text{Si}(\text{OEt})_4$ es de +0.32, mientras que es mayor para titanio y circonio, $\delta(\text{Ti}) = +0.63$ y $\delta(\text{Zr}) = +0.65$ en $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ y $\text{Zr}(\text{OEt})_4$, respectivamente (Livage *et al*, 1989). La carga parcial reducida del silicio lo hace menos susceptible al ataque nucleofílico. Estos factores hacen que la cinética de la hidrólisis y de la condensación sean considerablemente más lentas que las observadas para los metales de transición (Brinker y Scherer, 1990).

Abajo de pH 7, el silicio se hidroliza aún en ácido diluido (Baes y Mesmer, 1989), tal como se espera de su pequeño radio iónico (0.42 Å), y la especie predominante es $\text{Si}(\text{OH})_4$ en la solución mononuclear. Arriba de pH 7, una hidrólisis posterior produce especies aniónicas:

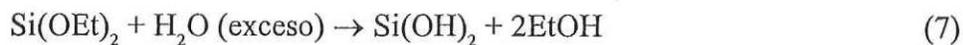


donde $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ (cuando $x = 1$ en la ecuación (5)) es la especie mononuclear predominante a pH cercanos a 7. Debido a que el grupo $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ es un ácido muy débil, la especie $\text{SiO}(\text{OH})_2^{2-}$ es observada únicamente a pH alrededor de 12.

El ácido silícico se puede sintetizar a través de la acidificación de un silicato soluble:



o hidrolizando el ester:



Las soluciones de ácido silícico crecen lentamente y finalmente gelifican, de manera similar a la polimerización de geles orgánicos. Previo a 1979, muchos investigadores creían que el ácido

silícico polimerizaba en cadenas de siloxano que se ramificaban y entrecruzaban de manera similar a los polímeros orgánicos. Sin embargo, Iler (Iler, 1979) estableció que no hay relación o analogía entre el ácido silícico polimerizado en sistemas acuosos y las condensaciones de los polímeros orgánicos, sino que, el ácido silícico polimeriza en partículas discretas que posteriormente se agregan en cadenas y estructuras. Estas partículas fueron reconocidas inicialmente por Carmen (Carmen, 1974). De acuerdo a Iler, la polimerización ocurre en tres etapas:

1. Polimerización de monómeros para formar partículas.
2. Crecimiento de partículas.
3. Entrecruzamiento de las partículas en cadenas, que se reticulan y extienden a través de todo el medio líquido, pasando al estado gel.

La condensación toma lugar de tal manera que maximiza el número de enlaces Si-O-Si, y minimiza el número de hidroxilos terminales. Así, se forman anillos en cuanto se adicionan moléculas de monómero, creando partículas tridimensionales (Fig. 4). Estas partículas se condensan al estado más compacto dejando grupos OH superficiales. De acuerdo a Iler las estructuras tridimensionales sirven como núcleos. El crecimiento posterior ocurre por un mecanismo de maduración de Ostwald, donde las partículas grandes crecen en tamaño y decrecen en número, en tanto que las pequeñas partículas se disuelven y reprecipitan, en núcleos más grandes y menos solubles. El crecimiento se detiene cuando las diferencias en solubilidad entre las partículas más pequeñas y las más grandes es de sólo unas ppm (partes por millón) (Fig. 5).

Iler divide los procesos de polimerización en tres dominios de pH: $\text{pH} < 2$, $\text{pH} 2-7$, y $\text{pH} > 7$. El pH de 2 parece ser una frontera debido a que el punto de carga cero, (donde la carga en la superficie es de cero), y el punto isoeléctrico (donde la movilidad de las partículas es cero), están ambos en un pH situado entre 1 y 3. El pH de 7 parece ser otra frontera debido a que, tanto la solubilidad de la sílice, como las velocidades de disolución, son máximas a pH de 7 o arriba de este valor. También, debido a que las partículas de sílice están apreciablemente ionizadas a pH por arriba de 7, el crecimiento de las partículas ocurre sin agregación o gelación (Fig 4).

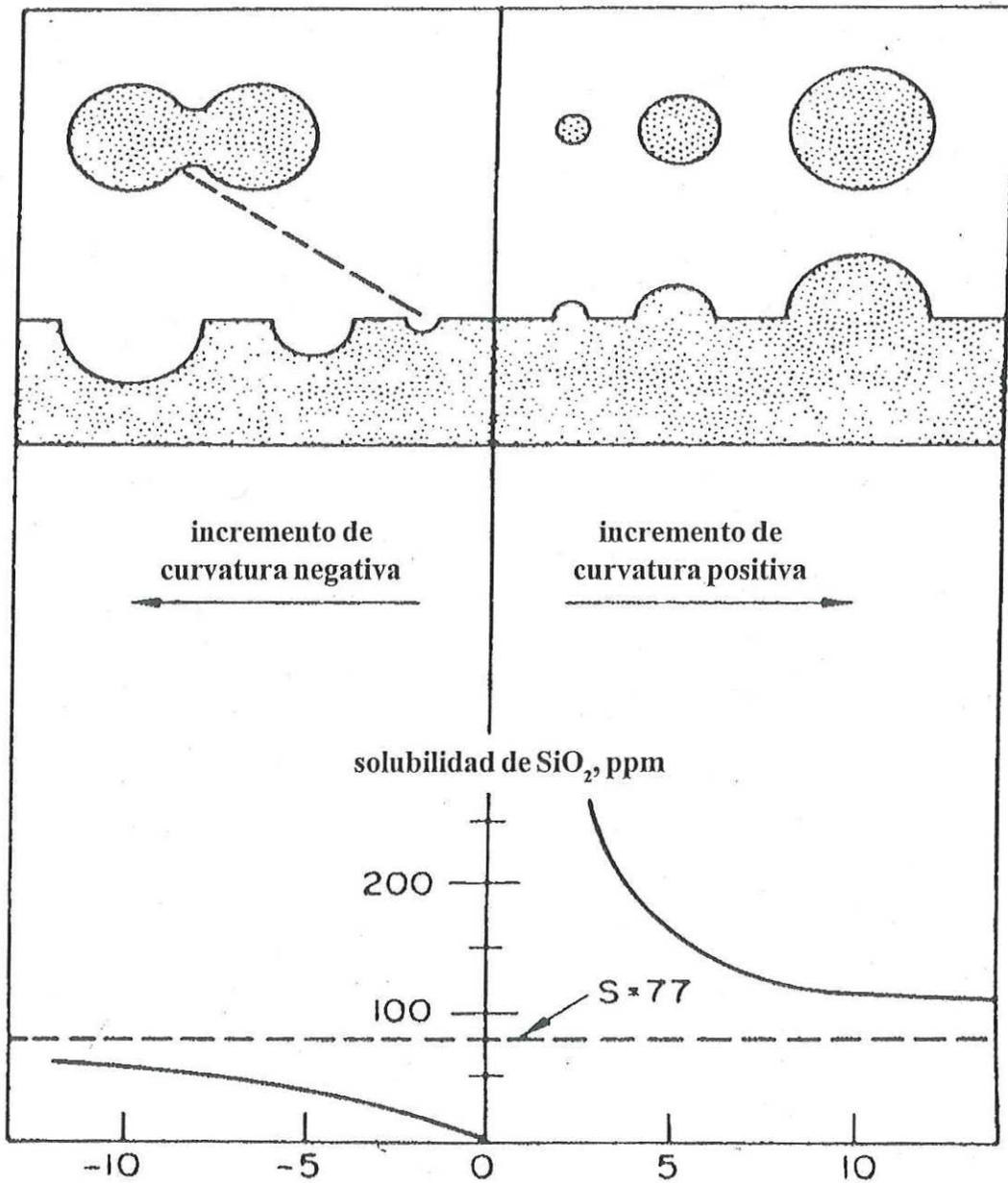
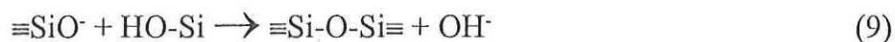
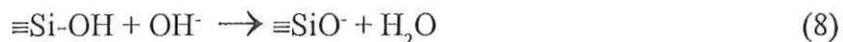


Figura 5. Variación de la solubilidad de la sílica con los radios de curvatura de la superficie. (Iler, 1979).

II.1.4. Polimerización arriba de pH 7.

Arriba de pH 7, la polimerización ocurre por un mecanismo nucleofílico, tal y como se detalla en las ecuaciones (8) y (9)



Sin embargo, las especies están ionizadas de la misma manera y por lo tanto son mutuamente repulsivas, ocurriendo el crecimiento, principalmente por la adición de monómeros a partículas más condensadas en lugar de agregación de partículas. En pocos minutos, arriba de pH 7, se forman partículas de 1 a 2 nm de diámetro. A pH cercanos a 12, donde muchos de los grupos silanol están deprotonados, el crecimiento de bloques primarios está compuesto, principalmente, de trímeros y tetrámeros cíclicos. A este rango de pH, los trímeros son estables debido a la configuración cíclica planar (simetría D_{3h}), la cual permite la separación más grande de la carga entre los sitios deprotonados (Glasser y Lachowski, 1980).

Debido a la gran solubilidad de la sílice, y la gran dependencia de la solubilidad con el tamaño a pH arriba de 7, el crecimiento de las partículas primarias continúa por el mecanismo de maduración de Ostwald. Las partículas crecen rápidamente a un tamaño que depende, principalmente, de la temperatura. Temperaturas más altas producen partículas más grandes debidas a la solubilidad de la sílice. Debido a que el crecimiento de las partículas ocurre por la disolución de partículas más pequeñas y por el depósito de sílice soluble en grandes partículas, la velocidad de crecimiento depende de la distribución del tamaño. En la ausencia de sales, no ocurre encadenamiento o agregación debido a que las partículas son mutuamente repulsivas. Se pueden preparar y concentrar soles estables de tamaño de partícula grande para uso industrial. La adición de sales reduce el grosor de la doble capa a un pH determinado, reduciendo

dramáticamente los tiempos de maduración (Fig 4).

II.2. Técnicas analíticas

El orden microscópico local juega un papel muy importante en las propiedades estructurales de sistemas complejos tales como: la quimisorción de moléculas sobre superficies sólidas, las propiedades electrónicas de los materiales amorfos y la actividad de los catalizadores. Por este motivo, es importante la determinación de la estructura de los catalizadores, ya que esto lleva a un mejor entendimiento de la relación que existe entre la estructura y la actividad catalítica, y por lo tanto, nos da una comprensión cuantitativa de las propiedades de estos sistemas.

Las propiedades catalíticas de una superficie se determinan por su composición y estructura a la escala atómica. Por lo tanto, no es suficiente el conocer que una superficie consiste de un metal y de un promotor, por decir hierro y potasio, sino que es esencial el conocer la estructura exacta de la superficie de hierro, incluyendo defectos, terrazas, etc (Niemantsverdriet, 1995). El principal propósito del estudio de los sistemas de catalizadores heterogéneos utilizando la ciencia de superficies es el de entender cómo trabajan a escala atómica. El objetivo fundamental, es el de identificar los sitios activos donde se dan lugar los rompimientos de enlaces y los rearrreglos atómicos para detectar los intermediarios que se forman. Los estudios conducen a determinar cómo la estructura atómica de la superficie y la composición de la superficie determinan la actividad y selectividad de los catalizadores (Somorjai, 1994).

Una de las dificultades encontradas en catálisis heterogénea, es que las superficies de los catalizadores sólidos son extremadamente complicadas. El número de los llamados sitios activos puede ser muy pequeño en comparación con la superficie total y, consecuentemente, su estructura es casi desconocida a nivel atómico. Tal complejidad ha sido probablemente la causa del desarrollo de técnicas analíticas para la caracterización de estos materiales, y uno puede esperar que el desenvolvimiento de esta área pueda favorecer el entendimiento de la catálisis heterogénea, de la misma manera que la química organometálica ha contribuido a un mejor entendimiento de la catálisis homogénea. En este sentido, el papel de la catálisis heterogénea en la química, se hace más importante, ya que al mismo tiempo que se puede sintetizar un compuesto de gran valor comercial, nos permite el estudio de los mecanismos de reacción para la obtención de los compuestos y de un

mejor diseño del proceso.

II. 2.1. Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller

La isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (Brunauer, *et al*, 1938), nos da información acerca del área superficial de los catalizadores, la cual a su vez se relaciona con el volumen de poro, el tamaño de partícula de los sólidos porosos, así como con la actividad de los catalizadores.

Cuando un gas o un vapor entran en contacto con una superficie sólida limpia, parte del mismo se une a la superficie en forma de una capa adsorbida. Al sólido, generalmente, se le llama el adsorbente, y al gas o vapor, el adsorbato. También, puede ocurrir que tenga una adsorción uniforme en el seno del sólido y como no siempre se puede distinguir experimentalmente entre la adsorción y la absorción, se utiliza en muchos casos el nombre genérico de sorción, para describir de manera general la toma de gases por sólidos (Somorjai, 1975 y Shaw, 1977)

Cualquier sólido es capaz de adsorber una cierta cantidad de gas. La magnitud de adsorción en el equilibrio depende de la temperatura, la presión del gas y del área eficaz de la superficie del sólido. Los mejores adsorbentes son, por consiguiente, sólidos muy porosos, tales como carbón, gel de sílice y polvos muy finos.

La relación que existe, a una temperatura dada, entre la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio y la presión del mismo es lo que se conoce como isoterma de adsorción (Gregg y Sing, 1969)

Las fuerzas que intervienen en la adsorción de gases y vapores en los sólidos son de dos tipos, del tipo de van der Waals (parecidas a las implicadas en la licuefacción), o específicas, y mucho más fuertes, tales como las que se forman en los enlaces químicos. Las primeras son las responsables de la adsorción física, y las segundas de la adsorción química (Shaw, 1977).

En la fisisorción, las fuerzas no involucran transferencia de cargas del sustrato al átomo adsorbido (adátomo) o viceversa. Las fuerzas atractivas están dadas por el momento dipolar instantáneo entre el adátomo y los átomos de la superficie más cercanos.

Las energías de amarre características para las moléculas fisisorbidas son de alrededor de 0.25 eV, y los tiempos de residencia de la molécula o átomo adsorbido son del orden de 10^{-12} segundos.

En muchos casos, ocurre un intercambio de electrones entre la especie adsorbida y la superficie, con el cual se crea un enlace más fuerte entre la superficie y la molécula y se dice que está quimisorbida.

La ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (Brunauer *et al*, 1938), conocida también como ecuación BET, es una generalización de la ecuación de Langmuir para un proceso de fisisorción en multicapas (en la isoterma de Langmuir se considera que la sustancia adsorbida forma una sola monocapa). Para la deducción de la isoterma de Langmuir se hacen las siguientes consideraciones: a) la superficie del adsorbato es homogénea energéticamente; b) no hay interacción entre las moléculas adsorbidas; c) la adsorción termina cuando se forma la monocapa; d) las moléculas no se desplazan por la superficie del adsorbente; y e) a determinadas condiciones de presión y temperatura, se establece el equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en la fase gaseosa o líquida.

En la derivación de la ecuación BET se muestra cómo se puede extender la ecuación de Langmuir para una adsorción en multicapas, y al igual que para la derivación de la ecuación de Langmuir, se considera que el sistema está en equilibrio (Adamson, 1990 y Brunauer, *et al*, 1938).

La hipótesis fundamental de esta teoría es que ocurre la formación de multicapas desde el inicio de la adsorción, antes de que se forme una monocapa. Esto se puede visualizar en la Fig 6. La otra hipótesis que se tiene en cuenta para formular la ecuación BET es que las interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato son tan pequeñas que pueden ser despreciadas.

La ecuación general de la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller se puede expresar como:

$$V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) [1 + (C-1) (P/P_0)]} \quad (10)$$

donde V es el volumen total absorbido, V_m es el volumen de gas adsorbido cuando una monocapa de adsorbente se cubre con una capa unimolecular completa, P₀ es la presión de vapor de saturación del gas que se adsorbe, P es la presión de la fase fluida, y C es una constante que involucra al calor de adsorción de la primera capa con el calor liberado al formarse una segunda y subsecuentes capas.

Para propósitos de prueba, la ecuación BET se puede expresar de una manera lineal de la

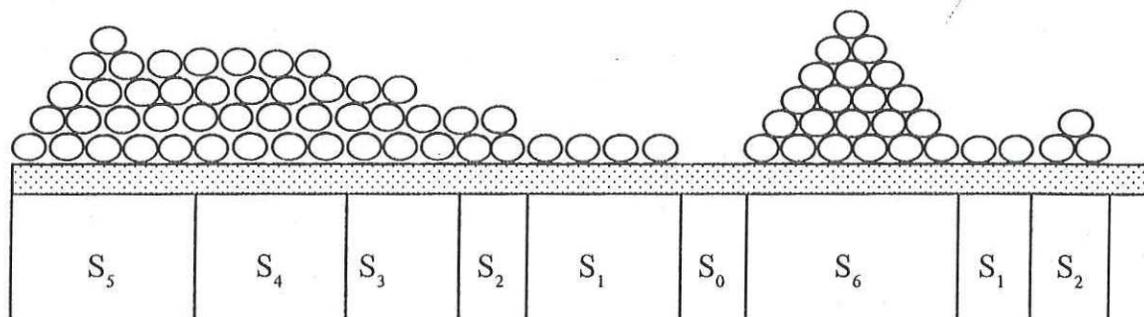


Figura 6. Diagrama esquemático que muestra el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) de la adsorción en multicapas.

de adsorción de la primera capa con el calor liberado al formarse una segunda y subsecuentes capas.

Para propósitos de prueba, la ecuación BET se puede expresar de una manera lineal de la siguiente forma:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{VmC} + \frac{C-1}{VmC} * \frac{P}{P_0} \quad (11)$$

La ecuación (11) es una forma muy conveniente de la ecuación BET debido a que una gráfica de $P/V(P_0-P)$ versus P/P_0 da una línea recta, siendo la intercepción al origen (cuando P/P_0 tiende a 0) $1/VmC$, y la pendiente de la recta $(C-1/VmC)$. Así, se pueden evaluar de la pendiente de la recta y del punto de intercepción, dos constantes, Vm y C . La primera viene siendo el volumen de gas requerido para formar una capa monomolecular adsorbida completa, y la segunda es aproximadamente igual a:

$$e^{(E_1-E_L/RT)} \quad (12)$$

donde E_1 , es la energía de activación en el proceso de adsorción, para la capa con superficie S_1 , E_L es la energía de activación en el proceso de adsorción para la formación de una monocapa completa con superficie S_L , R , es la constante de los gases y T es la temperatura en grados Kelvin.

Una evidencia muy valiosa para la validez de la ecuación BET esta dado por las entropías de adsorción, calculadas en el transcurso de la isoterma de adsorción, las cuales son muy cercanas a los valores reportados por otros métodos (Gregg y Sing, 1967).

La ecuación BET ha llenado un espacio muy importante en la interpretación de las isotermas de adsorción, y desde su aparición en 1938 ha sido un método general en la obtención de las áreas superficiales, usando nitrógeno gaseoso como adsorbato a la temperatura de nitrógeno líquido (a 77 K). Por otra parte, la región de ajuste de la recta no es muy grande, y de manera característica se sitúa en un intervalo de P/P_0 entre 0.05 y 0.3.

El área efectiva ocupada por cada molécula adsorbida de nitrógeno a la capacidad de la

monocapa se puede calcular de la densidad del nitrógeno líquido (0.81 g cm^{-3}) sobre la base de un modelo de esferas empaçadas. El valor que se obtiene, de esta manera, es de un tamaño aproximado de $16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. Si se toma este valor, se obtienen áreas, usando la ecuación BET para sólidos no porosos, que están generalmente, de acuerdo con las áreas superficiales correspondientes determinadas por otras técnicas, tales como el método del porosímetro de mercurio, la microscopía óptica, la microscopía electrónica, y la difracción de rayos-X (Adamson, 1990).

La medición de adsorción de vapores por sólidos dispersos puede dar una información valiosa de su área superficial y de la estructura del poro. Con un cierto número de limitaciones, es posible de los datos de adsorción determinar el área superficial específica; y en el caso de sólidos porosos, hacer alguna estimación del tamaño de poro.

La más directa y satisfactoria confirmación del área superficial, determinado por la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller esta dado por la comparación con el área geométrica. Desafortunadamente, tales comparaciones son raramente realizadas debido a la dificultad involucrada en la preparación de superficies suaves y uniformes y el uso de un aparato muy sensible para medir pequeñas tomas de gases.

Se puede decir que los valores medidos por el método BET, utilizando nitrógeno como adsorbato a -195 C , concuerdan con los valores estimados por tamaño de partícula en un rango de error de aproximadamente el 20 % (Gregg y Sing, 1967), en algunos casos menor a este valor.

En los casos en los cuales hay mucha divergencia de estos valores, se le puede atribuir a factores tales como, rugosidad de la superficie o un valor incorrecto del factor de forma (Gregg y Sing, 1967).

II.2.2. Desorción térmica programada (TPD).

De una manera general se puede describir al fenómeno de desorción térmica programada de la siguiente manera. Un gas se adsorbe sobre una superficie a una temperatura dada (generalmente temperatura ambiente). Después de que la fracción adsorbida reversiblemente es desalojada por un flujo de gas inerte, la muestra se calienta por incremento de la temperatura (T) contra el tiempo (t) usualmente siguiendo un programa lineal [velocidad de calentamiento ($\beta = dT/dt$)] (Seebauer *et al*, 1988). Debido a que la temperatura se incrementa de manera programada con respecto al tiempo, la técnica se conoce como desorción térmica programada (TPD) (Benard 1986). Durante el calentamiento se monitorea continuamente la evolución de las especies en la fase gas. El espectro de TPD está dado por la concentración del gas desorbido contra la temperatura, y se determina por los cambios de velocidad de desorción con respecto a la temperatura (Fierro, 1988).

La técnica de TPD se ha usado mucho en los estudios de desorción. En principio, permite la detección de la posible existencia de varios estados adsorbidos, que difieren en la manera de su enlace con el sustrato. Para cada estado adsorbido, se puede determinar la energía de activación y su población, obteniéndose información concerniente al mecanismo del proceso de desorción. Los primeros en trabajar en esta área fueron Redhead (Redhead, 1962) y Ehrlich (Erlich, 1963). Originalmente, la técnica de TPD se aplicó a catalizadores en forma de óxidos como una manera de proveer información acerca de las energías de amarre y sitios de reacción (Cvetanovic y Amenomiya, 1967), y posteriormente, se aplicó en catalizadores soportados (Malet, 1990 y Zagli *et al*, 1979). La superficie de un metal soportado es heterogénea e incluye un gran número de sitios activos que muestran actividades catalíticas y adsortivas diferentes (Arai *et al*, 1995). La desorción térmica programada es una técnica muy útil para investigar estas heterogeneidades de la superficie (King, 1975, Falconer y Schwarz, 1983, Tjandra y Zaera, 1993 y Baraldi *et al*, 1996). Después de una calibración apropiada, la técnica de TPD se puede convertir en una herramienta muy útil para determinar el recubrimiento en superficies y para evaluar las energías de activación (Jong y Niemantsverdriet, 1990).

Las superficies heterogéneas se pueden visualizar como una colección de diferentes grupos de sitios de desorción con energías de activación iguales para cada grupo (Boudart y Djega-

Mariadassou, 1984). Los tamaños de estos grupos, si se determinan, pueden dar la distribución de las energías de activación de desorción y puede ser una buena medida de la heterogeneidad de la superficie (Arai et al, 1995). Se han aplicado algunas herramientas para determinar la cinética de desorción de estos grupos, sobre todo en catalizadores de níquel soportados en sílica (Arai *et al*, 1995). El espectro global de TPD se puede calcular por la combinación lineal de las contribuciones de cada grupo involucrado y de su tamaño. Así, se puede obtener la distribución de las energías de activación por ajuste del espectro de TPD calculado al experimental. Aunque existe una extensa descripción teórica para la interpretación de los espectros de TPD, la mayoría de los estudios recientes se han limitado al análisis cualitativo de los datos. A pesar de que este punto de vista a dado una información muy útil respecto al tipo de metal usado, a los procedimientos de preparación, al tipo de soporte, y a la dispersión del metal, por lo regular, se pierde la información de la cinética concerniente a la dependencia del recubrimiento de las energías de amarre. Contrariamente a lo esperado a que, el aparato experimental usado para desarrollar los espectros de TPD se puede emplear fácilmente para estudiar la cinética de adsorción de gases, estos trabajos son muy escasos, lo cual hace que la técnica de TPD no esté completamente explotada (Lee y Schwarz, 1981). A pesar de que los efectos del soporte sobre las propiedades de adsorción fueron reportadas en la década del 60 (O'Neil y Yates, 1961), sólo hubo unos pocos estudios a finales de la década de los años 70 (Vannice y Garten, 1979) y principios de los años 80 (Bartholomew *et al*, 1980). Estudios recientes dan evidencia de que las interacciones metal-soporte influyen marcadamente en las propiedades del níquel en la adsorción de H_2 y de CO (Weatherbee y Bartholomew, 1983). Por ejemplo, los estudios de Bartholomew (Bartholomew *et al*, 1980) y Smith (Smith *et al*, 1981) dan evidencia de que la desorción estequiométrica de CO está grandemente modificada por una fuerte interacción metal soporte en catalizadores de Ni/SiO₂ muy bien dispersados y en catalizadores de Ni/Al₂O₃ y Ni/TiO₂ moderadamente dispersados. Más aún, se suprime la adsorción de H_2 a cargas bajas y moderadas de níquel en catalizadores de Ni/Al₂O₃ y Ni/TiO₂, respectivamente (Bartholomew *et al*, 1980). Además, es diferente la estequiometría de la adsorción de O₂ en el sistema Ni/TiO₂ comparados con Ni/Al₂O₃ y Ni/SiO₂ (Smith *et al*, 1981). Finalmente, en los estudios de TPD de Zagli (Zagli *et al*, 1979) y Falconer (Falconer y Zagli, 1980) la cinética de desorción de CO y CO₂

difiere mucho para los sistemas Ni/Al₂O₃ y Ni/SiO₂. A pesar de que hay numerosos estudios de TPD para la desorción de H₂ en cristales sencillos (Toyoshima y Somorjai, 1979), existen relativamente pocos estudios publicados de la desorción de H₂ en sistemas soportados, y muchos de estos están enfocados al sistema Ni/SiO₂. (Lee y Schwarz, 1982, Popora *et al*, 1969 y Konvalinka *et al*, 1981).

Para realizar el experimento de TPD, se tienen básicamente dos sistemas, el de vacío, y el de flujo. Debido a que en el laboratorio se cuenta con uno de flujo, se describe brevemente el funcionamiento de este sistema.

Los sistemas de flujo (Fig. 7) usan un flujo de gas acarreador inerte como gas vector (generalmente helio, nitrógeno o argón), en el cual las especies adsorbidas se desorben de la muestra durante el calentamiento, siendo por lo general velocidades de calentamiento bajas (50 K min⁻¹) para mejorar la transferencia de calor en la muestra (Malet, 1990). Las especies desorbidas se transportan a los detectores por el gas acarreador, donde se mide continuamente su concentración. El balance de masa para una especie simple entre la superficie y la fase gas, está dada por la expresión:

$$FC = - \frac{dN}{dt} \quad (13)$$

donde F es la velocidad de flujo volumétrico del gas acarreador en m³s⁻¹, y C es la concentración de la fase gas en mol m⁻³, suponiendo un sistema experimental donde no hay acumulación de la fase desorbida en el lecho, y los procesos difusionales no están limitados por la velocidad. La desorción promedio o velocidad de reacción a través del lecho, $-(dN/dt)$, es proporcional a la concentración en la fase gas en tales condiciones experimentales, y la respuesta del detector da una medición directa de la velocidad de los procesos superficiales (Malet, 1990).

Las técnicas de TPD usan detectores catarmétricos, aunque en algunos casos se utilizan detectores de ionización de flama cuando se estudia la desorción de especies orgánicas. Con los detectores catarmétricos, se elige el gas acarreador de acuerdo a la conductividad térmica de la sustancia a ser detectada, siendo el helio el mejor de los gases acarreadores para muchos de

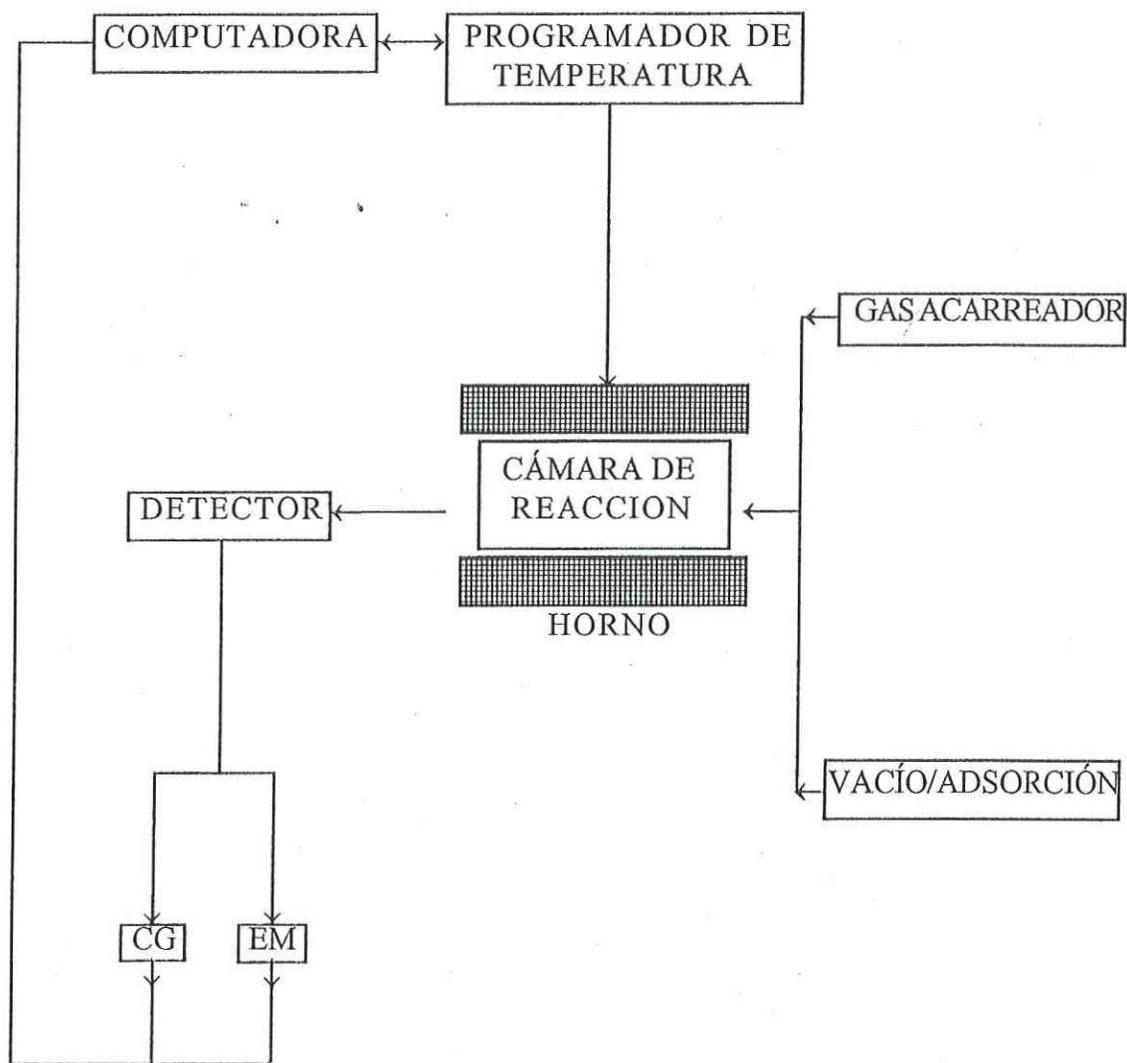


Figura 7. Esquema de un sistema para TPD del tipo de flujo de gas acarreador.

como gas acarreador. El nitrógeno es el gas acarreador que da los resultados más pobres.

II.2.3. Reflectancia difusa (DRS).

La espectroscopía de reflectancia es la investigación de la composición espectral de la radiación reflejada por la superficie con respecto a su intensidad dependiente del ángulo y la composición del material. Hay dos casos límite importantes: el primero es el concerniente a la reflexión regular (o especular) de una superficie tersa, y el segundo es el referente a la reflexión difusa de una superficie rugosa ideal.

La reflectancia difusa de superficies rugosas (Fig. 8a), supone que la distribución angular de la reflexión reflejada es isotrópica; esto es, que la densidad de la reflexión (brillo superficial) es direccionalmente independiente. Hay dos conceptos para los cuales es posible la ocurrencia de esta distribución angular isotrópica: Cuando los diámetros de partícula son mucho mayores que la longitud de onda, la radiación es parcialmente reflejada por medio de reflexiones regulares en espejos elementales (superficies cristalinas) inclinadas estadísticamente a todos los ángulos posibles en la superficie macroscópica. Aquí, la radiación penetra parcialmente la muestra donde sufre numerosas reflexiones, refracciones y difracciones en las partículas localizadas irregularmente, pudiendo emerger de una manera difusa desde la superficie. El segundo caso es para diámetros de partícula en el orden de la longitud de onda, donde ocurren múltiples dispersiones. Esta radiación dispersada es distribuida angularmente de acuerdo a la teoría de Mie de dispersiones sencillas en gases y coloides y no por medios isotrópicos (Kortum, 1969).

En el modo de análisis, se considera que sólo la radiación que sufre dispersión difusa ha penetrado la superficie del material, es decir, que la dispersión especular verdadera no interacciona con la superficie (Fig 8b) y no es absorbida (Pamble, 1997).

La importancia de la espectroscopía de reflectancia ha ido creciendo enormemente en los años recientes, sobre todo para el análisis cuantitativo y cualitativo de polvos cristalinos, pigmentos, y tinciones sólidas, así como para numerosos problemas concernientes a estructura molecular, adsorción, catálisis, teoría de campo de ligando, cinética de reacciones en superficies o en materiales sólidos, fotoquímica, y en la determinación de constantes ópticas, etc.

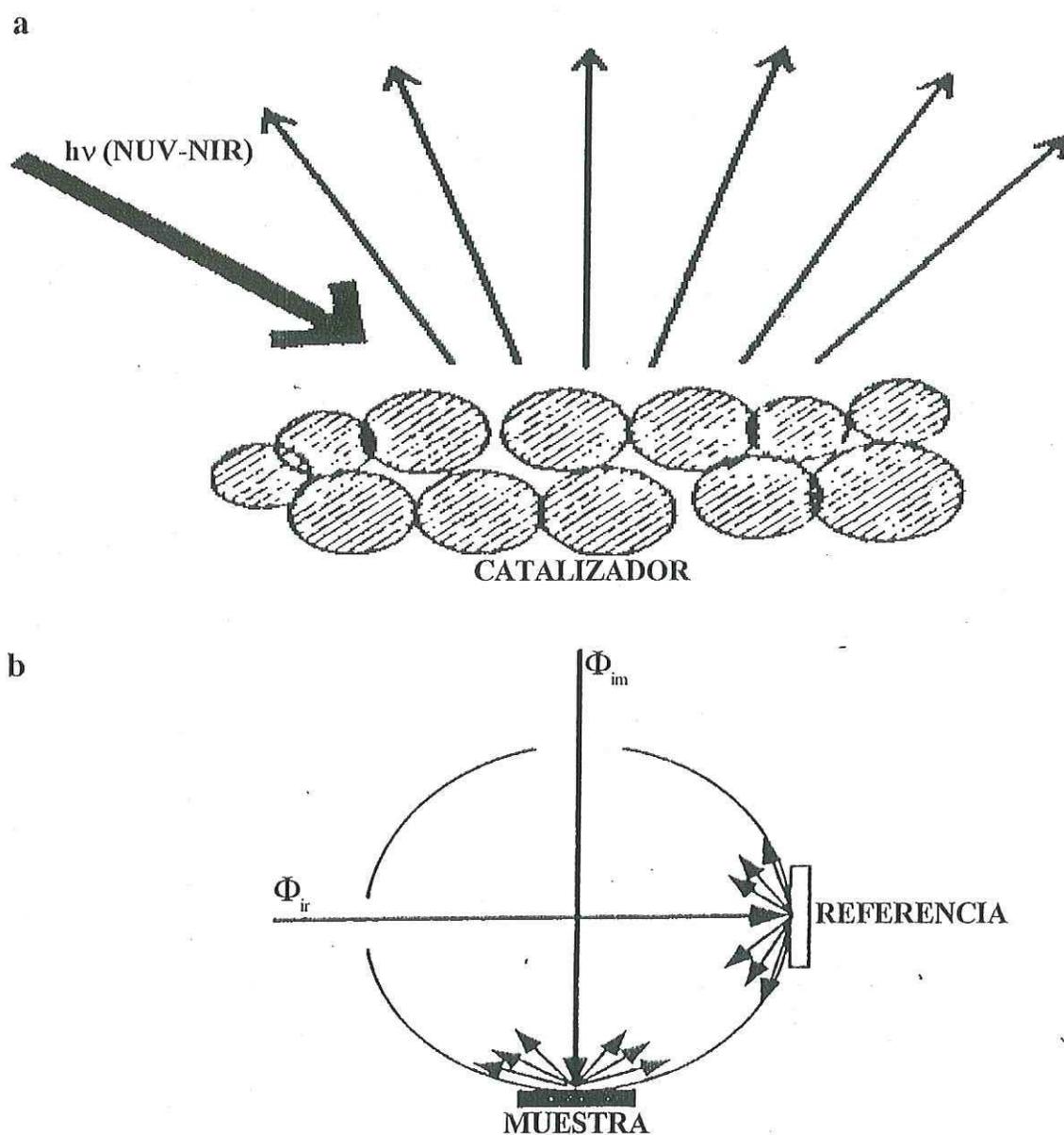


Figura 8. En la Figura 8a se muestra la interacción de la radiación electromagnética, con las partículas del catalizador. En la Figura 8b se muestra el modo de análisis en el equipo de reflectancia difusa.

sólidos, fotoquímica, y en la determinación de constantes ópticas, etc.

Por este método se pueden estudiar los fenómenos de transferencia de carga y de coordinación en iones de metales de transición de catalizadores heterogéneos (Scheffer *et al*, 1986, Weckhuysen *et al*, 1997) por las intensidades y las posiciones de las banda de absorción en el rango del ultravioleta-visible (Fierro, 1990).

II.2.4. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS).

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X se basa en el análisis de la energía cinética de los fotoelectrones, $N(E)$, emitidos por una muestra por irradiación con una fuente de rayos-X suaves, monoenergéticos. Las fuentes usuales emplean tanto la radiación $MgK\alpha$ ($h\nu = 1.2536$ KeV) o radiación $AlK\alpha$ ($h\nu = 1.4866$ KeV). En la ausencia de monocromadores, los anchos de línea característicos son del orden de 0.8 eV, pero en la presencia de cristales monocromadores estas anchuras se pueden reducir a niveles tan bajos como 0.3 eV.

La técnica de XPS está basada en el efecto fotoeléctrico: un átomo absorbe un fotón de energía $h\nu$ (Fig. 9); enseguida, un electrón de un nivel interno o un electrón de valencia con una energía de amarre E_b es expulsado con una energía cinética dada por:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (14)$$

donde E_k es la energía cinética del fotoelectrón, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación excitante, E_b es la energía de amarre del fotoelectrón con respecto al nivel de Fermi de la muestra, y ϕ es la función trabajo del espectrómetro.

Los espectros de XPS, generalmente, son una gráfica de $N(E)$ contra la energía cinética E_k , o contra la energía de amarre E_b . Los espectros de XPS consisten de picos discretos. Frecuentemente, cada pico viene acompañado por otros de menor intensidad. De manera regular se observan picos en el espectro de fotoelectrones, líneas extras colocadas en el lado de alta energía con respecto al pico principal, llamados satélites (o de procesos de shake-up). Las energías de amarre (EA), se calibran con respecto al nivel de Fermi (para sólidos) o el nivel de vacío (para

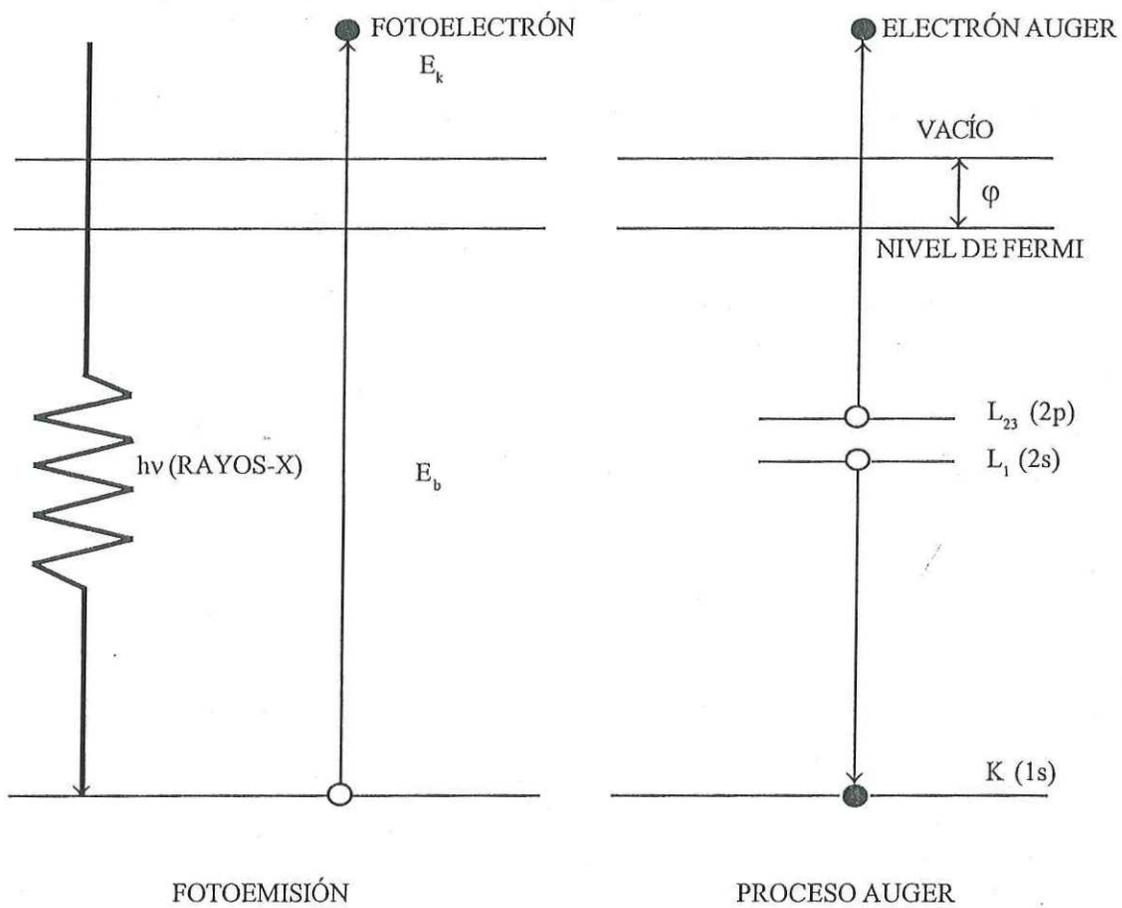


Fig 9. La fotoemisión y el proceso Auger. Izquierda: Un fotón de rayos-X incidente es absorbido, emitiendo un fotoelectrón. La medición de su energía cinética permite calcular la energía de amarre del fotoelectrón. Derecha: La energía liberada por esta transición es tomada por otro electrón, el electrón Auger, el cual sale de la muestra con una energía específica.

Otra característica importante de XPS es la de proveer un análisis cuantitativo de la superficie. La intensidad de la señal observada es una función del número de átomos presentes en la muestra. Además de la concentración del elemento que produce la señal, las intensidades en XPS dependen del camino libre medio inelástico de los electrones y de la eficiencia de absorción de los rayos-X por parte de la muestra. El buen conocimiento de estos factores hace que se puedan llevar a cabo análisis cuantitativos en XPS (Fierro, 1990).

La cantidad que usualmente se desea medir en XPS es la concentración relativa de los elementos y se puede obtener mediante las intensidades de los picos, siempre y cuando los factores que se mencionaron estén siendo tomados en cuenta. Así, los modelos teóricos permiten medir las intensidades de los fotoelectrones y relacionarlos a la concentración de los átomos emitidos (Defosse y Delannay, 1984).

II.2.5. Difracción de rayos-X (XRD).

Los rayos-X tienen longitudes de onda en el orden de Angstroms, siendo lo suficientemente energéticos para penetrar los sólidos y tratar de encontrar su estructura interna. La técnica de XRD se usa, principalmente, para identificar las fases cristalográficas presentes en un material, para monitorear la cinética de las transformaciones de fase y para estimar el tamaño de partícula. Una característica importante es que la técnica se puede aplicar *in situ*.

Una fuente de rayos-X convencional consta de un blanco que es bombardeado con electrones de alta energía. Los rayos-X emitidos surgen de dos procesos. Los electrones frenados por el blanco emiten un espectro de fondo continuo de Bremsstrahlung. Sobreimpuestos sobre está, hay líneas muy estrechas, características de este proceso. La línea $\text{CuK}\alpha$, con una energía de 8.04 KeV y una longitud de onda de 0.154 nm, surge debido a que un electrón primario de un nivel muy interno crea un hueco en la capa K, el cual es llenado con un electrón de la capa L por emisión de un cuanto de rayos-X.

La difracción de rayos-X (XRD) es la dispersión elástica de fotones de rayos-X por los átomos de una red periódica. Los rayos-X monocromáticos dispersados que están en fase dan una interferencia constructiva. El espaciamiento de la red está dado por la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin \theta \quad ; \quad n = 1, 2, \dots \quad (15)$$

donde: λ es la longitud de onda de los rayos-X, d , es la distancia entre dos planos, θ es el ángulo entre los rayos-X entrantes y el plano de la red reflectante, y n es un entero llamado orden de reflexión. Si uno mide los ángulos 2θ , sobre los cuales los rayos-X que salen del cristal interfieren constructivamente, la ecuación de Bragg da los correspondientes espaciamentos de la red, los cuales son característicos para un cierto compuesto.

El patrón de XRD de una muestra de polvo es medida con una fuente de rayos-X estacionaria (generalmente $\text{CuK}\alpha$) y un detector movable, el cual barre la intensidad de la radiación difractada como función del ángulo 2θ entre los haces incidentes y los salientes. Cuando uno trabaja con muestras en polvo se presentan reflexiones de las líneas de difracción debido a que sólo una pequeña fracción de las partículas en el polvo están orientadas de tal manera que están en el ángulo θ correcto con el haz incidente para que se dé interferencia constructiva (Fig 10).

II.2.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que puede dar información de la superficie de muestras cuidadosamente preparadas. Las imágenes reales se forman de las orillas de los cristales donde se observan los planos cristalinos de la muestra.

La microscopía de transmisión, utiliza los electrones transmitidos y difractados. El instrumento de TEM es similar a un microscopio óptico (Fig 11), si uno reemplaza la óptica por lentes electromagnéticas. En TEM, un haz de electrones primarios de alta energía y de alta intensidad pasa a través de un condensador para producir rayos paralelos, los cuales se impactan con la muestra. Como la atenuación del haz depende de la densidad y el grosor de la muestra, los electrones transmitidos forman una proyección bidimensional de la masa de la muestra, la cual es subsecuentemente ampliada por la óptica de electrones para producir la imagen de campo claro. La imagen de campo oscuro se obtiene de los haces de electrones del patrón difractados, los cuales están ligeramente fuera del ángulo del haz transmitido. Las condiciones de operación características del instrumento de TEM son de 100-200 keV, 10^{-6} mbar de vacío, una resolución de 0.5 nm, y un

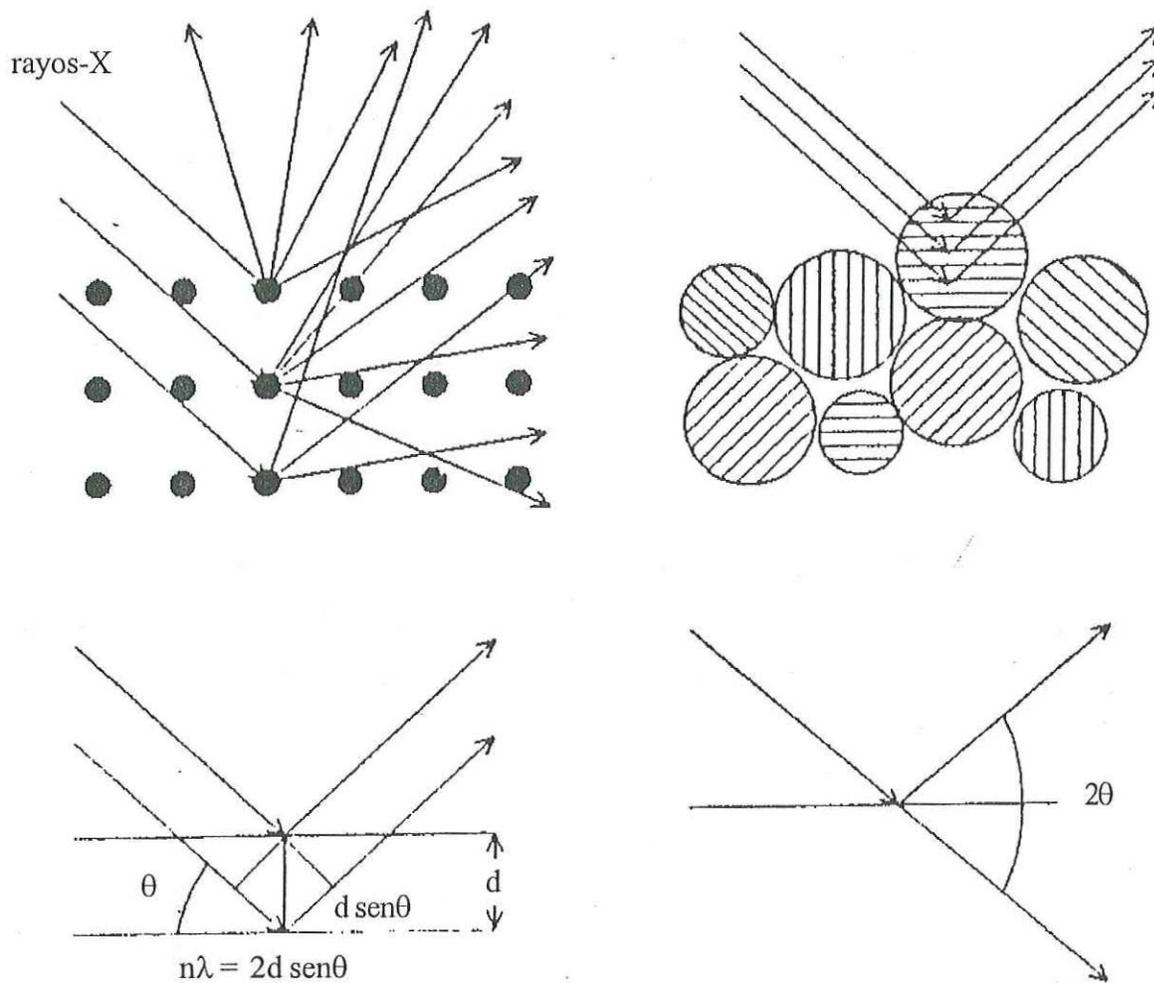


Figura 10. Los rayos-X dispersados por los átomos en una red ordenada interfieren constructivamente en direcciones dadas por la ley de Bragg. Los difractogramas son medidos en función del ángulo 2θ . Cuando la muestra es un polvo policristalino, el patrón de difracción es formado sólo por una pequeña porción de las partículas. La rotación de la muestra durante la medición aumenta el número de partículas que contribuyen a la difracción.

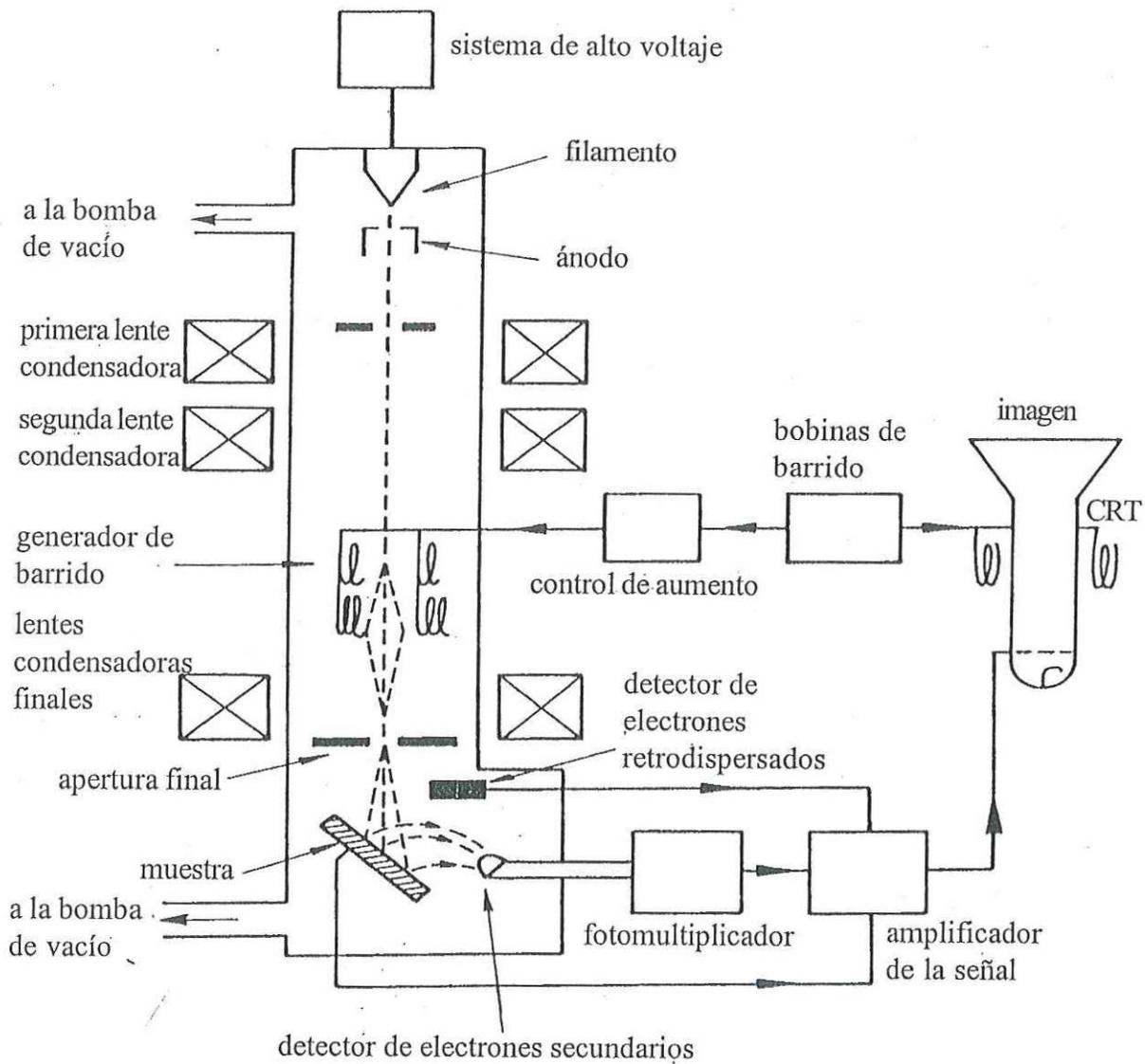


Figura 13. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido (Sawyer y Grubb, 1994).

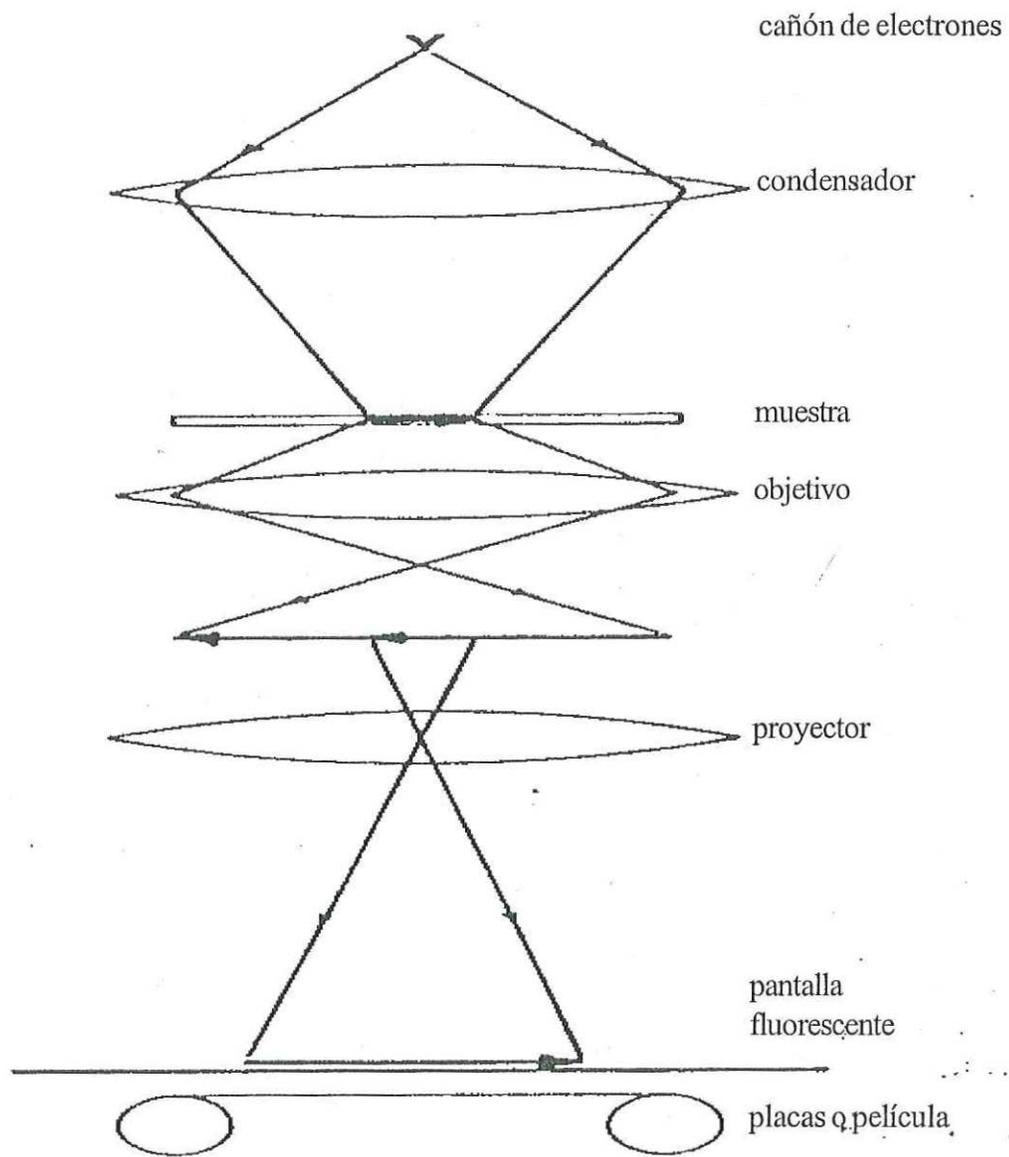


Figura 11. Diagrama esquemático con los componentes mayores de un microscopio electrónico de transmisión (Chescoe y Goodhew, 1990).

del instrumento de TEM son de 100-200 keV, 10^{-6} mbar de vacío, una resolución de 0.5 nm, y un poder de aumento entre $3 \cdot 10^5$ y 10^6 .

Un diagrama del modo de operación en campo claro y oscuro en TEM es mostrado en la (Fig 12).

La técnica de TEM, tiene una amplia aplicación en el campo de la catálisis, sobre todo en catalizadores soportados. En general, es posible detectar las partículas soportadas si hay suficiente contraste entre estas partículas y el soporte. Esto puede impedir algunas aplicaciones de la técnica de TEM en óxidos soportados muy bien dispersados, sobre todo en lo que se refiere a la estimación del tamaño de partícula (Zandvliet *et al*, 1992).

II.2.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es similar a la microscopía electrónica de transmisión en que ambas emplean electrones dirigidos al espécimen. Esto significa que ciertas características, tales como la pistola de electrones, las lentes condensadoras y el sistema de vacío, son similares en ambos instrumentos. Sin embargo, la manera en que las imágenes son producidas y aumentadas son enteramente diferentes, mientras que las imágenes de TEM proveen información acerca de la estructura interna de especímenes delgados, el SEM es usado, principalmente, para estudios de superficie, o estructuras cercanas a la superficie de especímenes en bulto.

La Figura 13 muestra un diagrama esquemático de los principales componentes y el modo de operación del SEM.

El cañón de electrones, es generalmente un filamento de emisión termoiónica, que produce electrones, que se aceleran a una energía entre 2 y 40 KeV. Dos o tres lentes condensadoras que achican el haz de electrones hasta que alcanza la muestra, este haz debe tener un diámetro de entre 2 a 10 nm.

El haz de electrones es barrido a través de la muestra por bobinas barredoras, en tanto que un detector contabiliza el número de electrones de baja energía, u otra radiación, dada por cada punto sobre la superficie. Al mismo tiempo, un punto de un tubo de rayos catódicos (CRT) es barrido a través de la pantalla, en tanto que el brillo del punto es modulado por un amplificador del

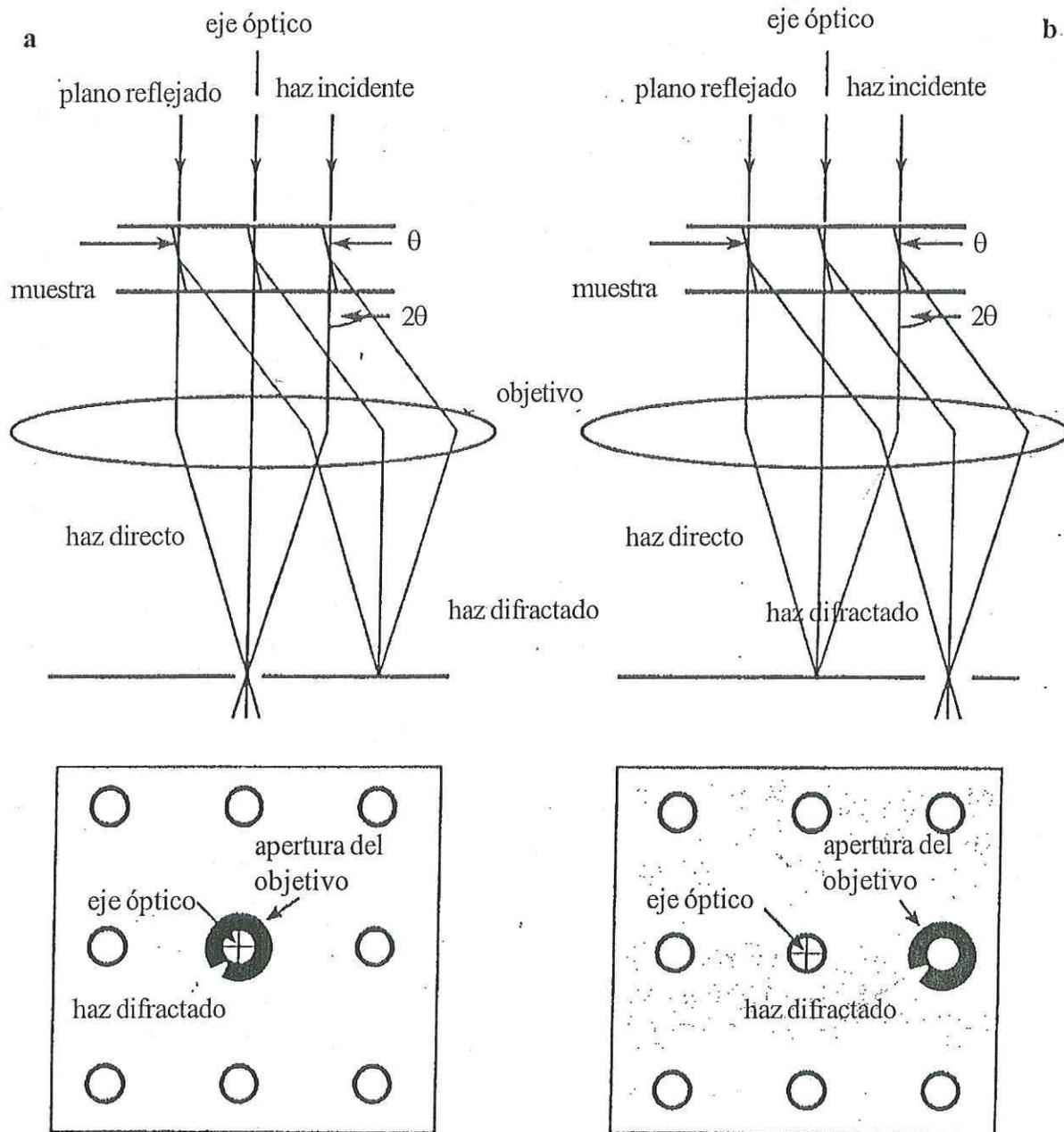


Figura 12. Diagrama de rayos que muestran: a) una imagen de campo claro formado por el haz directo, b) una imagen de campo oscuro formado por un haz dispersado característico fuera de eje (Williams y Carter 1996).

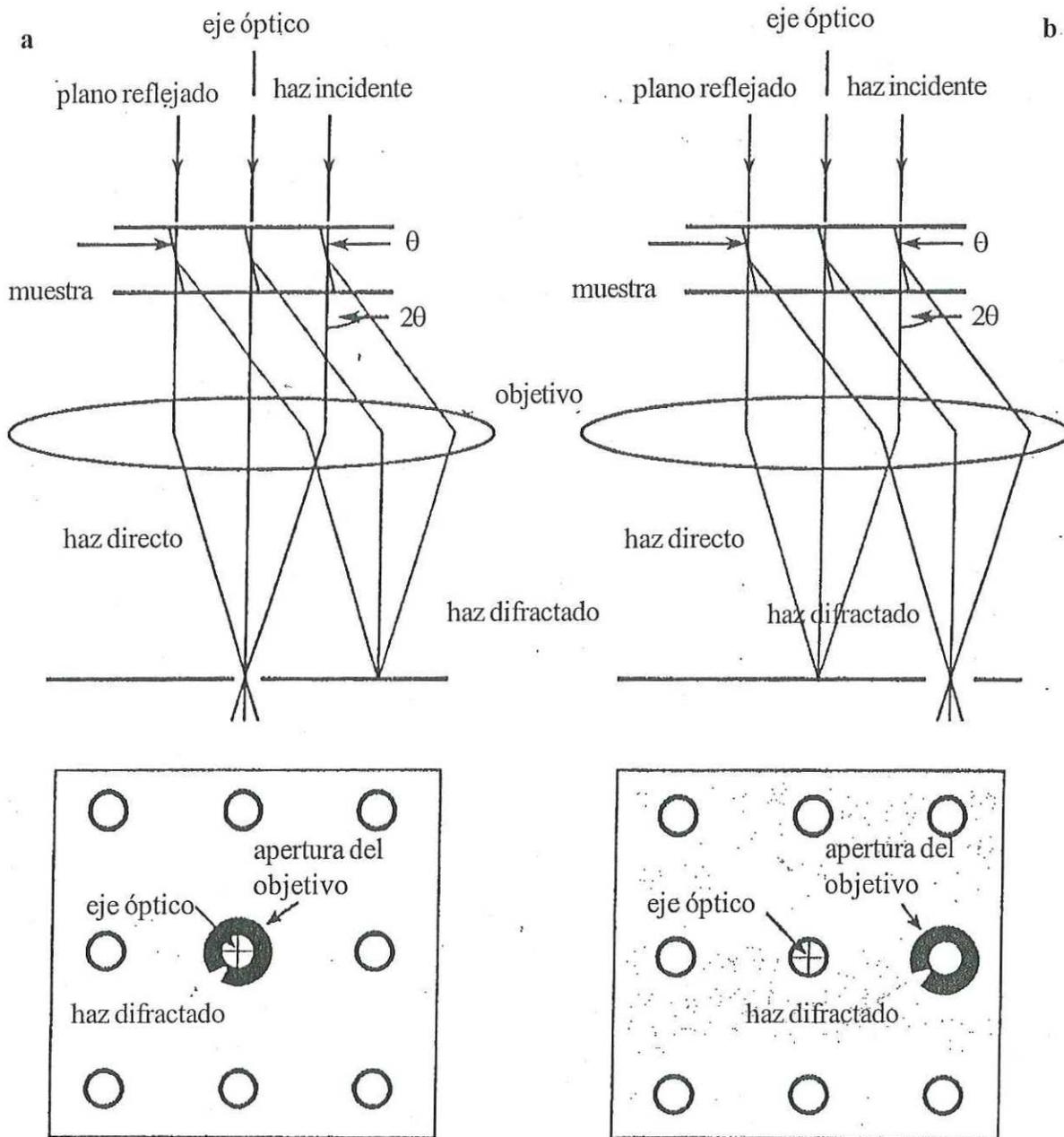


Figura 12. Diagrama de rayos que muestran: a) una imagen de campo claro formado por el haz directo, b) una imagen de campo oscuro formado por un haz dispersado característico fuera de eje (Williams y Carter 1996).

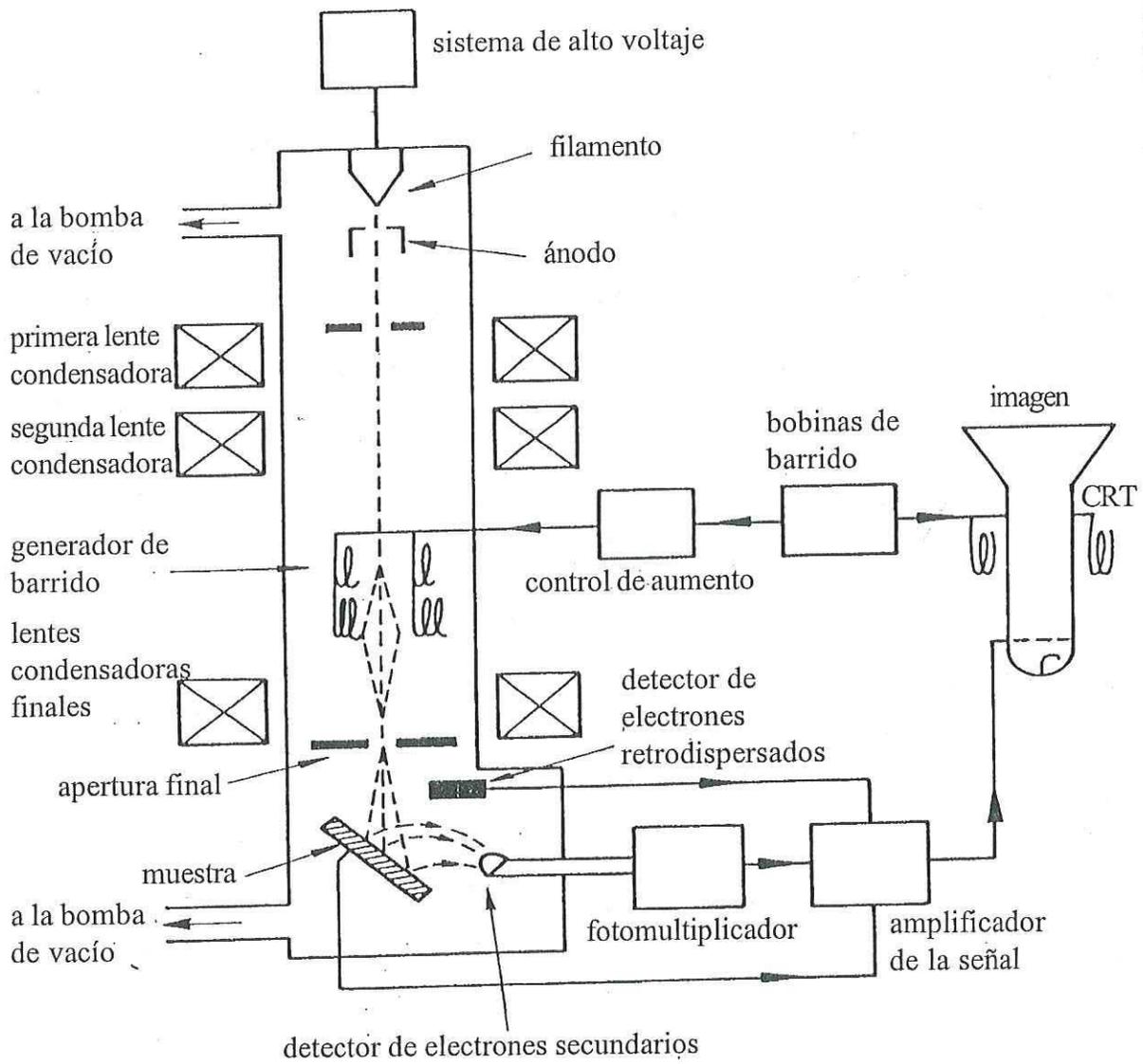


Figura 13. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido (Sawyer y Grubb, 1994).

El microscopio electrónico de barrido no produce una imagen directa de la muestra, de manera diferente al microscopio óptico y al de transmisión. En lugar de eso, el microscopio electrónico de barrido produce una reconstrucción punto a punto de la muestra, básicamente de la misma manera que una televisión reconstruye una imagen de la señal enviada por la estación de televisión.

En SEM, la señal es producida por la interacción de la muestra con el haz de electrones. El haz de electrones es enfocado para formar un haz condensado de electrones sobre el espécimen. El haz condensado de electrones, es barrido a través de la muestra, en una serie de líneas en sincronización con el haz de electrones adentro del CRT (que se usa para ver la imagen). Así, si el haz de electrones en el CRT es dispuesto de manera tal que barra 1000 líneas, el haz de electrones en la columna va a producir un barrido de 1000 líneas sobre la muestra (Lee, 1995).

La obtención de la señal en SEM se basa en el hecho de que en principio, cualquier radiación que provenga de la muestra puede ser modulada por el CRT y así proveer de contraste a la imagen. Cada señal (Fig 14) es una interacción particular entre los electrones incidentes y el espécimen, y puede proveernos de diferente información acerca de él.

Todos los microscopios electrónicos de barrido tienen normalmente las facilidades para detectar electrones secundarios y retrodispersados. Los rayos-X son usados principalmente para análisis químico. Los electrones Auger son de baja energía, y son tan fácilmente absorbidos que se requiere de sistemas de ultra alto vacío y equipo especializado para su uso eficiente (Goodhew y Humphrey, 1988).

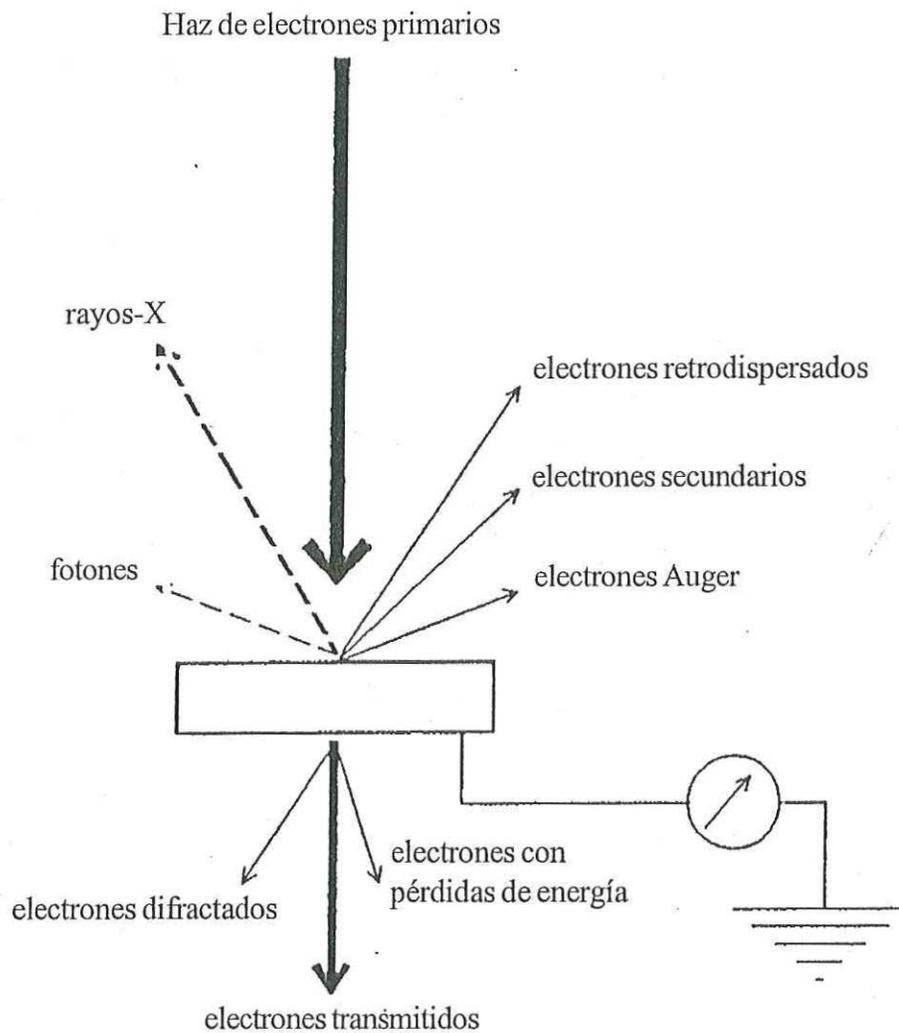


Figura 14. La interacción entre el haz de electrones primarios y la muestra en un microscopio electrónico resulta en un número de señales detectables (Chandler, 1992).

III. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

En esta capítulo se presentan, de manera detallada, todos los procedimientos de preparación de los soportes y de los catalizadores de níquel-sílice, promovidos por calcio o bario. Además, se presenta la descripción detallada de los experimentos de caracterización de los catalizadores y de los soportes. Las técnicas de caracterización utilizados en estos materiales fueron el área superficial, la reflectancia difusa, la desorción térmica programada, la difracción de rayos-X, la microscopía de transmisión de electrones en el modo de campo oscuro, la microscopía electrónica de barrido, la espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X, y la actividad catalítica.

III.1. Reactivos.

Todas las sustancias empleadas en este trabajo fueron de grado reactivo, indicándose en cada caso la procedencia de cada uno de ellos.

III.1.1. Preparación de catalizadores de níquel/sílice y níquel/silice-Ca(o Ba).

En la Figura 15 se presenta un diagrama de flujo de la preparación de las muestras.

Los catalizadores de níquel sobre sílice (10 % Ni/SiO₂, composición nominal en peso) fueron preparados por el método de precipitación secuencial de ácido silícico (Mallinckrodt de reactivo, malla 100), y nitrato de níquel (II) hexahidratado (Aldrich grado reactivo) con soluciones de hidróxido de amonio (NH₄OH). El ácido silícico previamente pesado, se depositó sobre un vaso de precipitados de 50 mililitros, se le agregó aproximadamente un mililitro de agua deionizada, y se agitó ligeramente para dispersar el ácido silícico en el agua deionizada. Entonces, se le agregó NH₄OH concentrado, gota a gota, con ayuda de una pipeta de 1 mililitro, hasta que el pH de la solución quedó entre 9 y 10. Al mismo tiempo, al nitrato de níquel (II) hexahidratado se le agregaron también uno o dos mililitros de agua deionizada, con el fin de formar una solución de esta sustancia, y así hacer más fácil el manejo de este material. Esta solución de níquel se agregó lentamente a la dispersión de ácido silícico. Este sistema se puso en agitación por 2 horas para asegurar que el

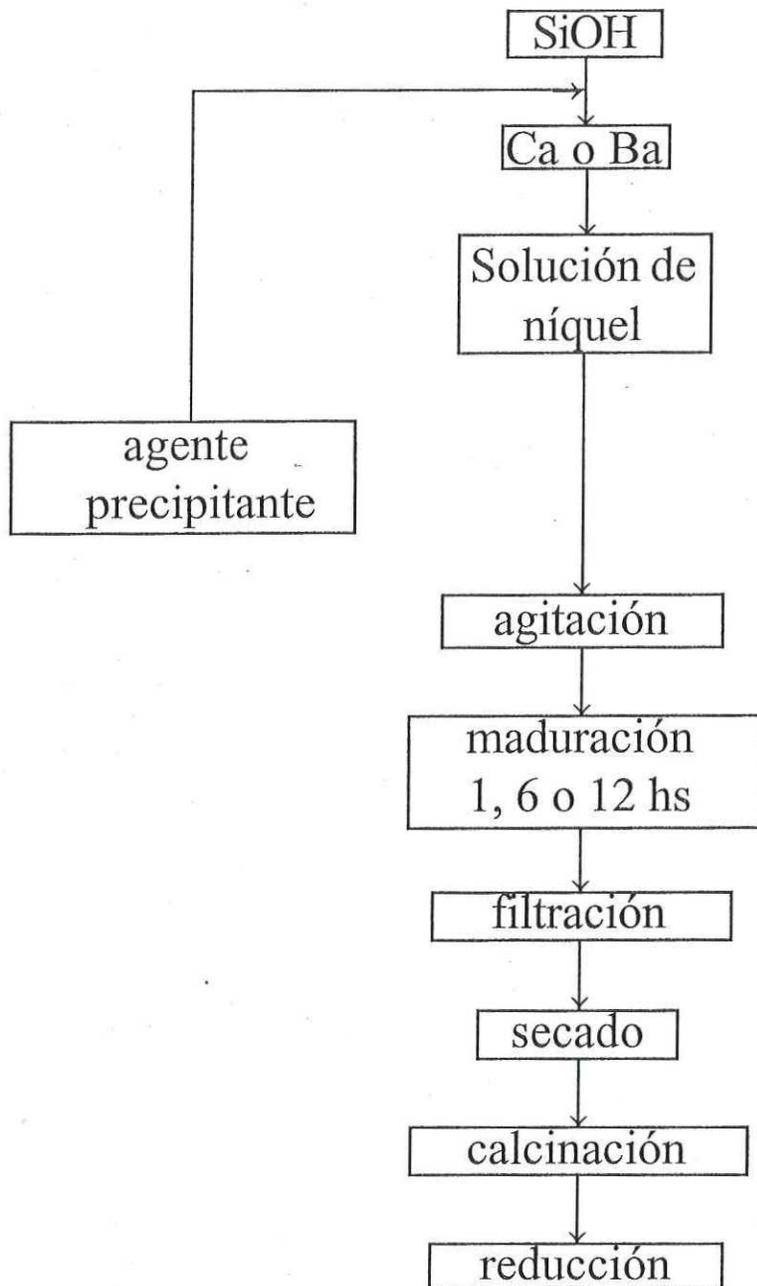


Figura 15. Diagrama de flujo que muestra la secuencia de preparación de las muestras de soportes y catalizadores.

níquel estuviera perfectamente dispersado. Debido a que la solución de níquel tuvo un pH ligeramente ácido (pH 6.5), en ocasiones el pH de la mezcla de ácido silícico-NH₄OH-níquel bajó ligeramente del valor de pH 9. En este caso, se le agregó suficiente NH₄OH para que el pH de la solución final se mantuviera dentro del rango de 9 a 10. Al término del tiempo de agitación, las muestras se dejaron reposar. El tiempo de reposo se tomó como el tiempo de maduración o envejecimiento del sol para pasar al estado gel. Los tiempos de maduración escogidos fueron de 1, 6 y 12 horas.

Después de la maduración del gel, las muestras resultantes se filtraron y se lavaron con agua deionizada bajo el siguiente procedimiento: se colocó un embudo de vidrio en un matraz Erlenmeyer, al embudo de vidrio se le colocó un filtro de papel Whatman número 4. Enseguida, se vertió la mezcla de sílica-níquel sobre el papel filtro, y sobre esto se le agregó agua deionizada hasta que el pH del filtrado fuera de 7 (pH neutro). Esto se hace con la finalidad de eliminar los iones presentes en solución en su totalidad, ya que pueden dar lugar a reacciones secundarias indeseables. Después, se esperó a que se secase ligeramente el filtrado para permitir que con la ayuda de una espátula se retirara la muestra del papel filtro. Las muestras fueron colocadas en una caja Petri de vidrio de dimensiones adecuadas, siendo trasladadas a una estufa de secado.

Los catalizadores de níquel-sílice promovidos por Ca o Ba (composición nominal de 10 % de Ni, y 5 % de Ca o Ba) se prepararon de acuerdo a las siguientes condiciones:

El ácido silícico se precipitó de idéntica manera como se describe para los catalizadores de níquel sílice. La fuente de calcio y bario fueron los carbonato de calcio (CaCO₃) y (BaCO₃). En ambos casos se utilizaron materiales grado reactivo (Aldrich). Es importante hacer notar que estas sales son insolubles en agua, por lo que se solubilizan añadiendo unas gotas de ácido clorhídrico concentrado (HCl 18 M), y unas gotas de agua deionizada y agitando ligeramente. Luego, se añadió el promotor a la solución de ácido silícico. Dado que se añade HCl concentrado para solubilizar el carbonato de calcio o el carbonato de bario, las soluciones resultantes son ácidas (pH de aproximadamente 3), después de la adición de las sales se añadió suficiente NH₄OH para mantener el pH entre 9 y 10. Se mantuvo en agitación constante por 2 horas.

Después de la adición del carbonato de calcio o de bario a la solución de ácido silícico, se agregó lentamente la solución de nitrato de níquel hexahidratado, siguiendo la misma secuencia

descrita anteriormente. Los procesos de maduración o envejecimiento, así como el lavado, filtrado y el secado fueron los mismos que para los catalizadores de níquel-silíce.

El secado de las muestras se realizó en una estufa a presión atmosférica. La temperatura de secado fue de 110 °C por una hora. Pasado este tiempo, se retiraron las muestras de la estufa de secado.

Después del proceso de secado, las muestras se calcinaron en un horno a 400 °C por dos horas. El proceso de calcinación tuvo como finalidad eliminar los grupos hidroxilo presentes en el níquel (Ni-OH) y la sílice (SiOH) a óxido de níquel (NiO) y óxidos de silicio. Después del tiempo de calcinación las muestras se enfriaron dentro del horno hasta alcanzar la temperatura ambiente.

El proceso de reducción en flujo de hidrógeno de las muestras calcinadas fue llevado a cabo en un horno tubular. La velocidad de calentamiento fue de aproximadamente 5 °C min⁻¹ en todos los casos. Este proceso se realizó en tres pasos: A) las muestras se pusieron en el horno tubular y la temperatura se incrementó a 100 °C, en atmósfera de nitrógeno, con un flujo de 6 litros h⁻¹, durante 1 hora, B) terminado este tiempo, se incrementó la temperatura a 300 °C, por espacio de una hora, con una mezcla de N₂/H₂ en una razón de 6:1, y C) manteniendo el flujo anterior se suspendió el flujo de nitrógeno y se elevó la temperatura a 500 °C por espacio de 6 horas en hidrógeno, con una velocidad de flujo de 6 litros h⁻¹. Terminado este tiempo se suspendió el tratamiento térmico, permitiendo que se enfriaran las muestras dentro del horno tubular hasta temperatura ambiente en un flujo de hidrógeno muy lento.

III.1.2. Preparación de soportes de sílice no promovidos y promovidos por Ca o Ba.

Las muestras de soportes de sílice se sintetizaron por el método de precipitación del ácido silícico con NH₄OH. El procedimiento posterior fue similar a los tratamientos para los catalizadores de Ni/SiO₂ y Ni/SiO₂-Ca y Ni/SiO₂-Ba.

Las muestras de soportes promovidos por calcio o bario fueron preparadas por precipitación secuencial de ácido silícico con NH₄OH y carbonato de calcio o carbonato de bario como fuente de iones Ca o Ba, respectivamente. La disolución de las sales de calcio o de bario se realizó de la manera descrita en la preparación de los catalizadores de Ni/SiO₂-Ca y Ni/SiO₂-Ba.

Así mismo, los soportes de sílice no promovidos o promovidos por Ca o Ba, fueron calcinados a 400 °C por 2 horas en un horno a presión atmosférica, pero no se sometieron a la etapa de reducción.

Estas muestras de soportes fueron preparadas con la finalidad de observar los efectos que tienen las variables de la preparación en ausencia de níquel, y como materiales de referencia

III.2. Detalles experimentales.

Las mediciones de área superficial de las muestras se llevaron a cabo mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (Brunauer *et al*,), usando nitrógeno como adsorbato a -156 °C. Las muestras fueron desgasificadas en atmósfera de argón a 200 °C por 1 hora antes de la medición del área superficial. Se utilizó un aparato Micromeritics modelo Gemini de puntos múltiples para la determinación del área superficial.

En todos los casos, la cantidad de muestra utilizada fue de aproximadamente 0.3 g. Para la medición del área superficial, se utilizaron condiciones estándar. Se usaron, en cada caso, 5 puntos para la medición del área superficial dentro del rango de presiones relativas (P/P_0) de 0.1 a 0.3. No se utilizó corrección del espacio libre para las diversas muestras. Para efectos de calibración y reproducibilidad de los resultados, se corrieron 2 mediciones de área superficial con estándares provistos por Micromeritics, uno de área superficial baja (kaolinita $16.2 \pm 0.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), y el otro de área superficial alta (sílica-alúmina $218 \pm 6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), siendo los resultados satisfactorios dentro del rango que se dan para cada una de las muestras.

Las mediciones de espectroscopía de reflectancia difusa fueron realizadas en un espectrofotómetro Perkin Elmer, de doble haz, equipado con un accesorio de esfera de integración de reflectancia difusa. Todos los espectros fueron tomados en un rango de 200 a 800 nm, es decir en el rango del ultravioleta cercano (NUV) e infrarrojo cercano (NIR), en un rango de absorbancia de radiación de 0 a 2, con una velocidad de barrido de 100 nm min^{-1} . La corrección del fondo se realizó en un intervalo de 800 a 198 nm, bajo las mismas condiciones detalladas anteriormente.

La cantidad de muestra analizada fue de aproximadamente 0.5 g. Esta cantidad de muestra se colocó en una celda con ventanas de cuarzo, las cuales tienen un espaciamiento de 1 mm.

Para todos los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores de Ni/SiO₂, se hizo la sustracción del espectro del soporte de SiO₂. De la misma manera, para los espectros de los catalizadores de Ni/SiO₂-Ca o Ni/SiO₂-Ba se sustrajeron los espectros de reflectancia difusa de los soportes de SiO₂-Ca o SiO₂-Ba, respectivamente. Esto, con la finalidad de asegurar que el espectro de absorción correspondiera únicamente a óxido de níquel.

Los espectros de difracción de rayos-X (XRD) fueron registrados, usando un aparato Phillips (X'Pert MPD), equipado con una fuente de CuK α a 40 kV y 45 mA. El rango angular de adquisición de los espectros fue de 10 a 70 grados en escala de 2 θ , con una velocidad de barrido de 0.02 de 2 θ por segundo.

Las determinaciones de desorción térmica programada (TPD) fueron llevadas a cabo, usando un aparato Altamira (AMI-M). Todas las muestras fueron pretratadas con hidrógeno a 500 °C por 1 hora. La adsorción de hidrógeno se realizó a temperatura ambiente y previamente se hizo fluir argón por 10 minutos. Los espectros de desorción se registraron aumentando la temperatura desde 25 hasta 400 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹. Se hicieron cinco pulsos con hidrógeno para efectos de calibración. En todos los casos se utilizaron gases de grado ultra alta pureza (99.99 %). El análisis de la cantidad de hidrógeno desorbido fue llevado a cabo utilizando un detector de conductividad térmica (TCD), usando gas argón como referencia y acarreador. El tamaño de partícula promedio fue estimado suponiendo una forma de partícula esférica.

Las micrografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) fueron tomadas utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEOL modelo JEM 2010 con una resolución punto a punto mejor de 0.19 nm. Las micrografías fueron obtenidas utilizando el modo de microscopía electrónica de transmisión de campo oscuro (DF-TEM). El modo de preparación de la muestra fue el siguiente: Una pequeña porción del catalizador o soporte fue tomada con la punta de una microespátula de acero inoxidable. Esta cantidad de muestra se colocó en un vial de vidrio de volumen aproximado de 2 ml, al cual se le añadió aproximadamente 1 ml de agua deionizada. Se agitó vigorosamente para permitir una buena dispersión del material bajo análisis, dejándose reposar posteriormente por unos cinco minutos. A continuación, con una rejilla de cobre con un tamaño de

malla de 400 mesh (Pelco 160), se recogió con mucho cuidado parte del sólido sobrenadante. La rejilla con la muestra se colocó en el portamuestras del TEM.

Para obtener una buena estadística en la determinación del tamaño de partícula promedio de los distintos catalizadores de níquel, se contabilizaron 600 partículas por muestra de catalizador. Las micrografías fueron analizadas con un vidrio de aumento con escala (Peak) con un aumento de 10 X y una precisión de 0.1 mm para obtener la distribución de tamaño de partícula de níquel.

El diámetro de partícula promedio de superficie fue obtenido usando la ecuación de Lemaitre (Lemaitre *et al*).

$$d_s^{\text{TEM}} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (16)$$

La preparación de las muestras para microscopía electrónica de barrido (SEM) se hizo de acuerdo a la siguiente manera: En una de las caras de un cilindro de bronce o de acero inoxidable de 10 por 10 mm (portamuestras), se le añadió un poco de pintura de carbón conductora (Spy Supplies). Posteriormente, con la ayuda de una microespátula de acero inoxidable, se le agregó una pequeña cantidad de muestra, se aseguró de que la muestra recubriera a la pintura conductora. Después con la ayuda de unas pinzas se inclinó el portamuestras para descartar la muestra que no quedó adherida. El portamuestras se colocó en el soporte de portamuestras del SEM.

Los espectros de espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS) fueron obtenidos en un aparato marca Riber (modelo Cameca). Los espectros fueron adquiridos utilizando la radiación $\text{MgK}\alpha$. Las muestras de los catalizadores reducidos de níquel se introdujeron al aparato de la manera que se describe a continuación: Se tomó una pequeña porción de la muestra con la ayuda de una microespátula de acero inoxidable, depositándola sobre una cinta de aluminio. Por medio de la misma espátula, se presionó ligeramente la muestra en contra de la cinta de aluminio, para formar un pequeño cuadrado de aproximadamente 1 cm^2 de área de análisis. Posteriormente, la cinta de aluminio, se adhirió al portamuestras del XPS y se introdujo al sistema de vacío.

Una vez adquiridos los espectros de XPS, se corrigieron en base al pico de SiO_2 , localizado

a 103.3 eV.

Las medidas de actividad catalítica se llevaron a cabo en un aparato de hidrogenación de benceno. Las condiciones generales de operación fueron: flujo de hidrógeno 60 ml min^{-1} , temperatura del saturador $14 \text{ }^\circ\text{C}$, masa del catalizador 50 mg. Se pretrató a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ con una reducción en flujo de hidrógeno a una razón de flujo de 60 ml min^{-1} por 1 hora.

IV. RESULTADOS.

En esta parte del trabajo, se presentan los resultados de caracterización de los catalizadores y soportes. Se describen los resultados de: área superficial por el método de Brunauer-Emmett-Teller; el estado electrónico del Ni^{2+} por espectroscopía de reflectancia difusa; la quimisorción de hidrógeno por desorción térmica programada; la estructura cristalina por difracción de rayos-x; la estimación del tamaño de partícula por microscopía electrónica de transmisión en el modo de campo oscuro; la superficie por microscopía electrónica de barrido; el estado de oxidación del níquel por espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X; y por último los resultados de actividad catalítica en la hidrogenación de benceno.

IV.1. Área superficial (S_{BET}).

Para presentar de una mejor manera, los resultados de área superficial, por el método de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}), se divide en dos secciones el efecto de la maduración: a) sobre los soportes, y b) sobre los catalizadores de Ni/SiO_2 .

IV.1.1. Soportes.

El área superficial del ácido silícico, tal y como se recibió, después de un pretratamiento en argón a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora en el equipo de adsorción, fué de $500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La disolución del ácido silícico en agua forma un sol acuoso, el cual se convierte a un gel por la adición de hidróxido de amonio a un pH de 9. Para poder estimar el efecto que tiene la maduración sobre los soportes se tomó en consideración la maduración por una noche.

El efecto del catión en el área de los soportes (SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Ba}$ y $\text{SiO}_2\text{-Ca}$) madurados por una noche se muestra en la Tabla II. De acuerdo a la Tabla II, el uso de Ca y Ba como promotores, en el paso de formación de los geles de sílice resulta en la variación del área superficial en el orden $\text{SiO}_2 > \text{SiO}_2\text{-Ba} > \text{SiO}_2\text{-Ca}$.

Tabla II. Áreas superficiales de muestras calcinadas a 400 °C por 2 horas, como función del promotor (maduradas por una noche).

Muestra	Catión	Área superficial, m ² g ⁻¹
Ácido silícico puro	—	500
SiO ₂	—	150
SiO ₂ -Ba	Ba	120
SiO ₂ -Ca	Ca	105

El efecto del tiempo de maduración de las muestras después del proceso de calcinación se muestra en la Figura 16. Los soportes de SiO₂ obtenidos por maduración de los geles de ácido silícico a pH 9, por 1, 6 y 12 horas, tienen áreas superficiales en el intervalo de 350 m²g⁻¹. La maduración no tiene una gran influencia sobre el área superficial en los soportes de SiO₂ no promovidos. Los soportes, promovidos por tierras alcalinas (calcio o bario) se caracterizan por valores de área superficial menores comparados con los soportes de sílice no promovidos, situándose en un rango de 140 hasta 285 m²g⁻¹, dependiendo del tiempo de maduración. El efecto para ambos tipos de soportes promovidos por Ca o Ba es similar, ya que el área superficial decrece cuando se incrementa el tiempo de 1 a 6 horas y luego permanece casi constante de 6 a 12 horas.

IV.1.2. Catalizadores de níquel-sílice.

En las Figuras 17 y 18 se muestran las áreas superficiales de los catalizadores de níquel-sílice, antes y después de la reducción en atmósfera de hidrógeno. Antes de la reducción (después del proceso de calcinación), los catalizadores de Ni/SiO₂ presentan áreas superficiales en el intervalo de 290 a 395 m²g⁻¹ (Fig 17). Después del proceso de reducción, las áreas superficiales decrecen para situarse en el orden de 170 a 255 m²g⁻¹ (Fig 18). Los catalizadores de níquel-sílice promovidos después del proceso de calcinación tienen áreas superficiales del orden de 120 a 200 m²g⁻¹ (Fig 17). Después del proceso de reducción, las áreas superficiales decrecieron a aproximadamente 100 m²g⁻¹, para las muestras promovidas por calcio, y de 120 a 155 m²g⁻¹ (Fig 17) para las muestras

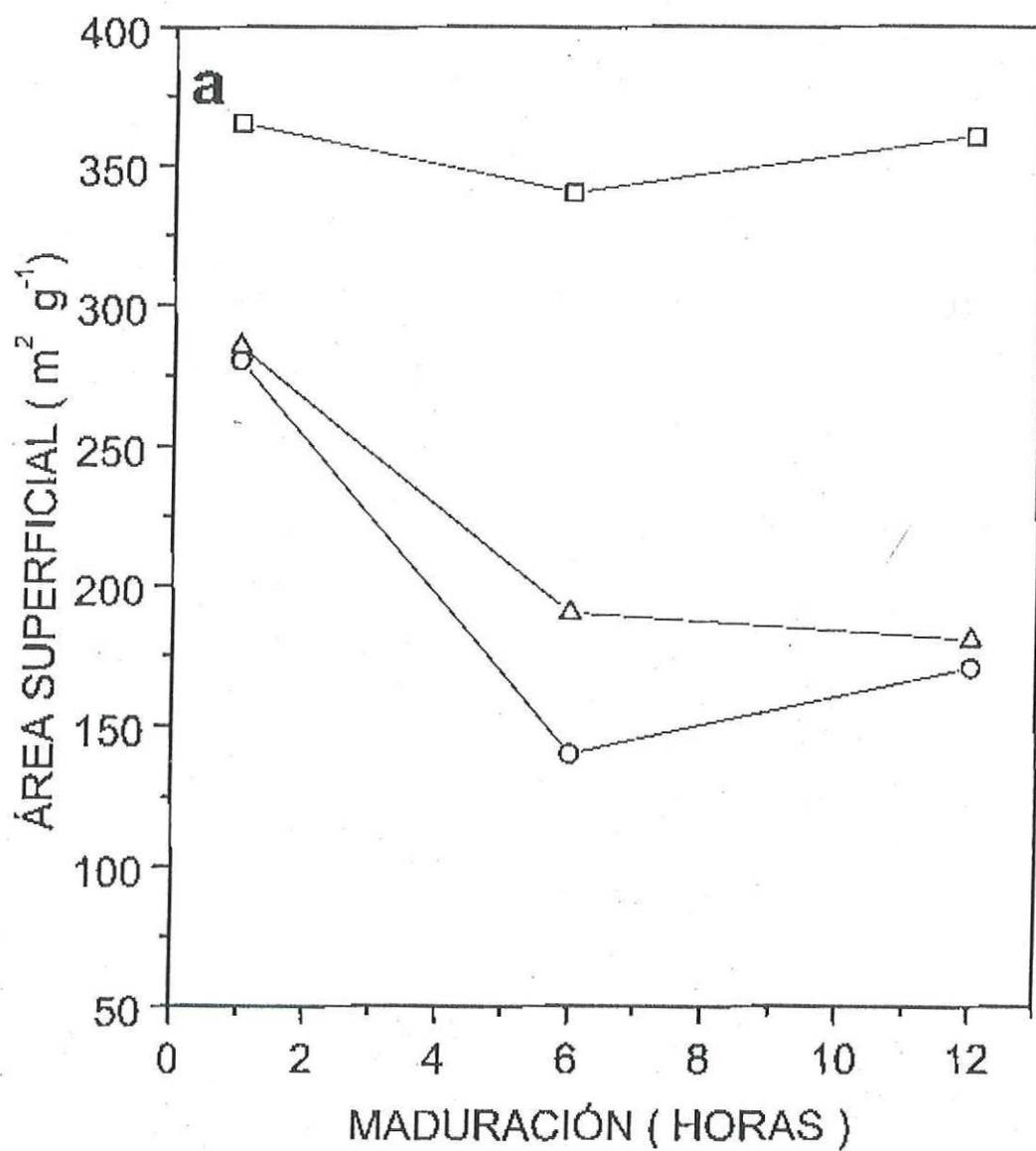


Figura 16. Dependencia del área superficial de los soportes calcinados a 400°C por 2 horas en función de los tiempos de maduración. \square SiO_2 ; Δ $\text{SiO}_2\text{-Ba}$; \circ $\text{SiO}_2\text{-Ca}$.

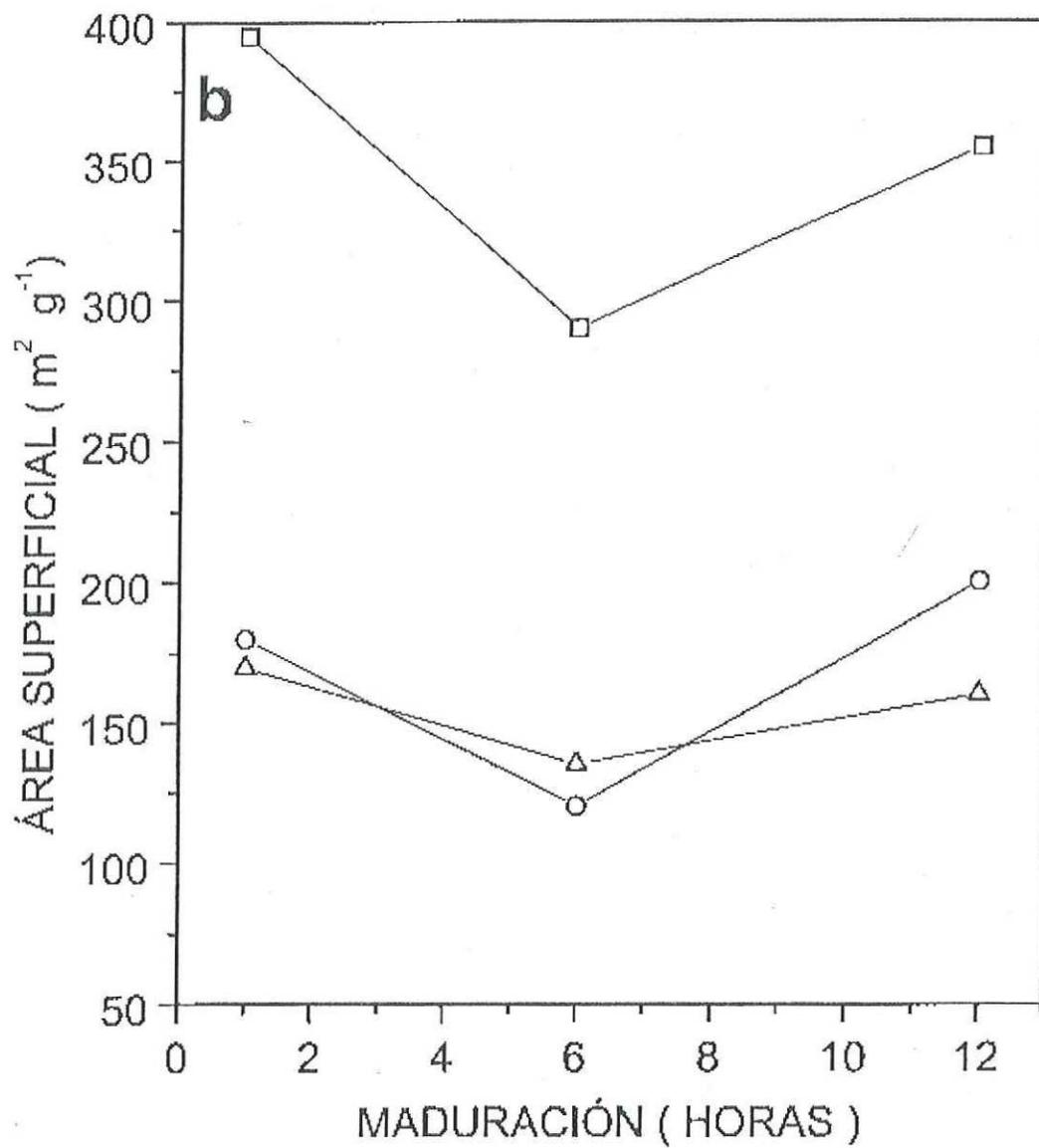


Figura 17. Dependencia del área superficial de los catalizadores de níquel, calcinados a 400°C por 2 horas, en función de los tiempos de maduración. \square Ni/SiO_2 ; Δ $\text{Ni/SiO}_2\text{-Ba}$; \circ $\text{Ni/SiO}_2\text{-Ca}$.

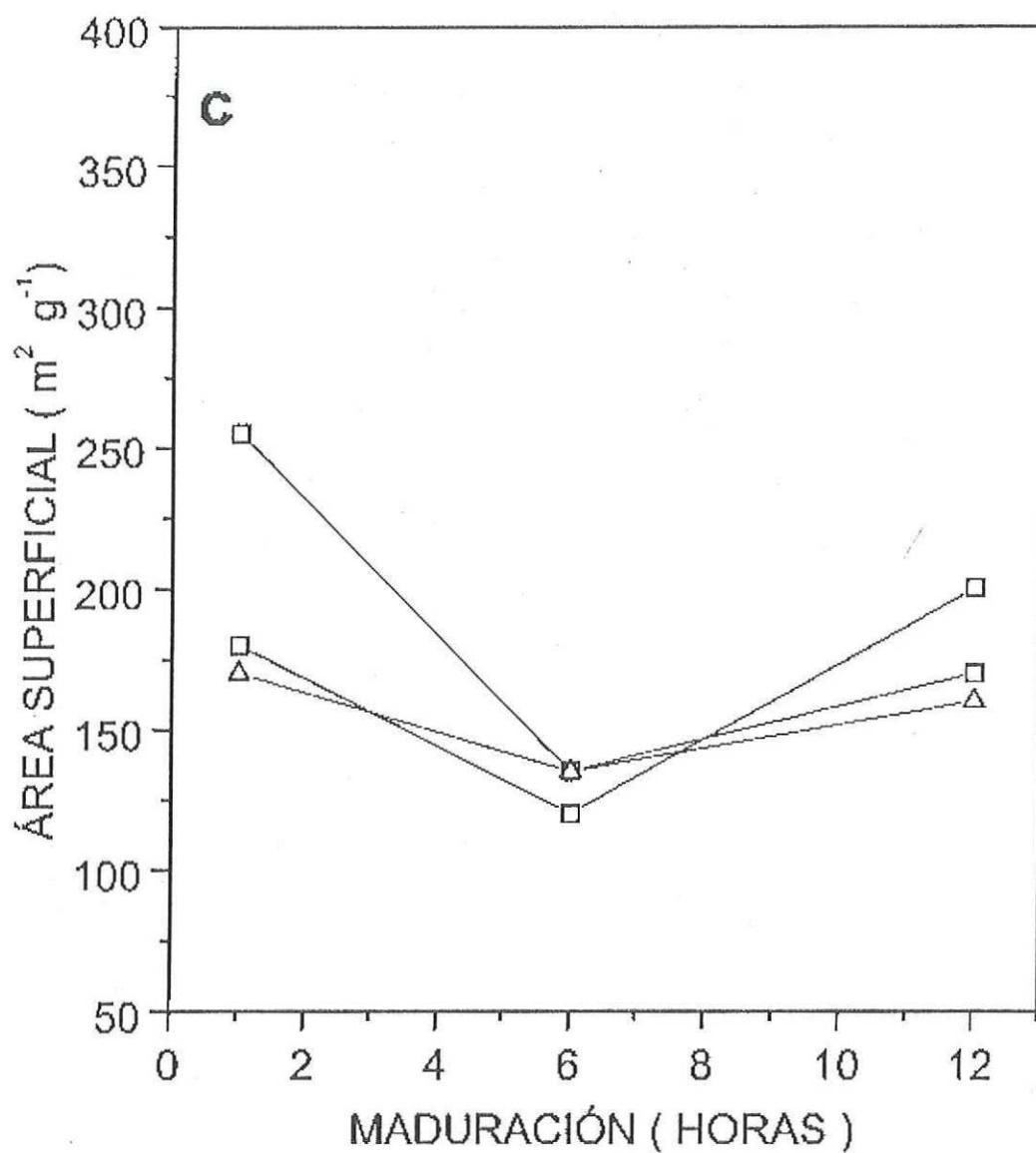


Figura 18. Dependencia del área superficial de los catalizadores de níquel, reducidos en atmósfera de hidrógeno a 500 °C por 6 horas, en función de los tiempos de maduración. \square SiO₂; \triangle SiO₂-Ba; \circ SiO₂-Ca.

promovidas por bario. El efecto de la maduración en ambos tipos de catalizadores fue similar. El área superficial decrece cuando la maduración va de 1 a 6 horas y se incrementa cuando va de 6 a 12 horas. Las áreas superficiales de las muestras no promovidas (SiO_2 y Ni/SiO_2) son más altas que las correspondientes muestras promovidas.

IV.2. Desorción térmica programada de hidrógeno (TPD).

Los espectros de desorción de las muestras se agruparon, primero, en función del tipo de promotor (Figs 19 a 21), y después, en función de los tiempos de maduración (Figs 22 a 24). Para un mejor entendimiento, éstos se graficaron en la misma escala de la ordenada (intensidad).

IV.2.1. Soportes.

Se graficaron los resultados de TPD en las Figuras 19 a 24 como una función del promotor y del tiempo de maduración, respectivamente. Las cantidades de hidrógeno desorbidas por metro cuadrado y por mol de promotor se agrupan en la tabla III. Se observó (Tabla III), que el consumo de hidrógeno fue ligeramente más alto para los catalizadores de SiO_2 y de SiO_2 -Ba y esencialmente menor para los catalizadores de SiO_2 -Ca.

En la Figura 19, que corresponde a muestras de soportes promovidos y no promovidos, madurados por 1 h, se observa que el hidrógeno se desorbe aproximadamente 50°C más arriba para las muestras de SiO_2 -Ba y SiO_2 -Ca, comparadas con las muestras de SiO_2 no promovidas. En los soportes madurados por 12 h (Fig 21), la adición de Ba o Ca resultó también en un mayor incremento en la temperatura de desorción: de 125 hasta 185°C para Ba ($\Delta T = 70^\circ\text{C}$), y de 125 a 246°C para Ca ($\Delta T = 120^\circ\text{C}$).

La mayor influencia de la adición de tierras alcalinas sobre la temperatura de adsorción de hidrógeno fue en los soportes madurados por 6 horas (Fig 20) ya que la temperatura de desorción se desplazó 100°C (de 86 a 180°C) y 190°C (de 86 a 276°C) más arriba para los soportes de SiO_2 -Ba y SiO_2 -Ca comparados con los soportes de SiO_2 , respectivamente.

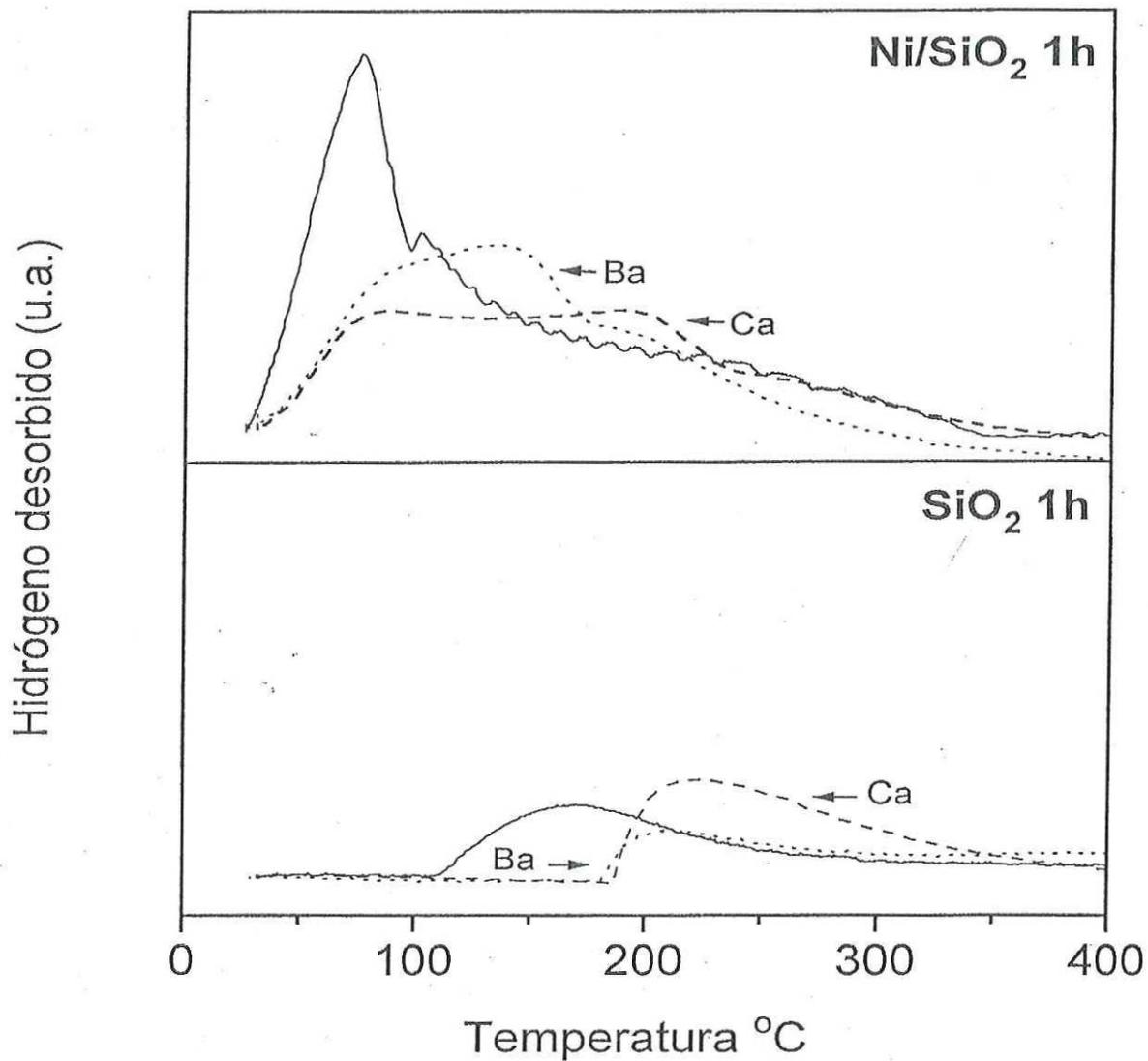


Figura 19. Espectros de TPD en función del promotor. En la parte superior de la gráfica se colocaron los catalizadores Ni/SiO₂. En la parte inferior están colocados los soportes correspondientes. Las líneas continuas corresponden a muestras no promovidas, las líneas punteadas corresponden a muestras promovidas por Ba, y las líneas discontinuas corresponden a muestras promovidas por Ca. En todos los casos, el tiempo de maduración es de 1 hora.

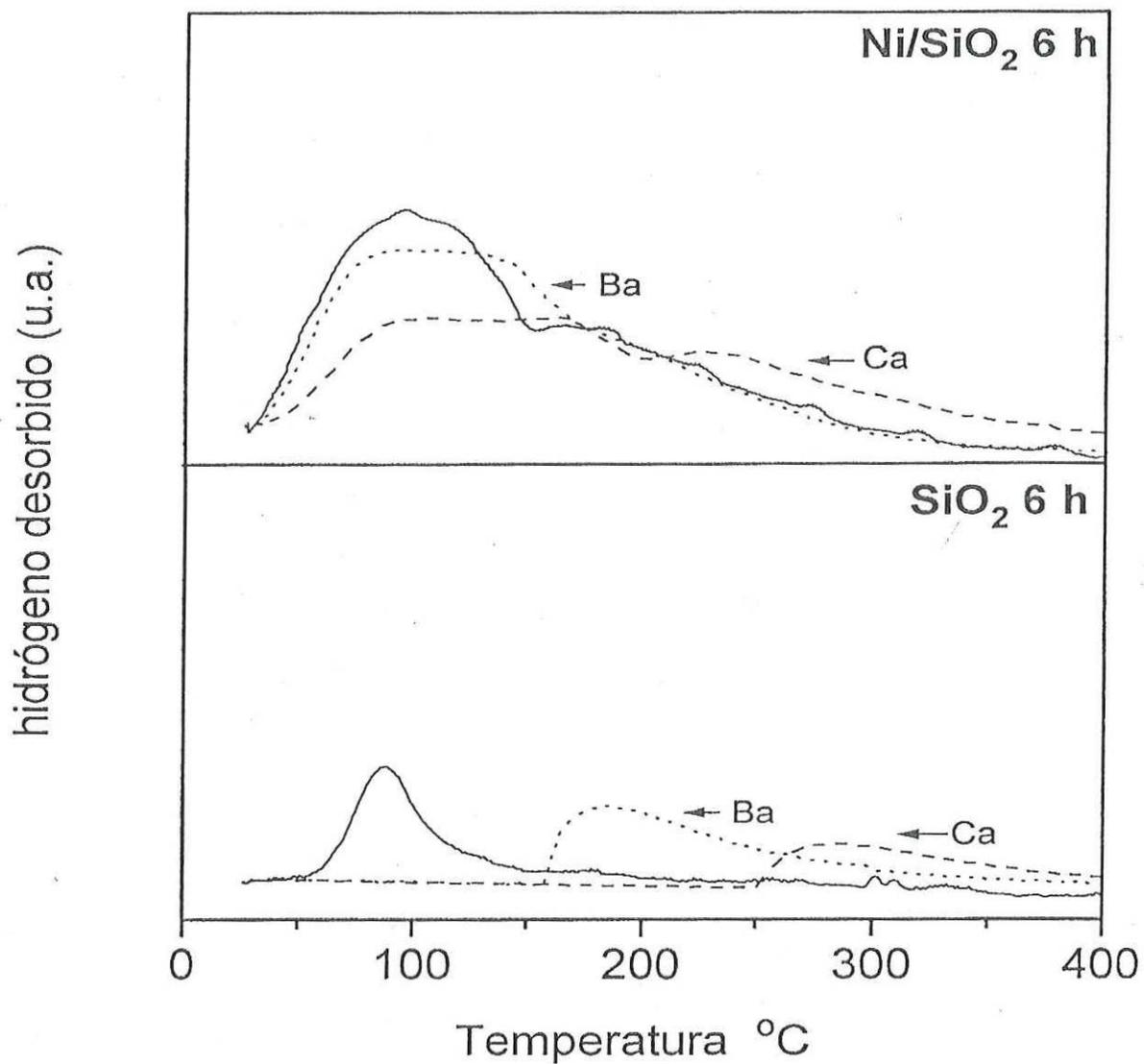


Figura 20. Espectros de TPD en función del promotor. En la parte superior de la gráfica se colocaron los catalizadores Ni/SiO₂. En la parte inferior están colocados los soportes correspondientes. Las líneas continuas corresponden a muestras no promovidas, las líneas punteadas corresponden a muestras promovidas por Ba, y las líneas discontinuas corresponden a muestras promovidas por Ca. En todos los casos, el tiempo de maduración es de 6 horas.

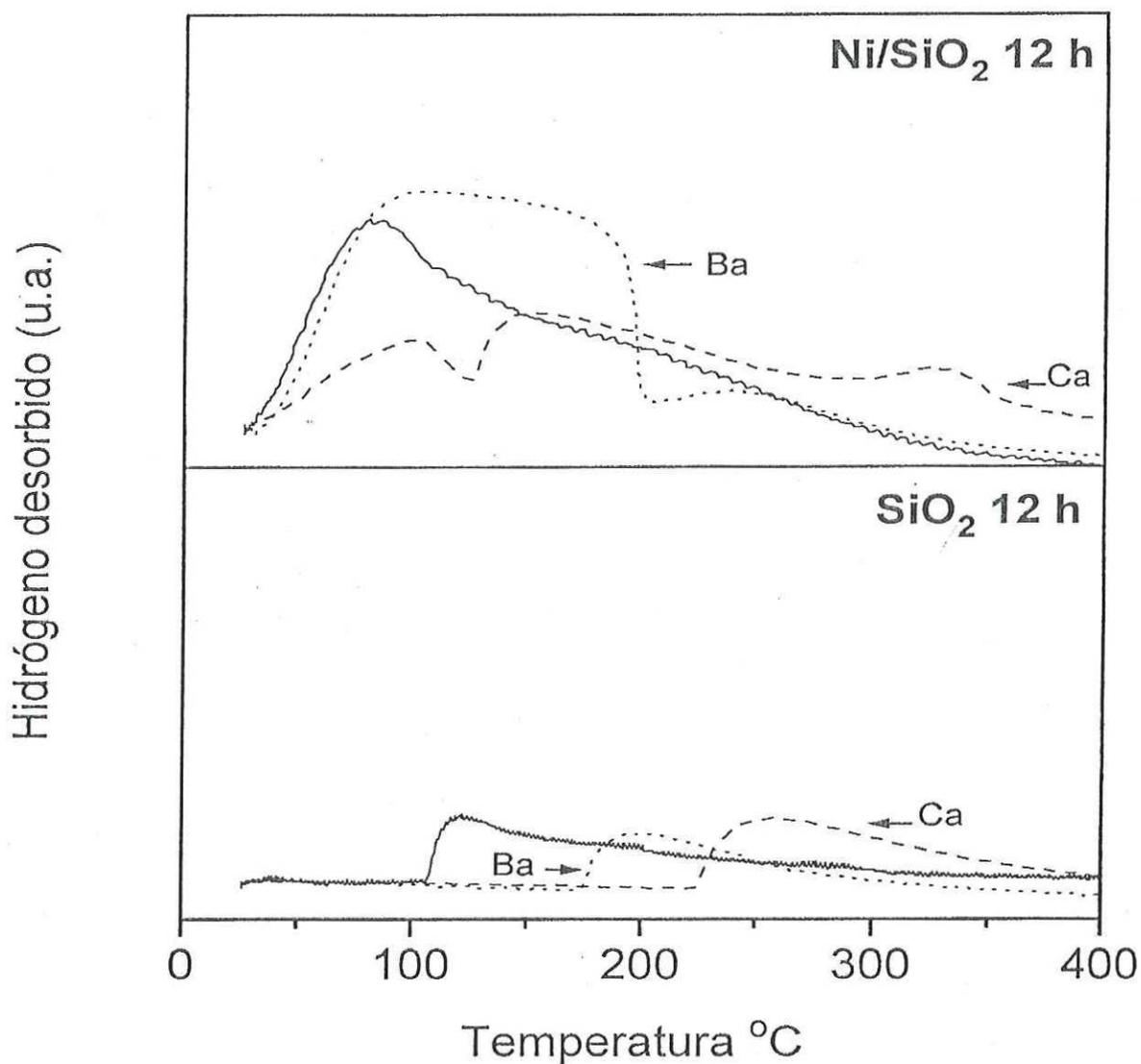


Figura 21. Espectro de TPD en función del promotor. En la parte superior de la gráfica se colocaron los catalizadores Ni/SiO₂. En la parte inferior están colocados los soportes correspondientes. Las líneas continuas corresponden a muestras no promovidas, las líneas punteadas corresponden a muestras promovidas por Ba, y las líneas discontinuas corresponden a muestras promovidas por Ca. En todos los casos, el tiempo de maduración es de 12 horas.

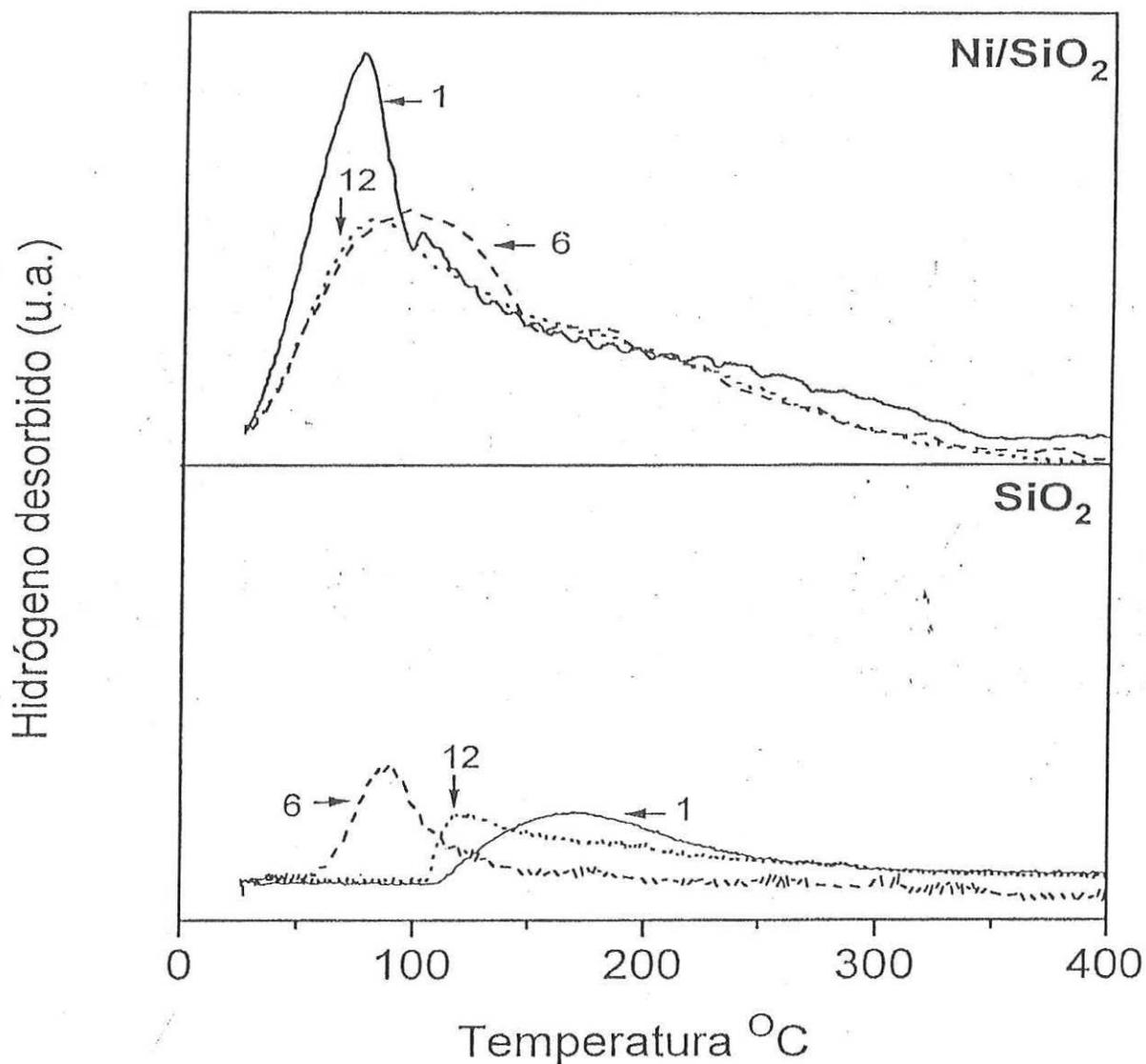


Figura 22. Espectros de TPD en función del tiempo de maduración. En la parte superior de la gráfica se colocaron los catalizadores Ni/SiO_2 . En la parte inferior están colocados los soportes correspondientes. Las líneas continuas corresponden a muestras maduras por 1 hora, las líneas discontinuas corresponden a muestras maduras por 6 horas, y las líneas punteadas corresponden a muestras maduras por 12 horas. En todos los casos, no hay agente promotor.

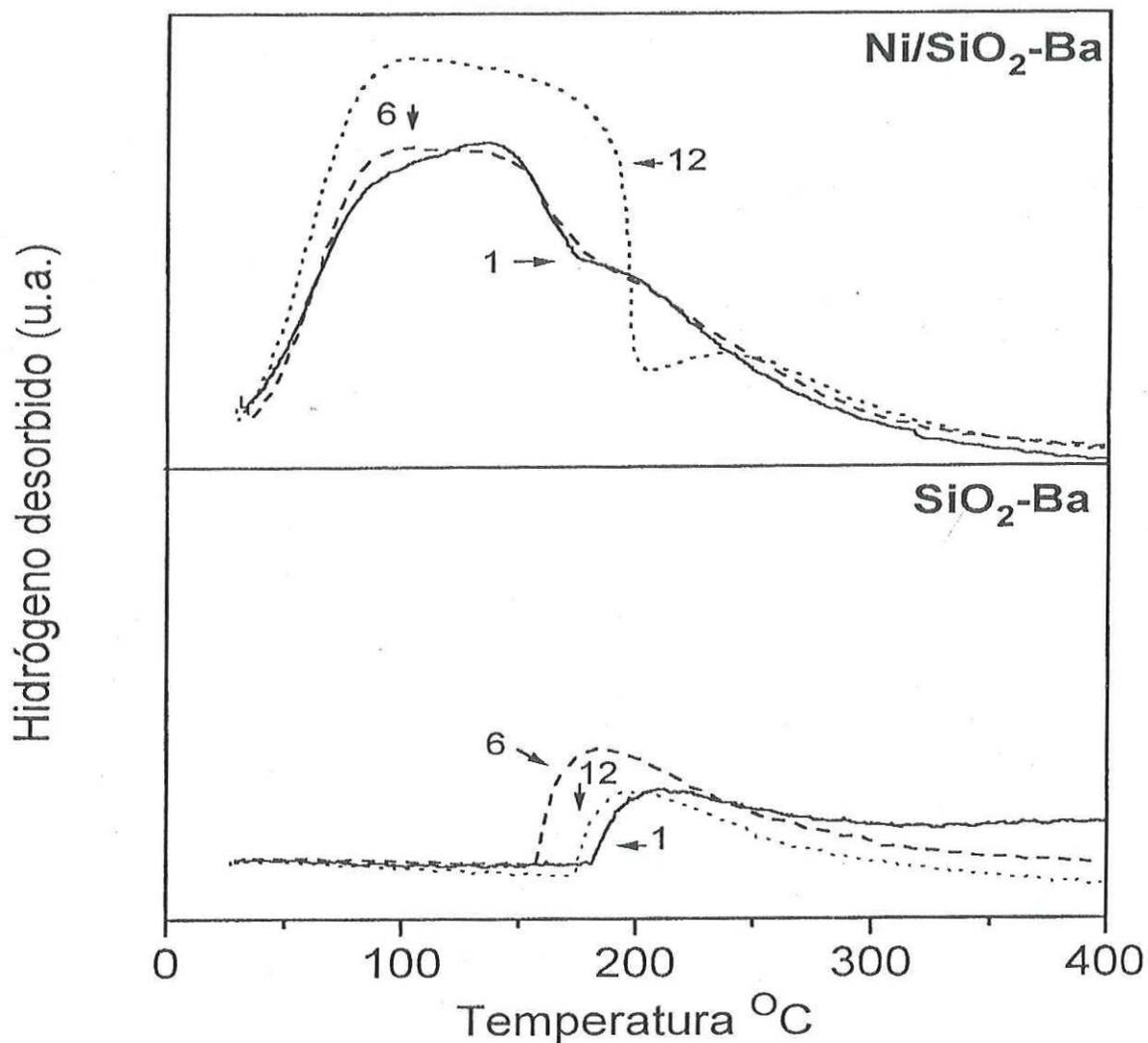


Figura 23. Espectros de TPD en función del tiempo de maduración. En la parte superior de la gráfica se colocaron los catalizadores Ni/SiO₂. En la parte inferior están colocados los soportes correspondientes. Las líneas continuas corresponden a muestras maduras por 1 hora, las líneas discontinuas corresponden a muestras maduras por 6 horas, y las líneas punteadas corresponden a muestras maduras por 12 horas. En todos los casos, el agente promotor es bario.

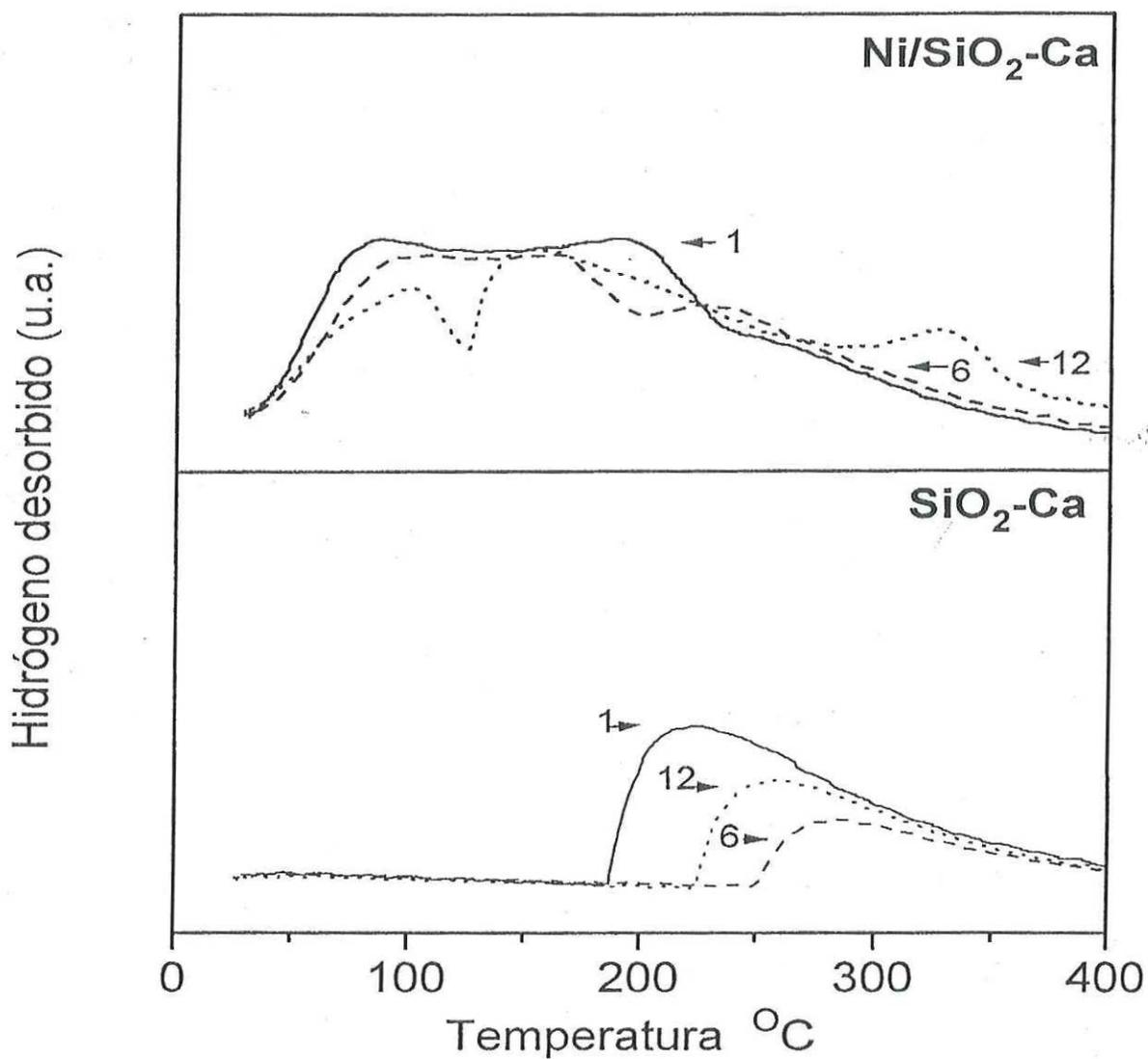


Figura 24. Espectro de TPD en función del tiempo de maduración. En la parte superior de la gráfica se colocaron los catalizadores Ni/SiO₂. En la parte inferior están colocadas los soportes correspondientes. Las líneas continuas corresponden a muestras maduras por 1 hora, las líneas discontinuas corresponden a muestras maduras por 6 horas, y las líneas punteadas corresponden a muestras maduras por 12 horas. En todos los casos, el agente promotor es calcio.

Tabla III. Cantidad de hidrógeno desorbida por los soportes como función de la maduración

Muestra	Maduración (horas)	mol de H ₂ /m ² (*)	mol de H ₂ /mol de Ca o Ba
SiO ₂	1	0.143	—
	6	0.033	—
	12	0.108	—
SiO ₂ -Ba	1	0.303	1870.8
	6	0.225	1115.4
	12	0.146	760.9
SiO ₂ -Ca	1	0.120	270.1
	6	0.106	204.5
	12	0.161	219.6

(*) Por total de área superficial (S_{BET})

IV.2.2. Catalizadores de níquel-sílice.

Se observó que se registraron picos adicionales a temperaturas altas (240 y 337 °C), para los catalizadores promovidos con 6 y 12 horas de maduración (Figs 20 y 21). En varios espectros, los picos de desorción de los soportes correspondientes se observaron como hombros. Se observaron picos de desorción de hidrógeno a 80 °C en los espectros de Ni/SiO₂ para todos los tiempos de maduración. Para los catalizadores de níquel promovidos por bario o calcio, se detectó, además, una banda muy ancha en el rango de 80 a 200 °C, lo que sugiere la presencia de varios picos fusionados (Figs 23 y 24). El tamaño de partícula promedio, que se calculó a partir de la cantidad de hidrógeno desorbido, estuvo en un rango de 6 a 9 nm. En la Tabla IV se presentan las cantidades de hidrógeno desorbido.

En general, se observó (Tabla IV) que para todos los catalizadores madurados por 1 hora se presentó la mayor adsorción de hidrógeno en moles g⁻¹. Para estas muestras el máximo, de

adsorción de hidrógeno correspondió a la muestra promovida por bario. Se observó que para todas las muestras el mínimo de adsorción de hidrógeno en moles g^{-1} se presentó para los catalizadores madurados por 6 horas. Comparando con todos los tiempos de maduración, la muestra de Ni/SiO_2 promovida por calcio fué la que presentó el mínimo general de adsorción de hidrógeno, para todas las muestras.

Tabla IV. Cantidad de hidrógeno desorbido por los catalizadores de Ni/SiO_2 .

Muestra	Maduración (horas)	mol de H_2/g	mol de $\text{H}_2/\text{m}^2 \times 10^4(*)$
SiO_2	1	0.2	7.69
	6	0.17	12.5
	12	0.11	8.6
$\text{Ni/SiO}_2\text{-Ba}$	1	0.95	5.58
	6	0.1	8.22
	12	0.129	8.06
$\text{Ni/SiO}_2\text{-Ca}$	1	0.1	5.77
	6	0.08	6.41
	12	0.1	4.95

(*) Por total de área superficial (S_{BET})

IV.3. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).

IV.3.1. Soportes de SiO_2 .

Los soportes de SiO_2 no promovidos, y los promovidos por calcio o por bario, resultaron completamente transparentes en la zona de 200 a 800 nm. Por esta razón, se utilizaron como corrección de fondo para las muestras de Ni/SiO_2 .

IV.3.2. Catalizadores de Ni/SiO₂.

Los espectros de DRS de los catalizadores de Ni/SiO₂ se muestran en las Figuras 25 a 27. La principal banda de absorción es ancha con un máximo alrededor de 410 a 415 nm, y se relacionó con especies octahedrales de níquel (Ni[O]). Esta banda es típica de la transición electrónica ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ de los iones d⁸ (Cotton y Wilkinson, 1993), la cual es especialmente sensible a los cambios en el campo eléctrico generados por los ligandos en la segunda esfera de coordinación del níquel, por ejemplo en este caso, los iones oxígeno. Se observó un desplazamiento de la banda de absorción principal en todos los espectros de los catalizadores de Ni no promovidos y los promovidos por bario o calcio, madurados por 6 horas. Para los catalizadores correspondientes a 1 y 12 horas de maduración se encontró que la banda correspondiente al níquel octahedral se localizó en la región normal de absorción.

IV.4. Difracción de rayos-X (XRD).

IV.4.1. Soportes de SiO₂.

La Figura 28 muestra los difractogramas de rayos-X de los soportes calcinados a 400 °C. Los patrones inferiores corresponden a los soportes de SiO₂ sin promotor, los del medio a los soportes promovidos por Ba, y los patrones superiores corresponden a las muestras promovidas por Ca. Para todas las muestras se encontró un pico ancho en el rango de 15 a 30 grados. Este pico es característico de la sílice amorfa. Para los soportes de SiO₂-Ba, y en especial para las muestras maduradas 1 y 12 horas se encontró una serie adicional de picos a 23 grados y 26 grados, (aparte de la sílice amorfa) siendo especialmente notable el pico localizado a 26 grados. El soporte de SiO₂-Ba madurado por 6 horas sólo presentó el pico ancho entre 15 y 30 grados, característico de la sílice amorfa. Los soportes de SiO₂-Ca madurados 1 y 6 horas fueron amorfos con respecto a los rayos-X. La muestra madurada 12 horas presentó un pico localizado a 23 grados.

IV.4.2. Catalizadores de Ni/SiO₂.

Las Figuras 29-31 muestran los patrones de XRD para todos los catalizadores de níquel. Los patrones de arriba corresponden a las muestras calcinadas y los de abajo corresponden a las

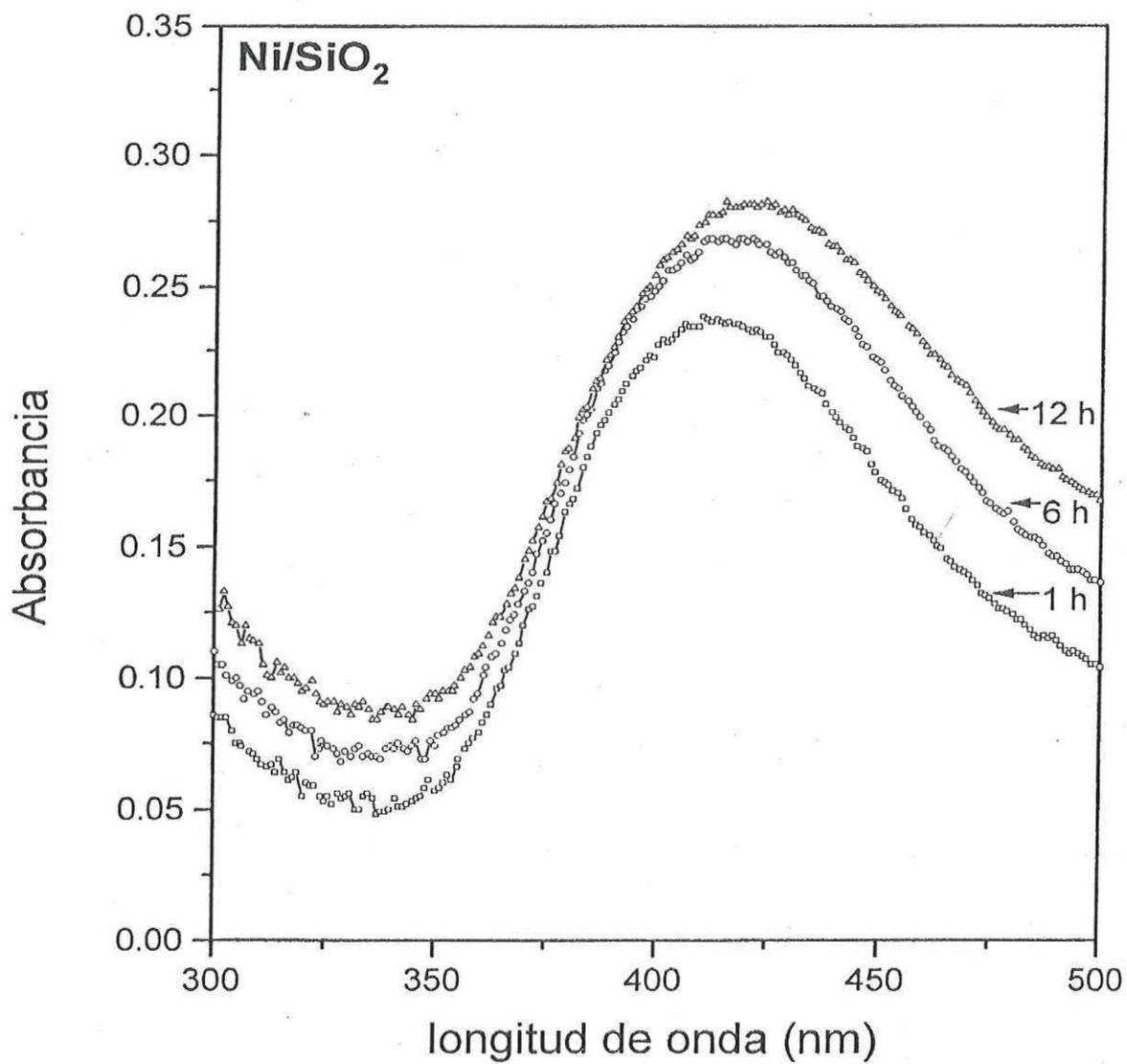


Figura 25. Espectros de reflectancia difusa de catalizadores Ni/SiO₂ en función del tiempo de maduración. 1 hora; Δ 6 horas; \circ 12 horas. En todos los casos hay ausencia de promotor.

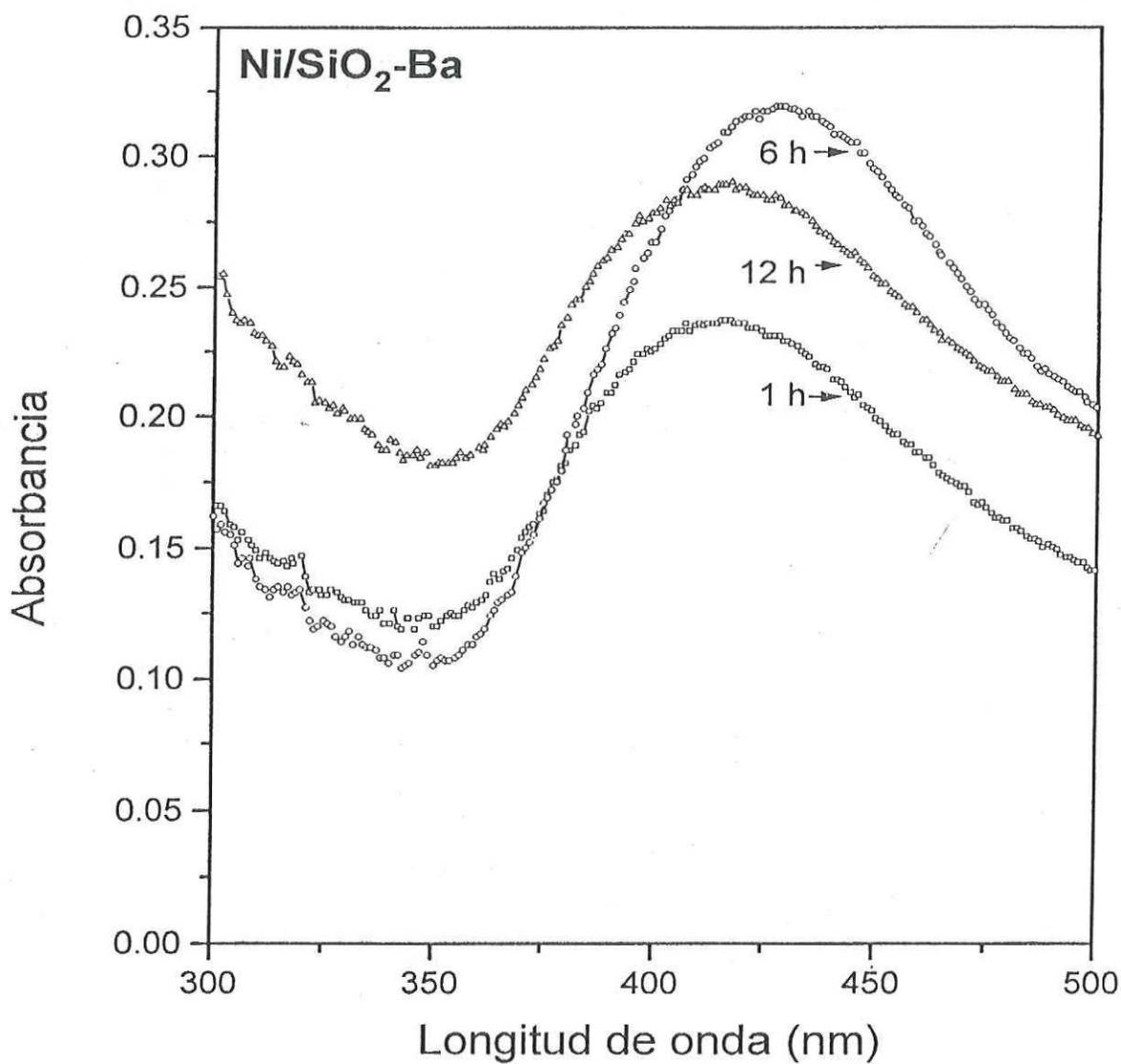


Figura 26. Espectros de reflectancia difusa de catalizadores Ni/SiO₂ en función del tiempo de maduración. 1 hora; Δ 6 horas; \circ 12 horas. En todos los casos el promotor es Ba.

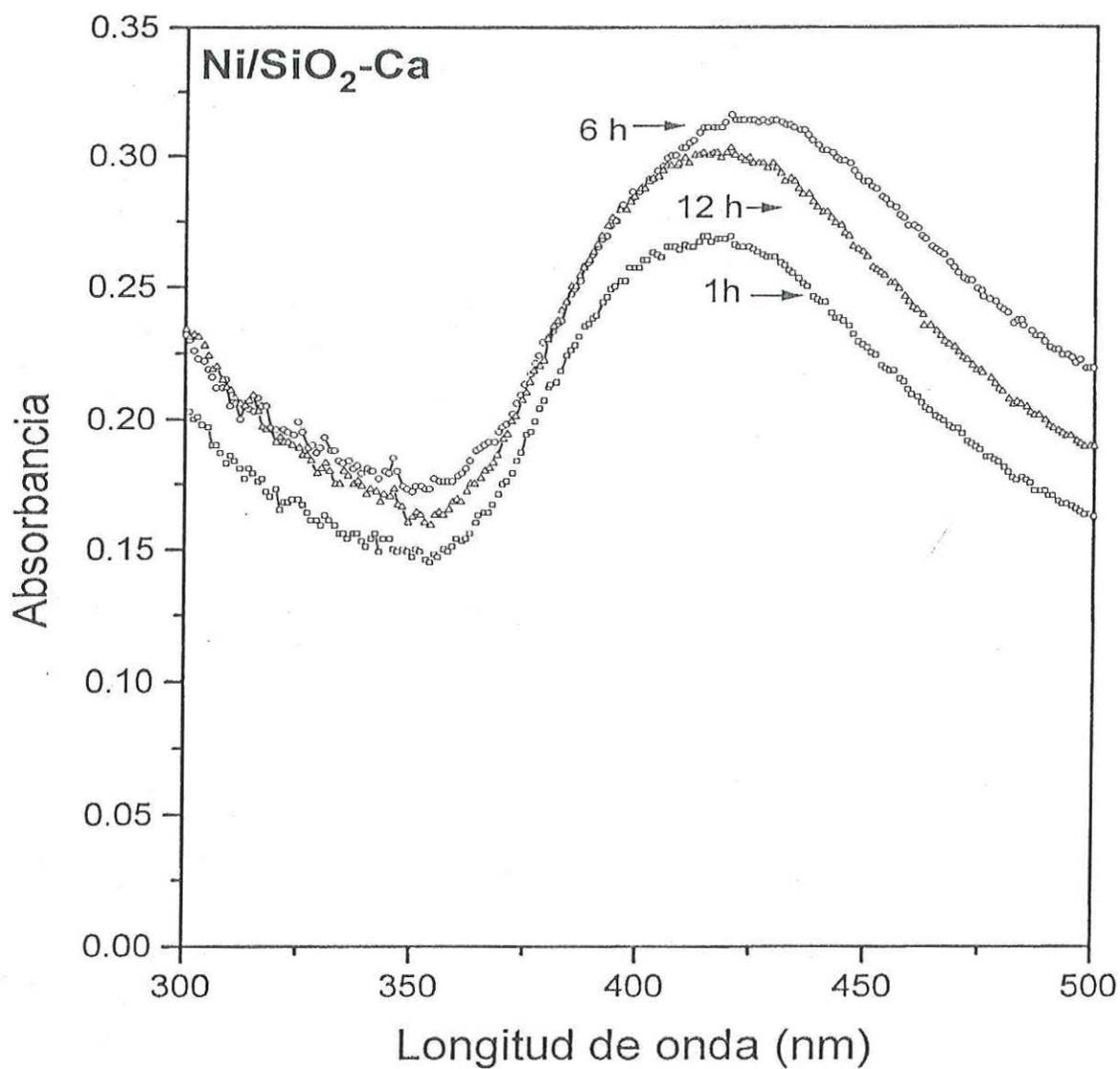


Figura 27. Espectros de reflectancia difusa de catalizadores Ni/SiO₂ en función del tiempo de maduración. 1 hora; Δ 6 horas; \circ 12 horas. En todos los casos el promotor es Ca.

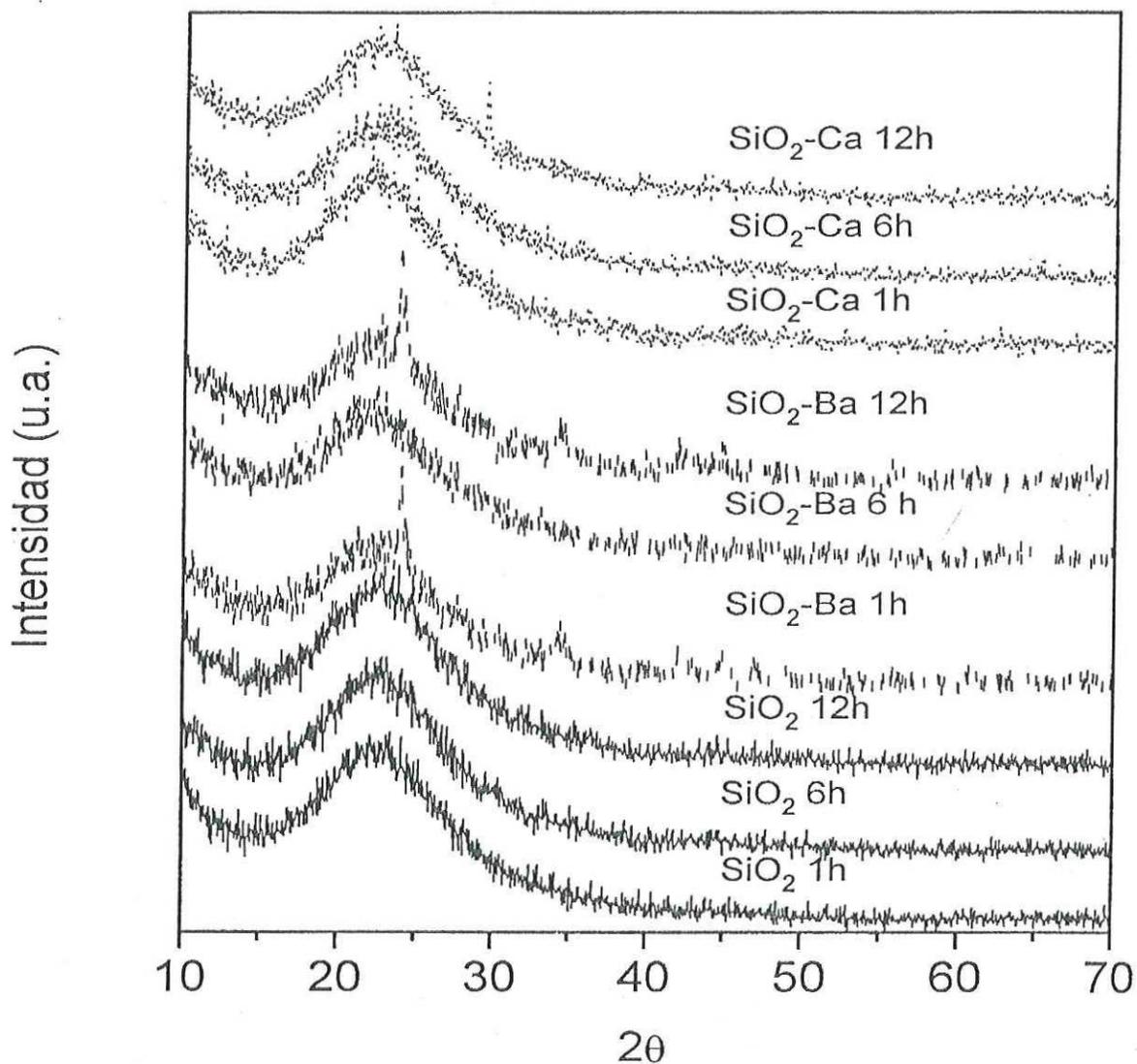


Figura 28. Difractogramas de rayos-X de los soportes de SiO_2 en función del promotor y del tiempo de maduración. Las líneas continuas corresponden a muestras sin promotor, las líneas discontinuas a muestras de soportes promovidos por Ba, y las líneas punteadas, a muestras de soportes promovidos por Ca. Los tiempos se marcan arriba del difractograma correspondiente.

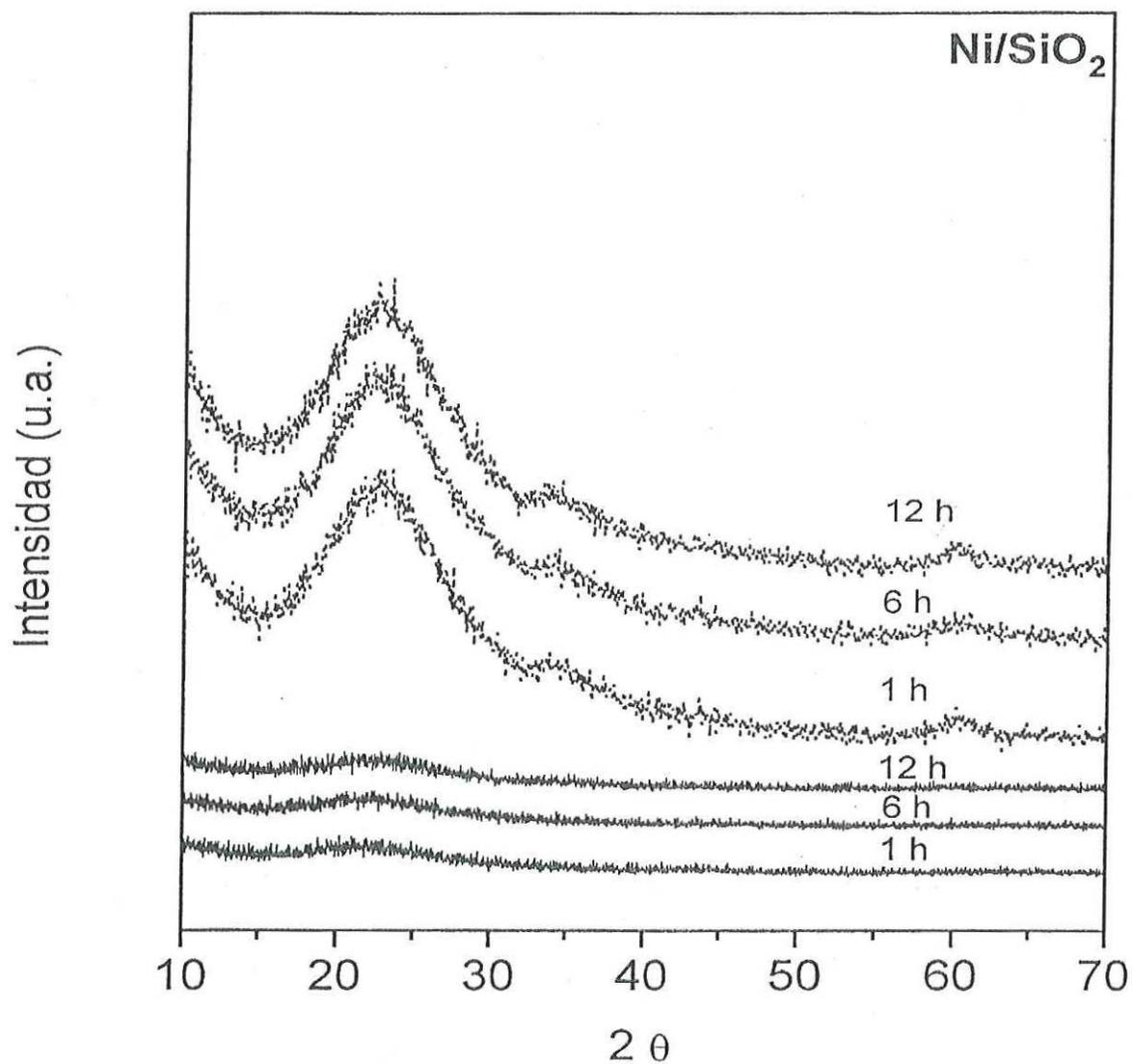


Figura 29. Difractogramas de rayos-X de catalizadores Ni/SiO₂ en función del tiempo de maduración. Las líneas continuas corresponden a muestras reducidas en hidrógeno, las líneas punteadas corresponden a muestras calcinadas. Los tiempos se marcan arriba del patrón correspondiente. En todos los casos el promotor está ausente.

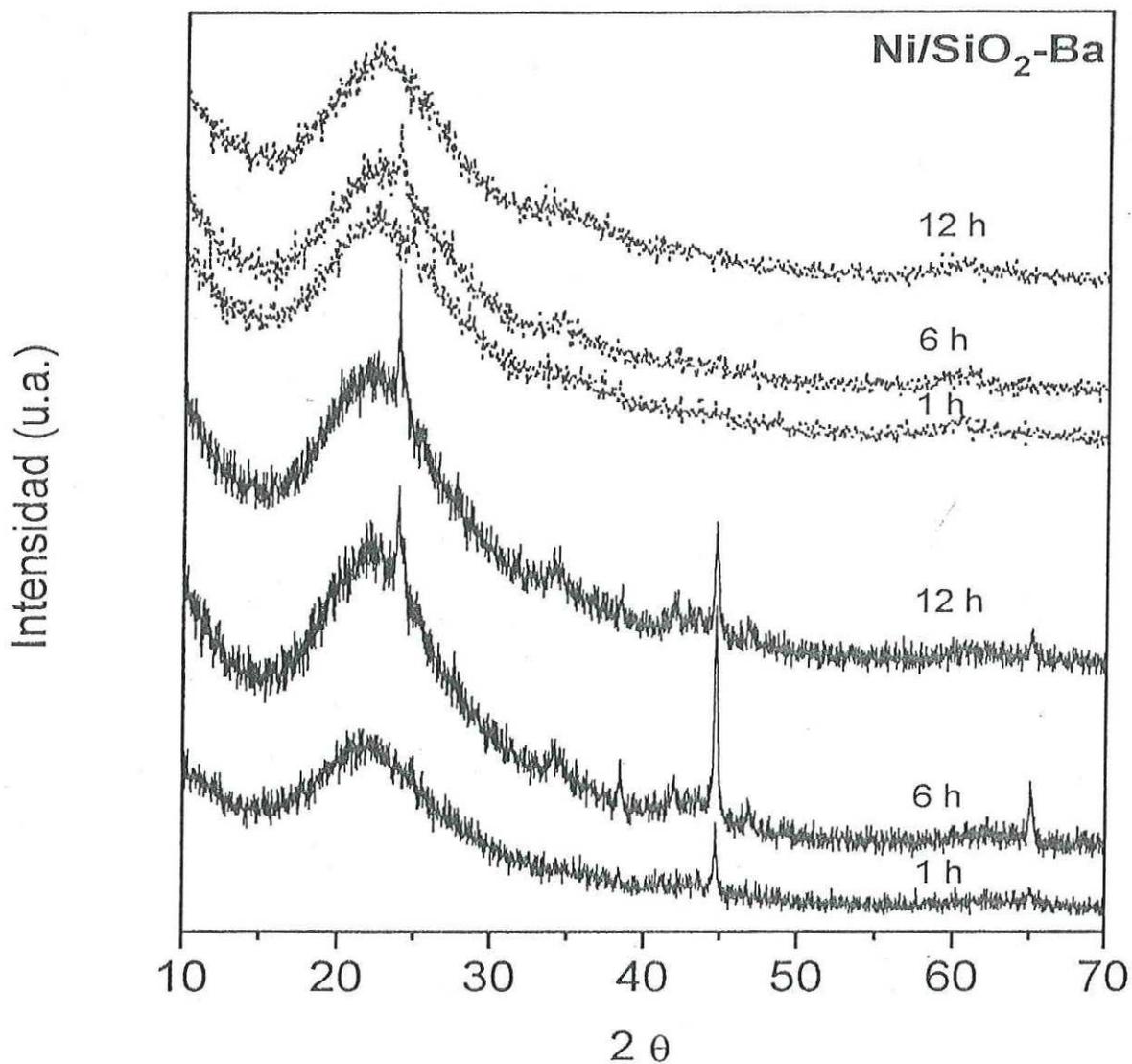


Figura 30. Difractogramas de rayos-X de catalizadores Ni/SiO₂ en función del tiempo de maduración. Las líneas continuas corresponden a muestras reducidas en hidrógeno, las líneas punteadas corresponden a muestras calcinadas. Los tiempos se marcan arriba del patrón correspondiente. En todos los casos el promotor es Ba.

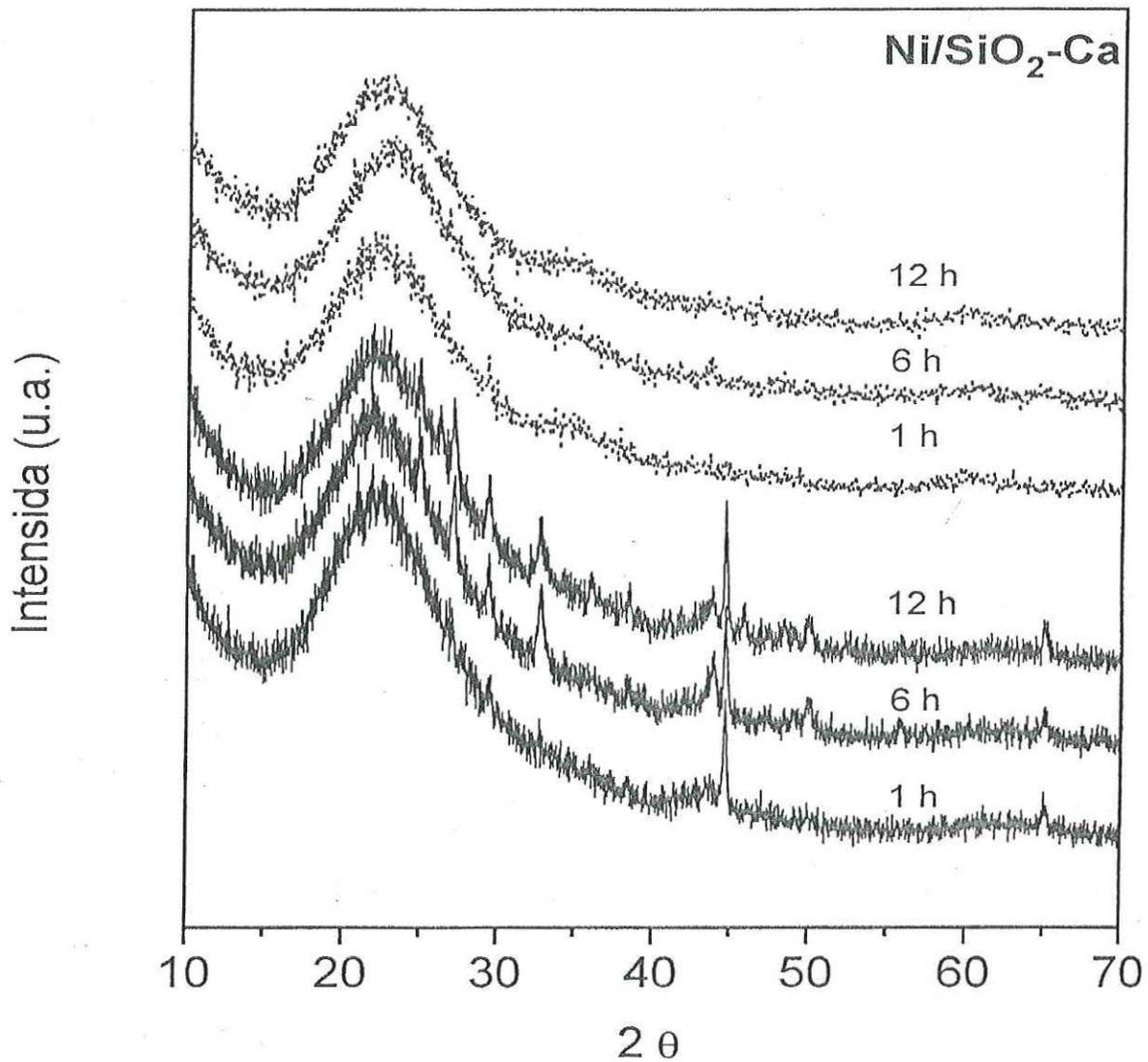


Figura 31. Difractograma de rayos-X de catalizadores Ni/SiO₂ en función del tiempo de maduración. Las líneas continuas corresponden a muestras reducidas en hidrógeno, las líneas punteadas corresponden a muestras calcinadas. Los tiempos se marcan arriba del patrón correspondiente. En todos los casos el promotor es Ca.

muestras reducidas. En todos los casos se observó un pico ancho en el rango de 15 a 30 grados. Este pico es característico de la sílice amorfa. No se encontraron otras fases cristalinas en las muestras calcinadas. Los catalizadores de Ni/SiO₂-Ba y Ni/SiO₂-Ca después de la reducción con hidrógeno mostraron un pico muy intenso a 44.5, el cual se identificó con los planos (111) de níquel metálico. Se observaron picos en el rango de 23 a 35 grados, los cuales no fueron identificados. Se observó otro pequeño pico a 43 grados, el cual se asignó a óxido de níquel (NiO).

La intensidad de los picos dependió del tiempo de maduración, encontrándose el máximo a 6 horas.

IV.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para fines de comparación todas las micrografías de SEM fueron tomadas a 10 kV, con un poder de aumento de 1000 X. La escala de la foto original correspondía a 10 micrones (μm), pero para fines de una mejor visualización de las partículas ésta se amplió a 20 micrones.

IV.5.1. Soportes.

Las micrografías de SEM para los soportes de sílice se muestran en las figuras 32-34. Se observó que tanto los soportes de sílice no promovidos (Fig 32 B), como los promovidos por bario (Fig 33 A) o calcio (Fig 34 A), madurados por 1 hora muestran características morfológicas muy parecidas al ácido silícico no tratado. En estos casos, se observaron partículas casi completamente lisas, sin una aparente porosidad. Se observó en las micrografías de las muestras de sílice no promovidas (Figs 32 C y 32 D) y promovidas por bario (Figs 33 B y 33 C) o calcio (Figs 34 B y 34 C), maduradas por 6 y 12 horas, una aparente agregación de partículas muy pequeñas, que dan lugar a la formación de partículas más grandes. Para algunas de las partículas, se logró observar cierta porosidad, siendo estos poros menores de 1 μm.

IV.5.2. Catalizadores de níquel.

Las micrografías de los catalizadores de níquel se muestran en las Figuras 35 a 37. Se observó que no hay una diferencia morfológica aparente entre los catalizadores de Ni/SiO₂, no promovidos y los promovidos por Ca o Ba.

Sin embargo, es interesante observar que en todas las muestras de catalizadores de Ni/SiO₂ la formación de partículas grandes, es debida a la nucleación y posterior crecimiento de

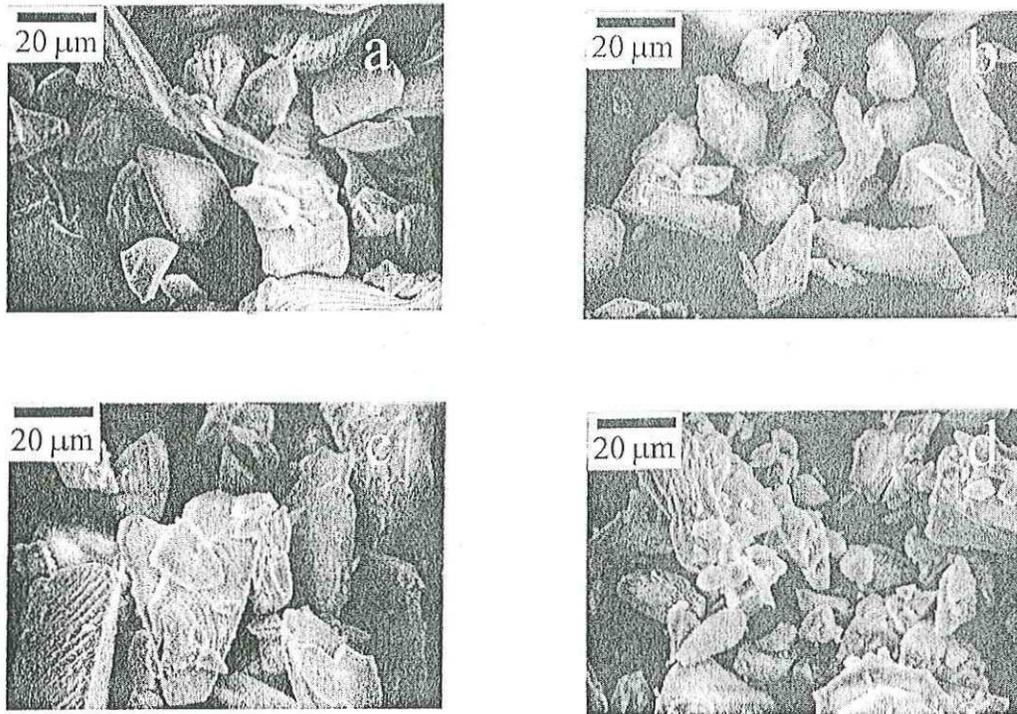


Figura 32. Micrografías de SEM de a) ácido silícico puro; b) $\text{SiO}_2\text{-Ba}$; c) $\text{SiO}_2\text{-Ca}$ y d) SiO_2 . En todos los casos la maduración fue de 1 hora, excepto para el ácido silícico puro.

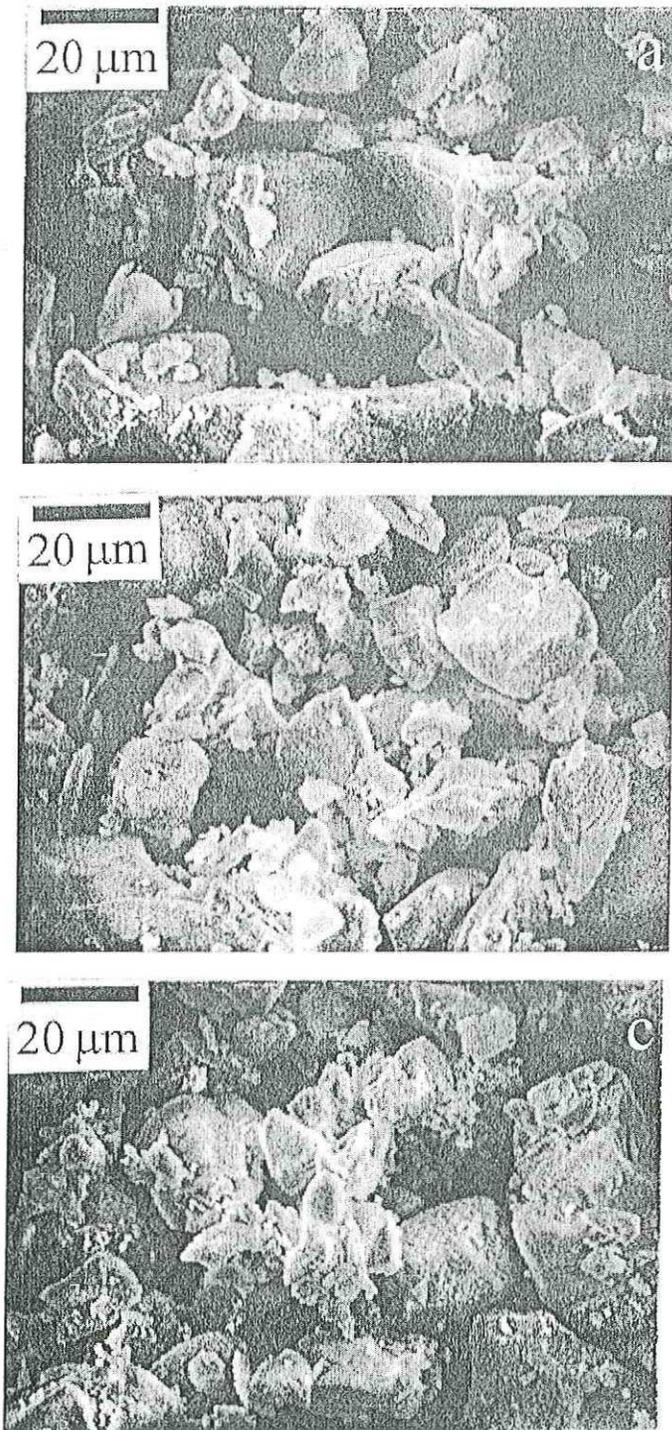


Figura 33. Micrografías de SEM de a) SiO_2 ; b) SiO_2 -Ba y c) SiO_2 -Ca. En todos los casos la maduración fue de 6 horas.

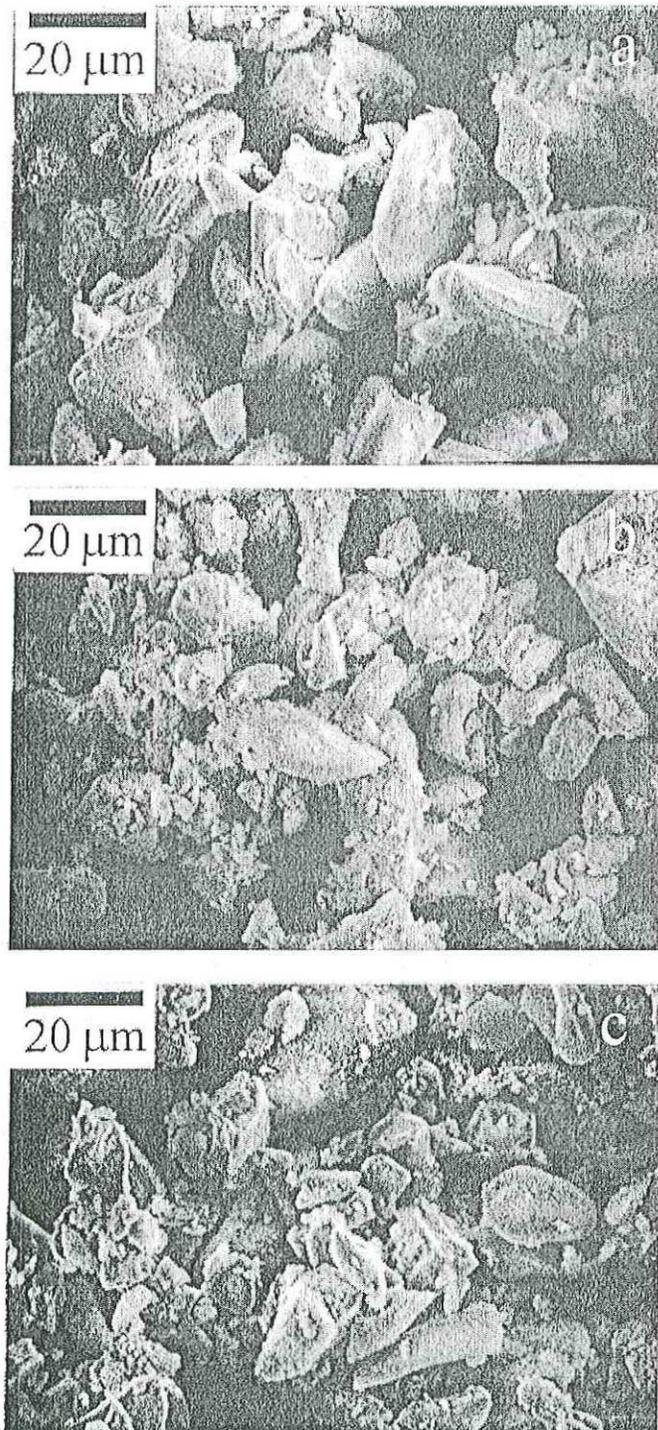


Figura 34. Micrografías de SEM de a) SiO_2 ; c) SiO_2 -Ba y d) SiO_2 -Ca. En todos los casos la maduración fue de 12 horas.

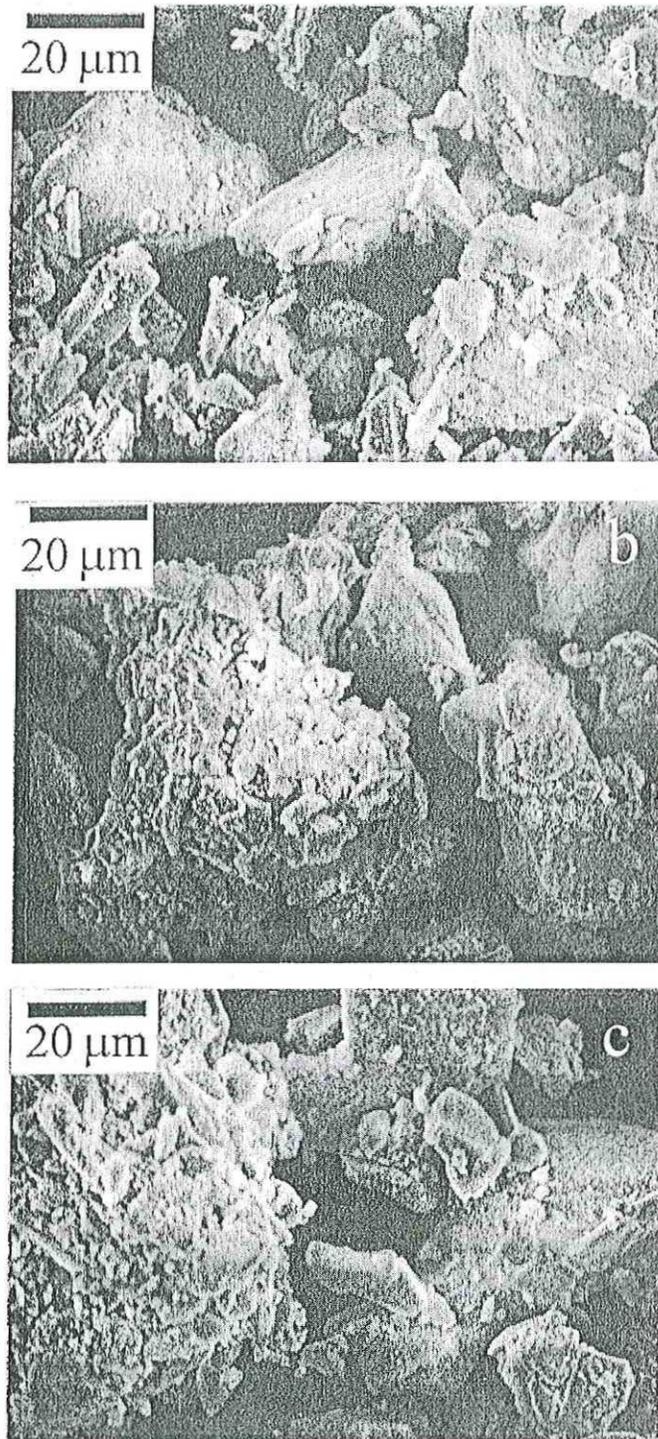


Figura 35. Micrografías de SEM de a) Ni/SiO₂; b) Ni/SiO₂-Ba y c) Ni/SiO₂-Ca. En todos los casos la maduración fue de 1 hora.

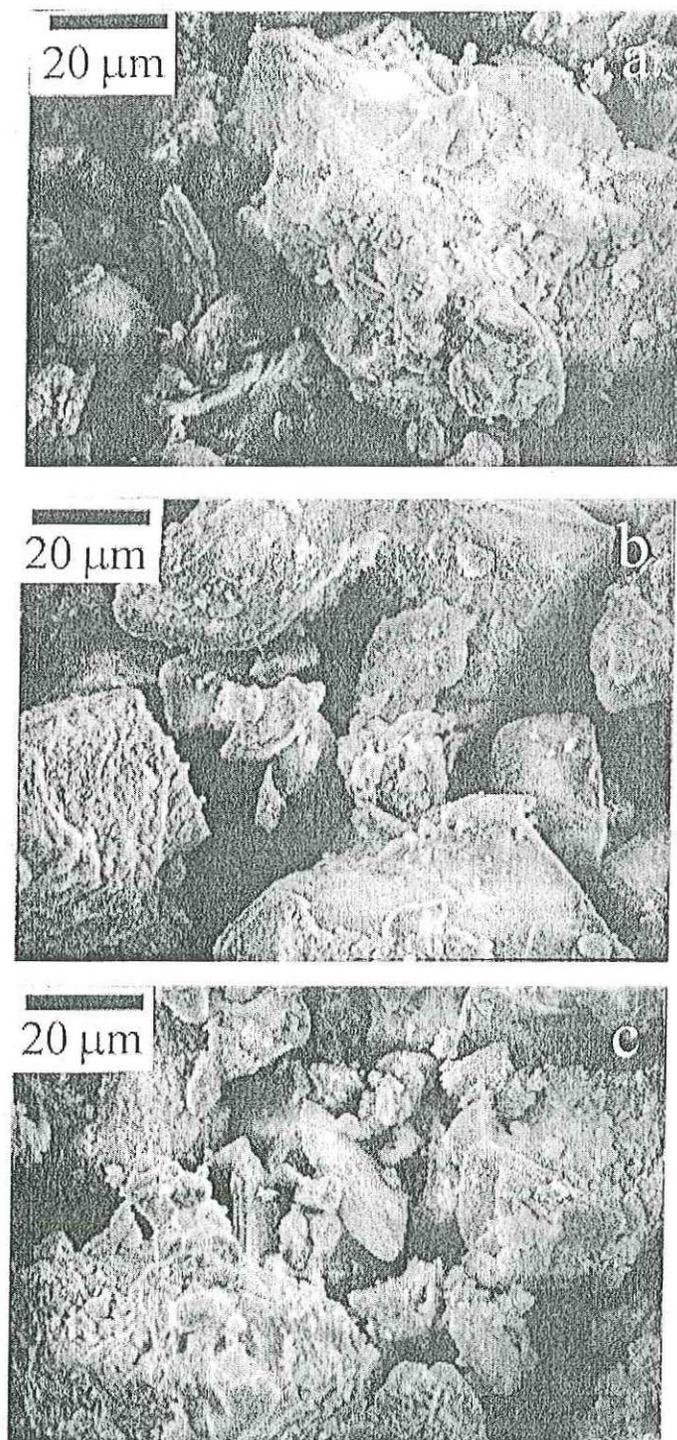


Figura 36. Micrografías de SEM de a) Ni/SiO₂; b) Ni/SiO₂-Ba y c) SiO₂-Ca. En todos los casos la maduración fue de 6 horas.

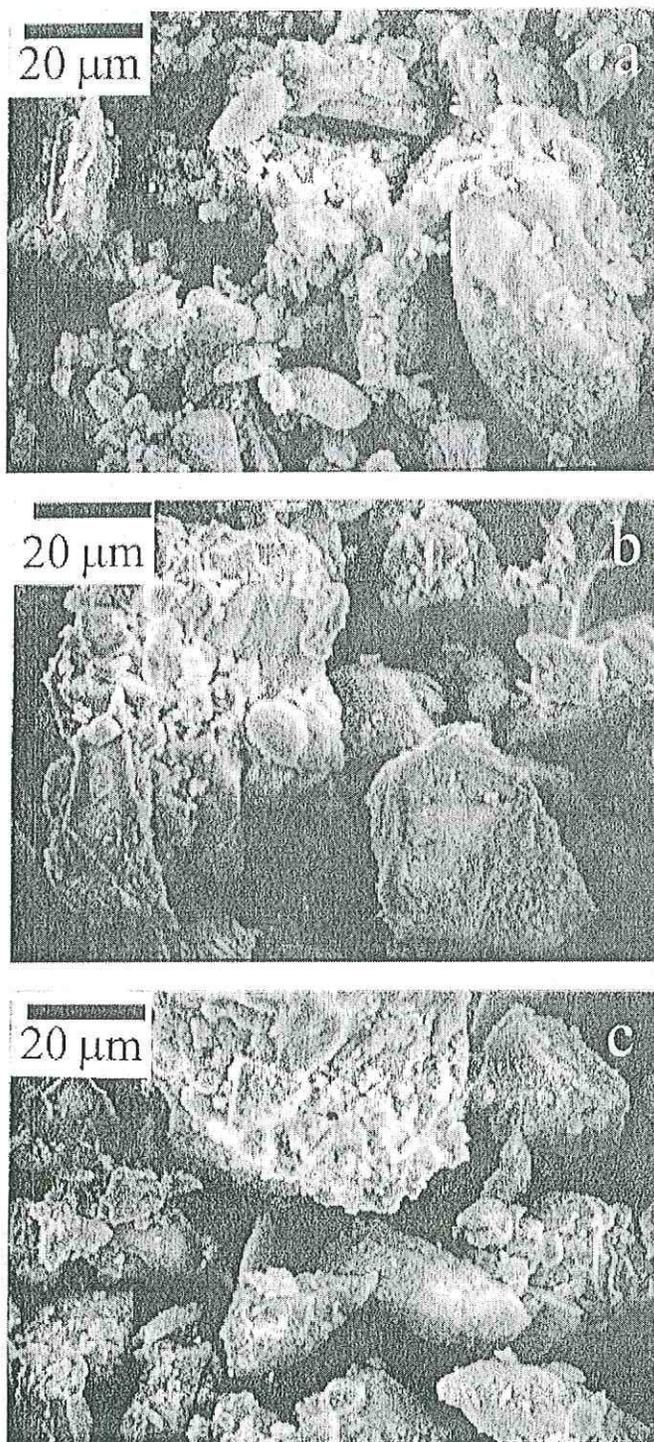


Figura 37. Micrografías de SEM de a) Ni/SiO₂; b) Ni/SiO₂-Ba y d) Ni/SiO₂-Ca. En todos los casos la maduración fue de 12 horas.

partículas mas pequeñas, lo cuál esta de acuerdo con el mecanismo de maduración propuesto por Ostwald para los geles de sílice precipitados en medio básico (Brinker y Scherer, 1990).

Se observó que en apariencia, no hay un efecto de la maduración de los geles y del promotor sobre la morfología de los soportes para los geles madurados por 6 y 12 horas no promovidos y promovidos por bario o calcio.

IV.5.3. Espectroscopía de electrones dispersados (EDS).

El contenido de níquel medido por EDS para todos los catalizadores se muestra en la Tabla V. Las concentraciones de níquel fueron mas bajas que las nominales, indicando que algunos iones permanecen en solución después del paso de precipitación, probablemente, en la forma de complejos de hexaamina. El contenido de níquel dependió del tipo de catalizador. Los catalizadores de Ni/SiO₂ mostraron concentraciones más altas de níquel que los catalizadores de Ni/SiO₂-Ba(Ca). Esto sugiere que durante la precipitación, las tierras alcalinas compiten con los cationes de Ni por las uniones con sílicio.

Tabla V. Concentración de Ni y razón molar promotor/Ni para los catalizadores de Ni/SiO₂.

Catalizador	maduración, (h)	contenido de níquel, (wt %)	promotor/razón molar de Ni
Ni-SiO ₂	1	8.0	—
	6	8.5	—
	12	8.5	—
Ni/SiO ₂ -Ba	1	6.0	0.15
	6	6.5	0.26
	12	7.0	0.25
Ni/SiO ₂ -Ca	1	8.0	0.53
	6	6.0	0.60
	12	6.0	0.60

IV.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los histogramas de distribución de partículas medidos por microscopía electrónica de transmisión, usando el método de campo oscuro, son mostrados en las Figuras 38 a 40.

Se observó que los catalizadores de Ni/SiO₂ tienen una distribución de tamaño de partícula más amplia (0 a 14 nm) que los catalizadores de Ni/SiO₂ promovidos por Ba o Ca (0 a 12 nm). También se observó, que para las muestras de Ni sin promotor hay una mayor dispersión de partículas comparados con las muestras de Ni/SiO₂, promovidas por Ba o por Ca.

Las micrografías de campo oscuro para los catalizadores de Ni/SiO₂ son mostradas en las figuras 41 a 43.

En la Tabla V se comparan los resultados de la distribución de tamaño de partícula promedio, calculados por TEM y por TPD.

Tabla VI. Tamaño de partícula promedio para catalizadores de níquel calculados por TPD y TEM.

Catalizador	Maduración (h)	Tamaño de partícula promedio (nm)	
		TPD	TEM
Ni/SiO ₂	1	4.3	6.2
	6	5.1	6.0
	12	6.4	6.6
Ni/SiO ₂ -Ba	1	7.0	5.2
	6	5.8	4.0
	12	5.3	4.6
Ni/SiO ₂ -Ca	1	10.1	6.0
	6	8.6	5.0
	12	6.4	5.0

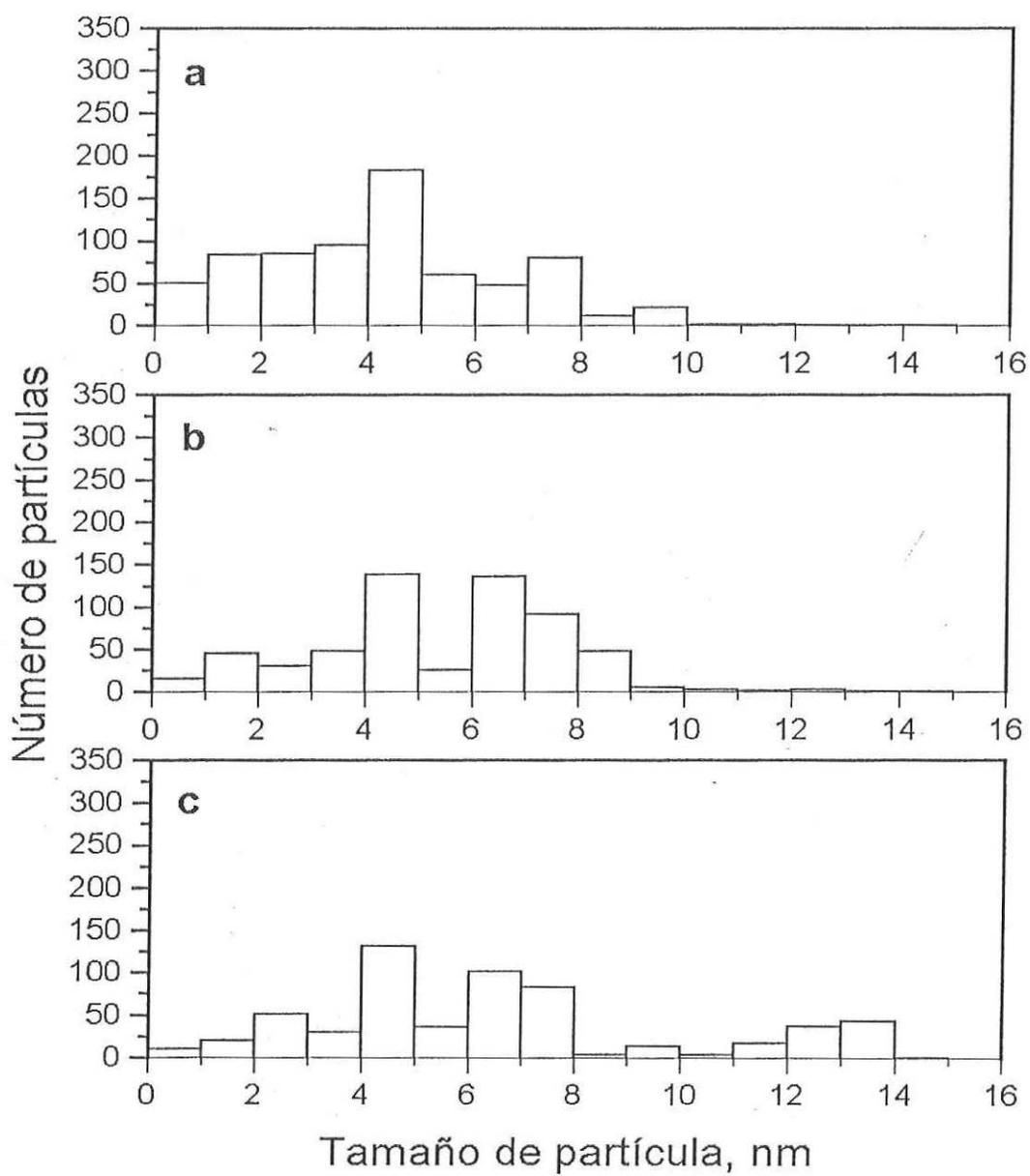


Figura 38. Histogramas de distribución de tamaño para catalizadores de Ni/SiO₂ a diferentes tiempos de maduración: a) 1 hora; b) 6 horas y c) 12 horas. En todos los casos hay ausencia de promotor.

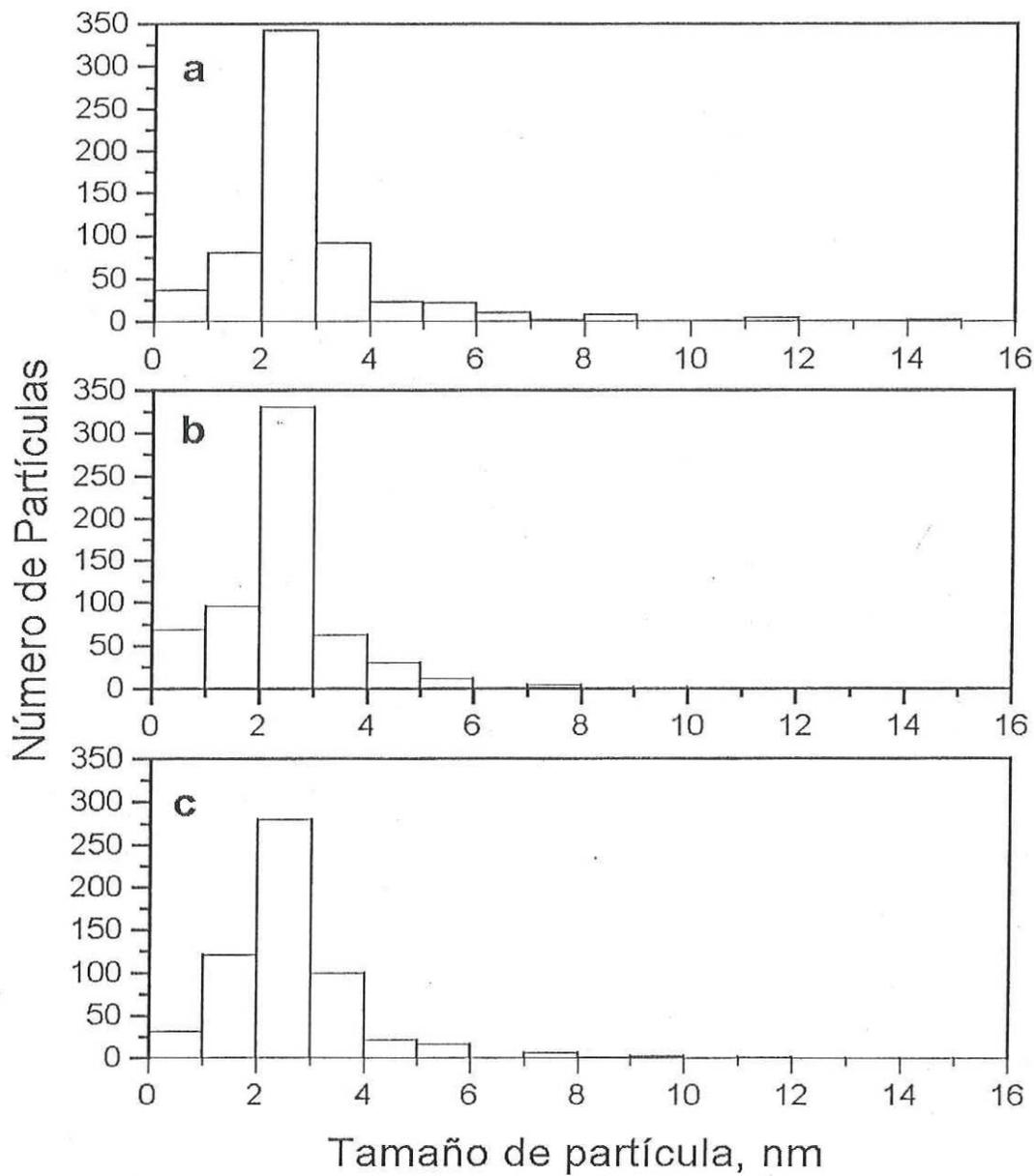


Figura 39. Histogramas de distribución de tamaño para catalizadores de Ni/SiO₂ a diferentes tiempos de maduración: a) 1 hora; b) 6 horas y c) 12 horas. En todos los casos el promotor es Ba.

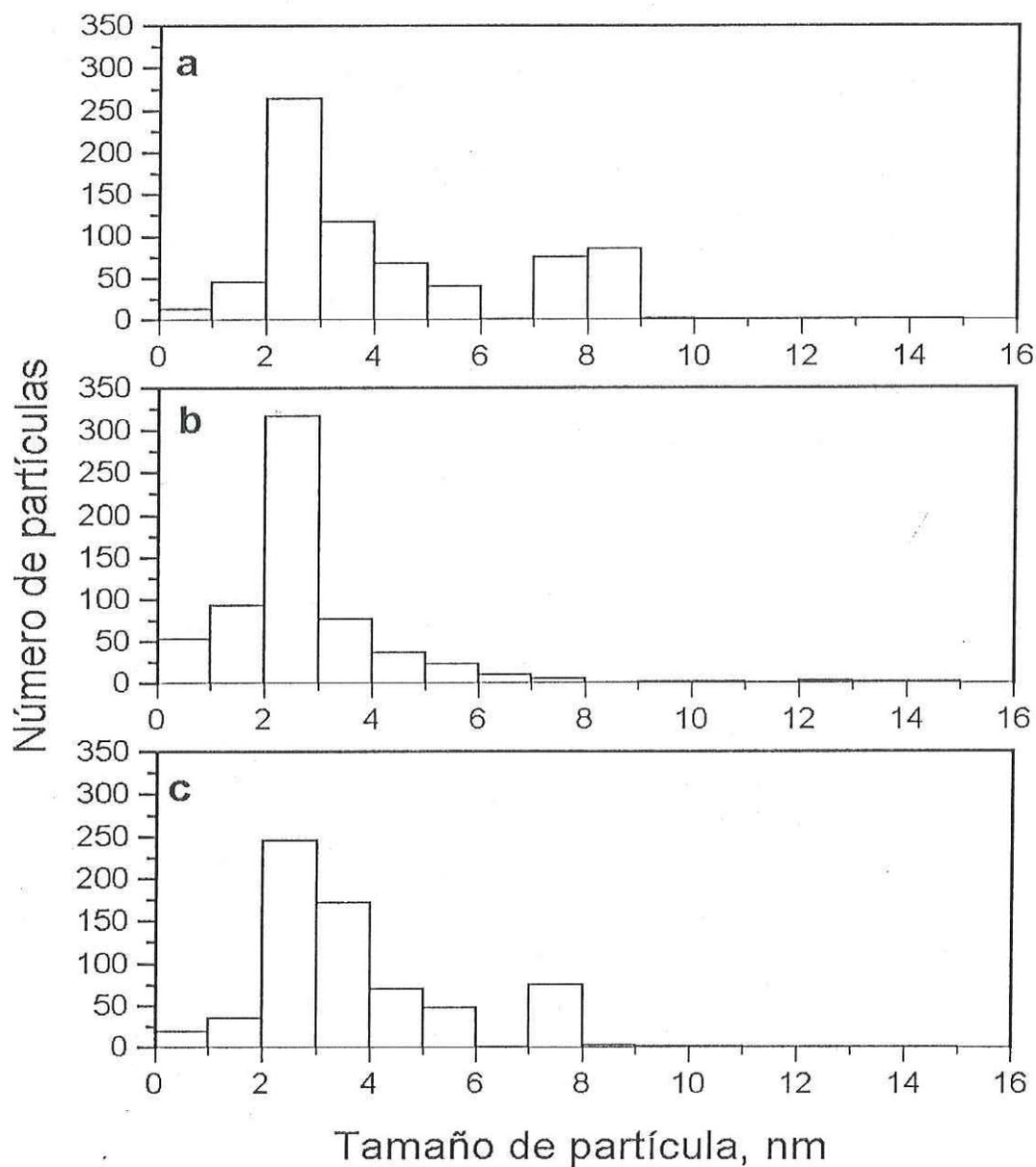


Figura 40. Histogramas de distribución de tamaño para catalizadores de Ni/SiO₂ a diferentes tiempos de maduración: a) 1 hora b) 6 horas y c) 12 horas. En todos los casos el promotor es Ca.

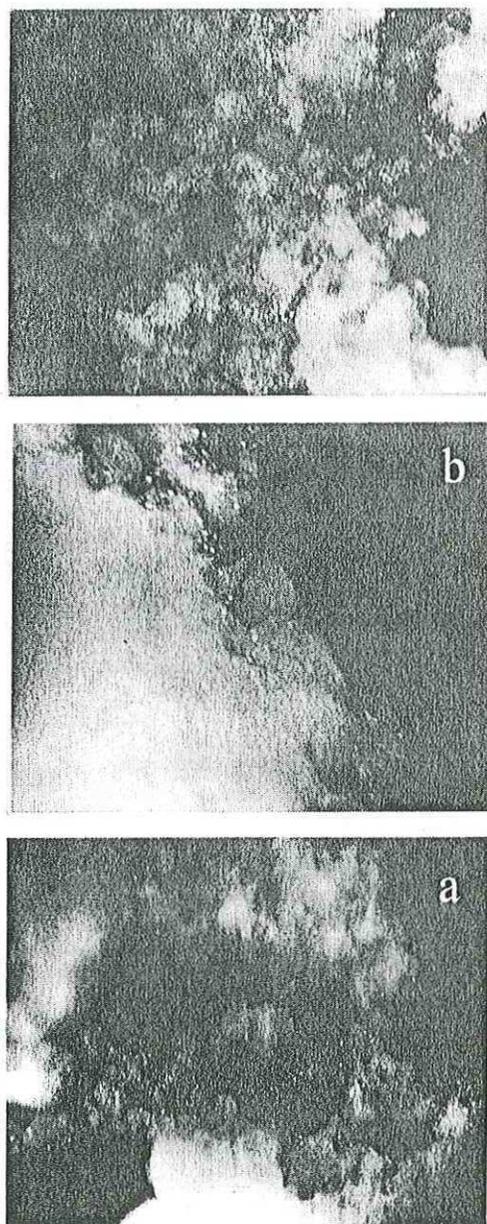


Figura 41. Micrografía de transmisión, de catalizadores de Ni/SiO₂ usando el modo de campo oscuro. a) 1 hora; b) 6 horas y c) 12 horas de maduración. Todas las micrografías están tomadas a 150,000 aumentos. En todos los casos hay ausencia de promotor.

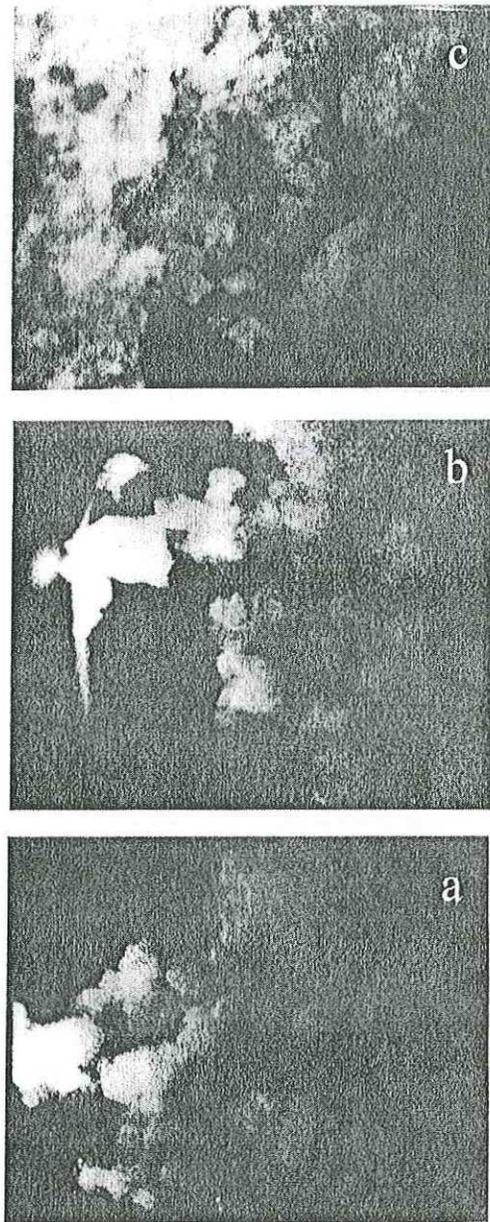


Figura 42. Micrografía de transmisión, de catalizadores de Ni/SiO₂ usando el modo de campo oscuro. a) 1 hora; b) 6 horas y c) 12 horas. Todas las micrografías están tomadas a 150,000 aumentos. En todos los casos el promotor es Ba.

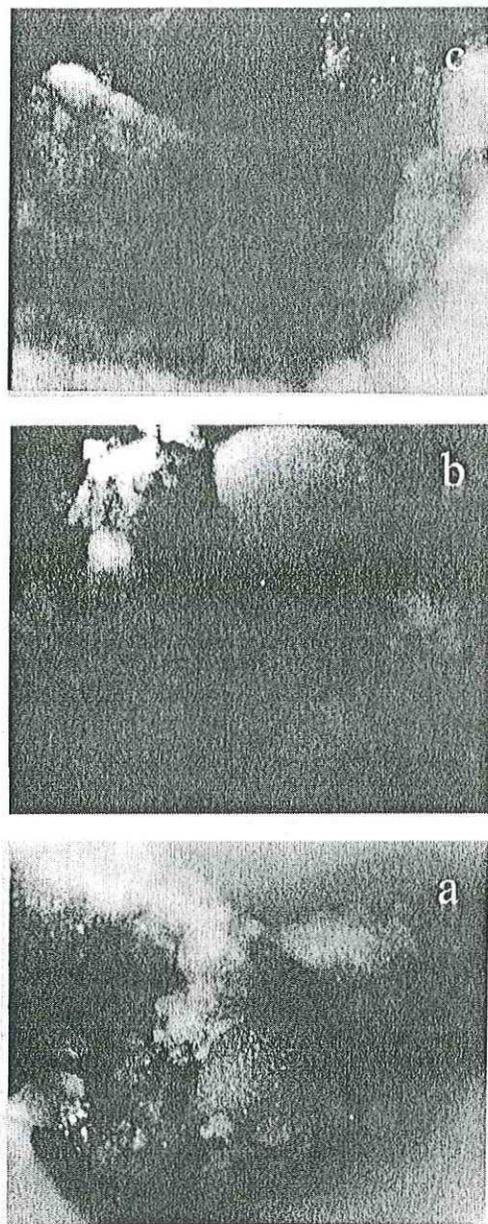


Figura 43. Micrografía de transmisión, de catalizadores de Ni/SiO₂ usando el modo de campo oscuro. a) 1 hora; b) 6 horas y c) 12 horas. Todas las micrografías están tomadas a 150,000 aumentos. En todos los casos el promotor es Ca.

Se observó, que los tamaños de partícula calculados por TPD y TEM concuerdan para los catalizadores de Ni/SiO₂ pero estuvieron en discordancia para los catalizadores de Ni/SiO₂-Ba y Ni/SiO₂-Ca. Para estos catalizadores los tamaños de partícula calculados por TPD son más grandes que los calculados por TEM. Este comportamiento sugiere que una fracción de los átomos de níquel permanecen sin reducir, probablemente formando silicatos ternarios de Ni,Si,Ba o Ni,Si,Ca.

IV.7. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS).

En las Figuras 44 a 46 se muestran los espectros de XPS para los catalizadores de Ni/SiO₂ después del proceso de reducción por 6 horas en hidrógeno a 500 °C.

Todos los espectros muestran tres picos principales en la región de 850 a 870 eV, correspondiente a los fotoelectrones emitidos por el nivel Ni 2p_{3/2}. El primero se encontró en el lado de bajas energías, y está relacionado a Ni⁰, y se localiza de 852.7 a 853.2 eV, para los catalizadores de Ni/SiO₂, de 853.2 a 853.7 eV para los catalizadores de Ni/SiO₂-Ba, y de 853.2 a 853.4 eV para los catalizadores de Ni/SiO₂-Ca. El segundo está relacionado a Ni²⁺, y está localizado en la región de 858.6 a 859.5 eV para los catalizadores de Ni/SiO₂, de 859 a 859.5 eV para los catalizadores de Ni/SiO₂-Ba y de 858.5 a 859 eV para los catalizadores de Ni/SiO₂-Ca. El tercero es un pico satélite, y está relacionado a procesos de agitación (shake up). Este último pico es la huella digital de los iones Ni²⁺, y se puede usar para distinguirlo de las especies reducidas de níquel (Moulder et al, 1992). Este pico se localizó en la región de 861 a 861.92 eV para los catalizadores de Ni/SiO₂, de 861.1 a 862.5 eV para los catalizadores de Ni/SiO₂-Ba y de 861.5 a 862.5 eV para los catalizadores de Ni/SiO₂-Ca. El doblete de Ni2p_{3/2} no aparece bien resuelto para Ni²⁺ y Ni⁰.

IV.8. Actividad catalítica para la hidrogenación de benceno.

En la Tabla VI, se reportan las actividades catalíticas para la hidrogenación de benceno a 373 K, reportados por gramo de níquel (x10⁴ mol g⁻¹ s⁻¹). La adición de Ba no afectó significativamente las velocidades de reacción, solamente se detectó un ligero decremento para el catalizador madurado por 12 horas. Sin embargo, la adición de Ca tiene un efecto inhibitorio, particularmente para las muestras maduras por 1 hora. En general, para las tres series de catalizadores la actividad

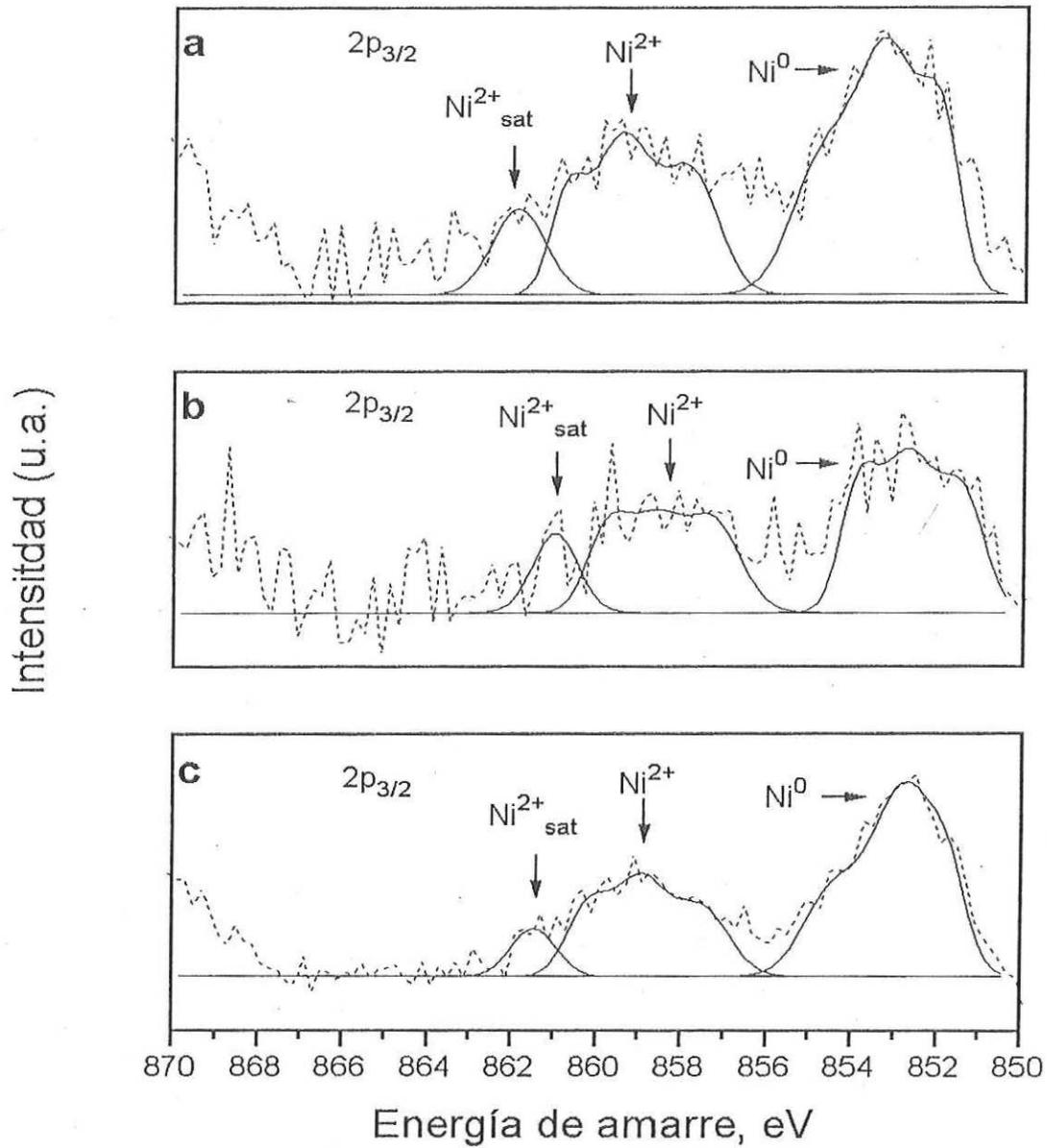


Figura 44. Espectros de fotoelectrones de rayos-X para catalizadores de Ni/SiO₂ con diferentes tiempos de maduración: a) 1 hora; b) 6 horas y c) 12 horas. En todos los casos hay ausencia de promotor. La línea discontinua corresponde al espectro experimental, y la línea continua al ajuste teórico.

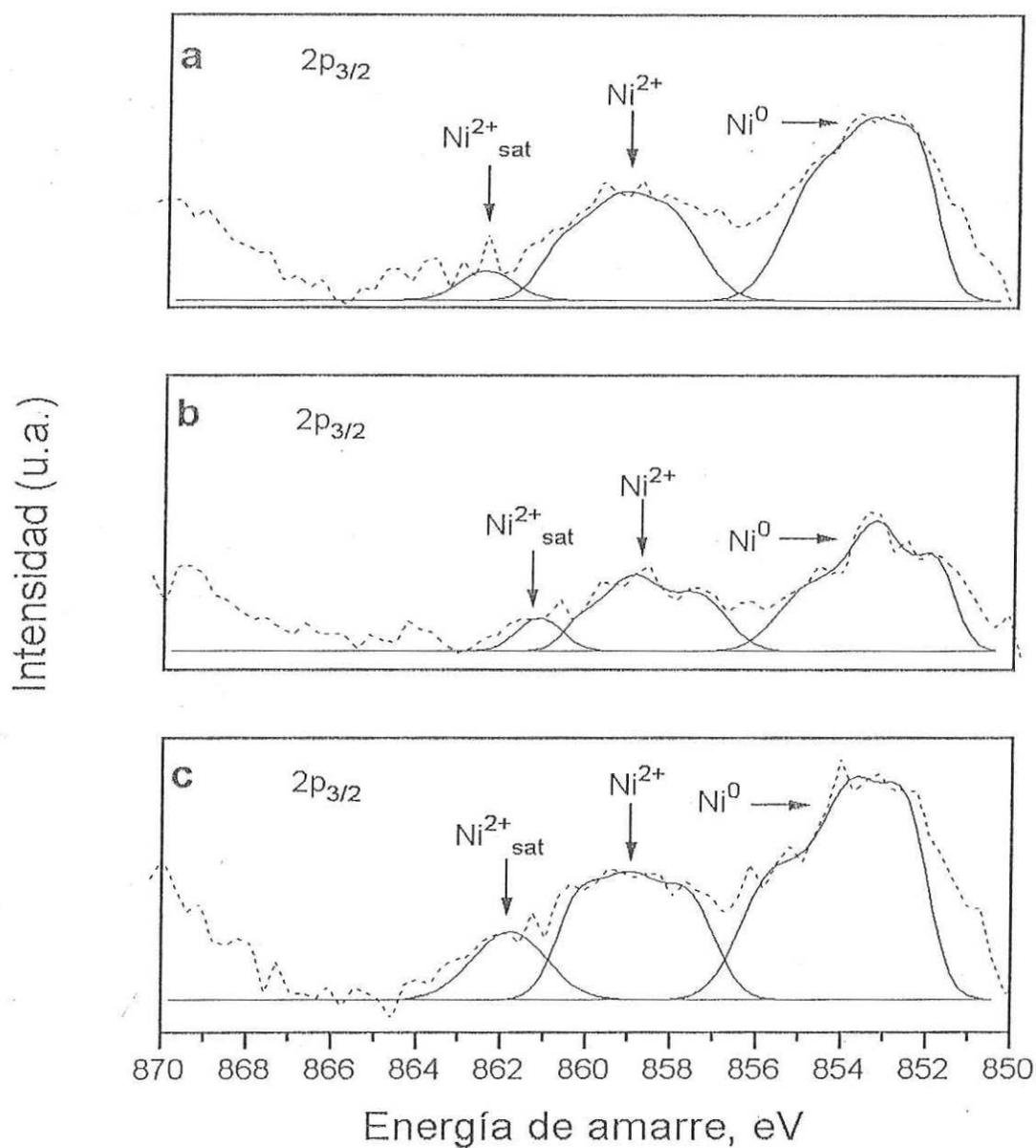


Figura 45. Espectros de fotoelectrones de rayos-X para catalizadores de Ni/SiO₂ con diferentes tiempos de maduración: a) 1 hora; b) 6 horas y c) 12 horas. En todos los casos el promotor es Ba. La línea discontinua corresponde al espectro experimental, y la línea continua al ajuste teórico.

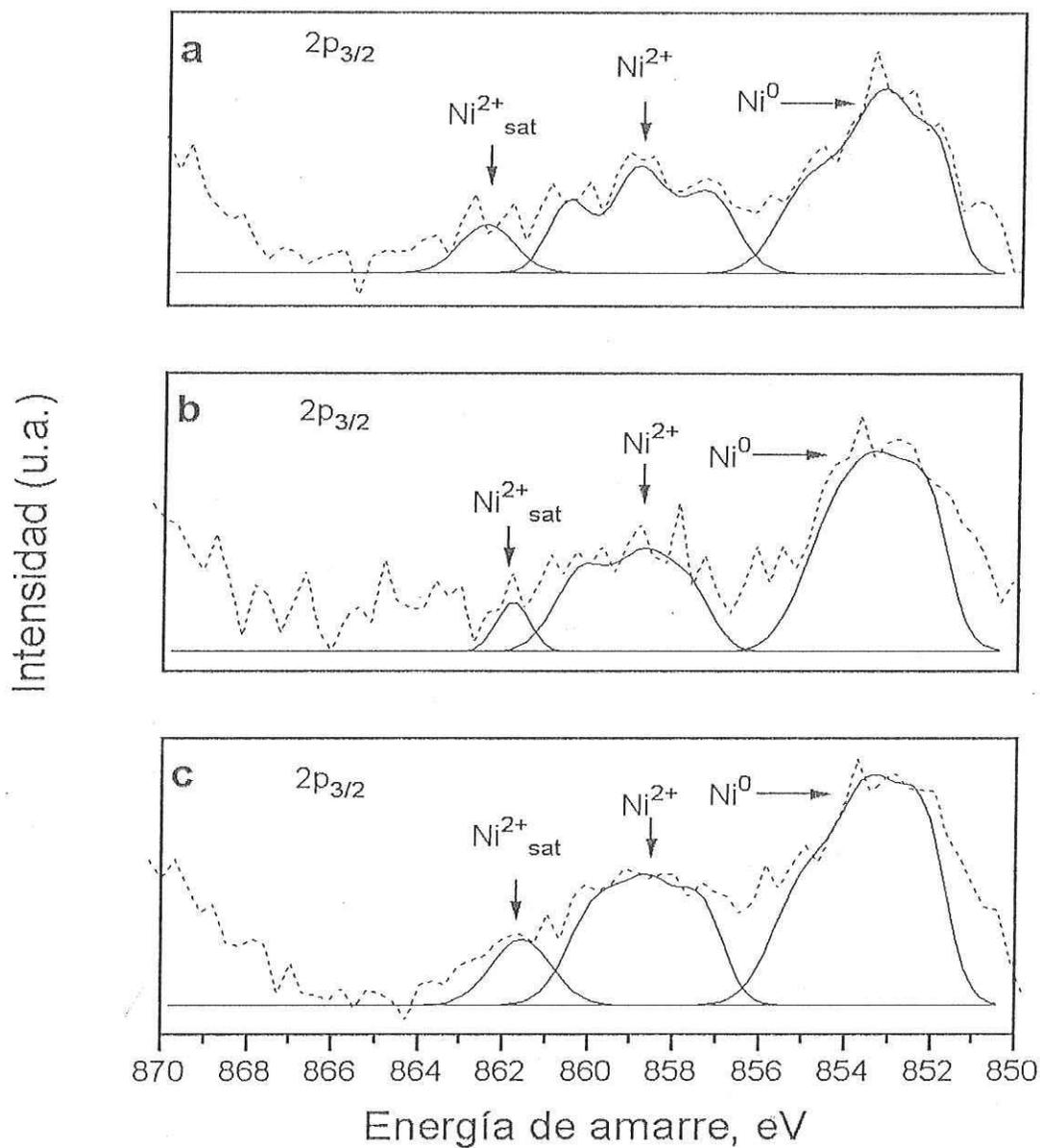


Figura 46. Espectros de fotoelectrones de rayos-X para catalizadores de Ni/SiO₂ con diferentes tiempos de maduración: a) 1 hora; b) 6 horas y c) 12 horas. En todos los casos el promotor es Ca. La línea discontinua corresponde al espectro experimental, y la línea continua al ajuste teórico.

catalítica resultó más alta para los catalizadores madurados por 12 h. En la Tabla VI, las cantidades que aparecen entre paréntesis son repeticiones de muestras frescas de catalizadores de Ni/SiO₂ y Ni/SiO₂-Ca maduras por 6 horas, con la finalidad de evaluar si el tiempo de almacenamiento de estos catalizadores y la reproducibilidad del método presenta alguna influencia en la actividad catalítica en la hidrogenación de benceno. Se observó que el comportamiento y reproducibilidad del mismo es muy semejante, por lo que se considera que el tiempo de almacenamiento de estas muestras no tiene influencia en su actividad catalítica.

Tabla VI. Velocidades de hidrogenación de benceno calculadas a 100 °C.

Catalizador	Maduración (h)	Velocidad de reacción (x10 ⁴ mol g ⁻¹ s ⁻¹)*
Ni/SiO ₂	1	24
	6	16 (14)
	12	39
Ni/SiO ₂ -Ba	1	26
	6	17
	12	27
Ni/SiO ₂ -Ca	1	4
	6	10 (9)
	12	10

*por gramo de níquel

V. DISCUSIÓN

En este capítulo, se presenta la discusión de los resultados de la caracterización de los catalizadores y de los soportes. Para una mayor claridad, se presenta la discusión en el mismo orden en el cual se hizo la descripción de los resultados en el capítulo IV.

V.1. Área superficial (S_{BET}).

El decremento observado en el área superficial cuando los soles de ácido silícico son precipitados por hidróxido de amonio, en valores de pH entre 9.5 y 10, se puede explicar tomando en cuenta las interacciones que ocurren entre los grupos Si-OH, presentes en la superficie de las partículas, en la presencia de ácidos y bases. A valores de pH bajos, la deprotonación de los grupos Si-OH tiende a estabilizar la estructura del sol formando partículas pequeñas de sílice. Cuando se incrementa el pH, la reactividad de los grupos silanol también se incrementa debido al efecto catalítico de los grupos OH, lo que causa la aglomeración de las partículas y la posterior precipitación del gel (Iler, 1979). Los geles que se obtienen por precipitación de partículas se conocen como geles particulados y pueden formar diferentes estructuras del gel.

La maduración del gel resultó en variaciones no lineales del área superficial, tanto en los catalizadores como en los soportes, promovidos o no promovidos (Figs 14 a 16). Esto se puede explicar debido a que durante el proceso de maduración se produce un incremento en la conectividad de las partículas a través de reacciones de condensación para formar la estructura del gel (Vega y Scherer, 1989). Sin embargo, también ocurren reacciones de disolución y de reprecipitación de las partículas durante la maduración (Iler, 1979). La fuerza que dirige estos últimos procesos es la disminución de la energía libre de la superficie que es causada por la diferencia de solubilidad de las partículas con tamaños diferentes (Brinker y Scherer, 1990). En las primeras horas (2 a 6 h), siguiendo el mecanismo de crecimiento de partículas de Ostwald, las partículas pequeñas son disueltas y las especies silanol se mueven para precipitar sobre los puentes que conectan a las partículas grandes, reforzando la estructura, aumentando la densidad y disminuyendo el área superficial. Para tiempos de maduración muy grandes (7 a 12 h), el gel ya alcanzó su máxima densidad con poros

grandes y área superficial baja (estructura porosa 3D altamente interconectada) y puede ser rediseñado otra vez formando especies monoméricas (Iler, 1979). Samrikov y colaboradores (Samrikov *et al*, 1984) observaron diferentes áreas superficiales y diferentes estructuras porosas en sílica rediseñada a valores de pH grandes. Se supone que en esas condiciones durante los procesos de disolución-precipitación, además del cambio de área superficial, también puede haber variación de la distribución de los sitios superficiales, cambiando la localización y la concentración de los sitios hidroxilo. Se puede entonces, explicar por este mecanismo, el cambio no monotónico del área superficial y se aplicará después a la desorción de hidrógeno.

El efecto del níquel y de los promotores, durante la precipitación de los soles de sílice, se puede explicar considerando dos tipos de interacción entre las partículas de sílice y esos cationes: a) la reacción de los cationes metálicos con los grupos silanol de la superficie y b) el desvanecimiento de la doble capa eléctrica que rodea a las partículas. En el primer caso, los cationes metálicos Ni^{++} , Ca^{++} o Ba^{++} , pueden reaccionar con los grupos hidroxilo Si-OH durante el proceso de maduración, creando uniones Si-O-Ni o Si-O-Ca (Si-O-Ba). Esta reacción induce, al mismo tiempo, una distribución homogénea de los iones Ni y Ca(Ba) sobre la superficie de las partículas de sílice. Esta hipótesis está de acuerdo con los patrones de difracción de rayos-X de las muestras calcinadas, las cuales muestran una estructura de sílice amorfa, sin evidencia de cristales grandes de óxidos de níquel o de calcio (bario). Se ha demostrado, por varios trabajos (Coenen, 1979, Montes *et al*, 1984 y Clause *et al*, 1991), que hay una fuerte interacción entre los iones Ni (II) y la sílice, que resulta en la formación de silicatos, durante la preparación de los catalizadores de Ni/SiO₂ por el método de precipitación-depósito. Los silicatos inhiben la cristalización de NiO. También, debido a esta interacción se impide fuertemente la reducibilidad de la fase de óxido de níquel producida por la descomposición de silicatos en comparación con la del óxido de níquel no soportado (Clause y Bonneviot, 1992). Esto se ha observado también en otros sistemas, por ejemplo, en catalizadores de Cu/SiO₂ preparados por el mismo método, donde se ha detectado una fuerte interacción entre los iones Cu y la sílice (Geus, 1985).

Se observó en este trabajo que, esencialmente, el níquel no cambia el área superficial, en tanto que los iones de las tierras alcalinas provocan una caída significativa de ella. Esta diferencia se

puede explicar, con base en las electronegatividades relativas de los cationes involucrados en esta reacción. El silicio y el níquel tienen valores de electronegatividad muy similares, esperándose por lo tanto, que no existan diferencias muy marcadas de reactividad. Consecuentemente, no se esperan diferencias en el área superficial cuando son madurados juntos. Por otra parte, los cationes de las tierras alcalinas Ca o Ba, son más electropositivos que el níquel o el silicio y se espera un marcado aumento de la reactividad en su presencia. En un primer momento, se formarán las uniones Si-O-Ca(Ba), y después aparecerán las uniones Si-O-Ni o una mezcla, según sea el caso, de Si-O-Ca-O-Ni o Si-O-Ba-O-Ni. Estas reacciones introducen una heterogeneidad en la composición, con la posible formación de compuestos ternarios que contienen níquel. La evidencia de la formación de estos óxidos mixtos se ha encontrado en el patrón de difracción de rayos-X en los catalizadores de Ni/SiO₂-Ba o Ni/SiO₂-Ca. Debido a que los iones Ba o Ca producen enlaces más fuertes con la sílice que los iones níquel, esto resulta en una mayor densidad de las partículas y un decremento del área superficial.

En el segundo caso, otro efecto adverso de los cationes de calcio o de bario en la textura, puede deberse al efecto de la destrucción de la doble capa iónica (Fig 44), la cual se conoce que estabiliza a las partículas de sílice en el medio acuoso circundante. Análogamente a la alúmina, se puede destruir la capa eléctrica induciendo una inmediata floculación de las partículas, y una caída del área superficial (Chu, *et al*). Se cree que en este trabajo ambos procesos ocurren durante la preparación de las muestras de Ni/SiO₂-Ba y Ni/SiO₂-Ca.

V.2. Desorción térmica programada (TPD).

V.2.1. Soportes de SiO₂.

V.2.1.1 Efecto del promotor.

La adición de los promotores Ba o Ca incrementó la temperatura de desorción de hidrógeno para todos los tiempos de maduración (Figs 17-19). Esto implica que el Ba o el Ca reforzaron los enlaces del hidrógeno con la superficie de la sílice. En un trabajo reciente, con catalizadores de Ni/SiO₂, Arai y colaboradores (Arai *et al*, 1995) demostraron que el Ca modifica el pico de desorción del hidrógeno.

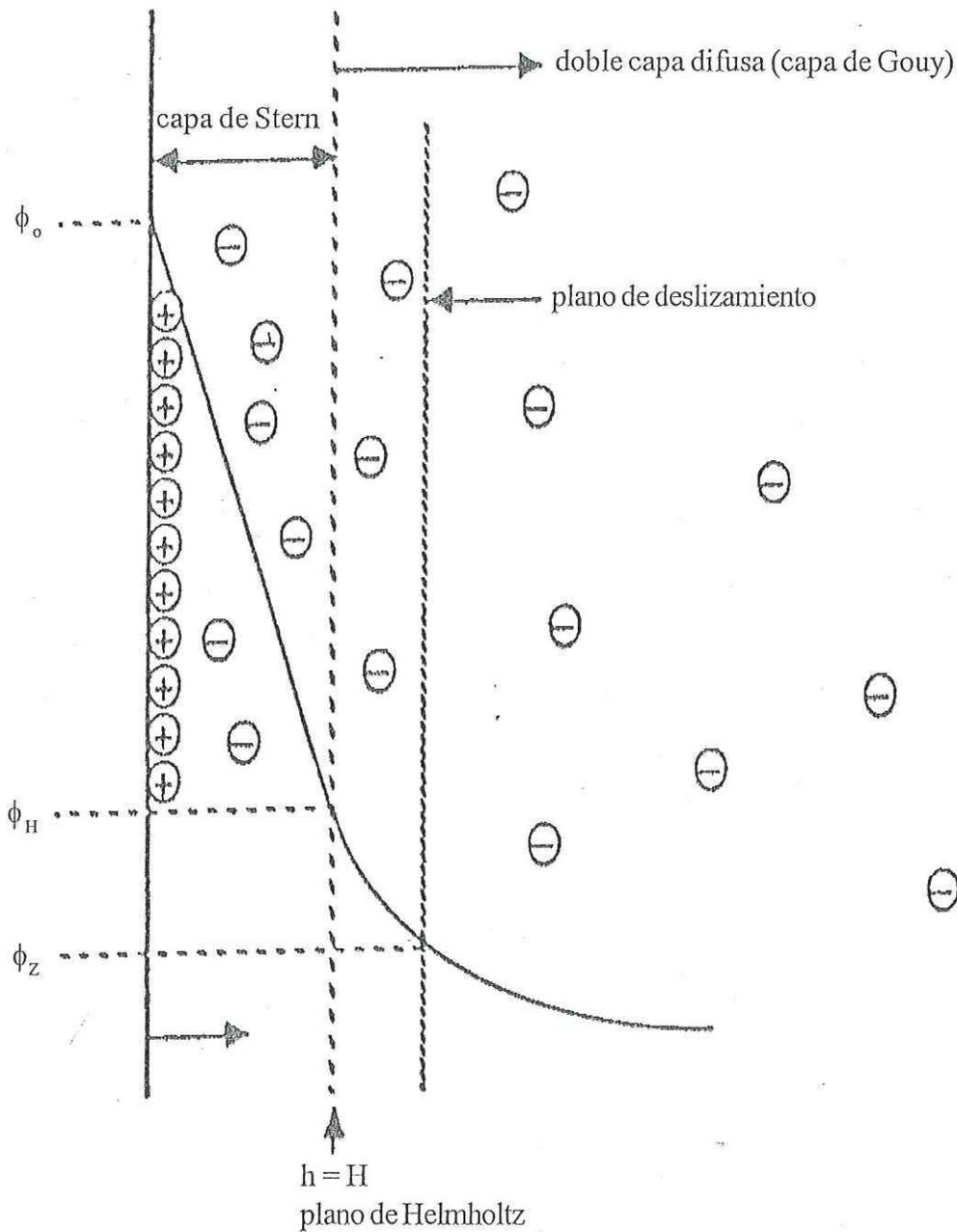


Figura 44 . Diagrama esquemático de las capas de Stern y Gouy (doble capa iónica). Se supone que la carga superficial de la partícula es positiva (Brinker y Scherer, 1990). ϕ_0 es el potencial de la superficie, ϕ_H es el potencial de Helmholtz, y ϕ_z es el potencial z (su valor es de 0 en el punto isoeléctrico).

El efecto de maduración fue opuesto para los soportes de sílice promovidos por Ca, por un lado, y para los soportes promovidos con Ba y los no soportados, por otro lado. Se sugirió que la alta concentración del promotor Ca (0.124 mol) llevó a un cambio en el comportamiento durante la maduración. Por otra parte, el comportamiento de las muestras de SiO_2 y SiO_2 -Ba fue similar.

La adición de los promotores Ca o Ba resultó en un incremento en la adsorción de hidrógeno en el orden de 33 a 580 %, calculada por metro cuadrado (Tabla III). La excepción a este comportamiento fue el soporte de sílice promovido por Ca, madurado por 1 hora, en el cual se observó un ligero decremento en la adsorción de hidrógeno. La adsorción de hidrógeno calculada por mol de promotor para el caso de Ba es 3.5 a 7.0 veces mayor que para Ca (Tabla III). En este trabajo, la concentración en peso de los promotores se mantuvo constante (5 % en peso). Se piensa que esta es la razón principal del gran reforzamiento del enlace sílice-hidrógeno.

Se sugiere que la adsorción de hidrógeno ocurre en los sitios que contiene oxígeno. El Ba es más electropositivo que el Ca. Por lo tanto, el desplazamiento de la nube electrónica del metal alcalino hacia el oxígeno es mayor en el caso de Ba. Los sitios de adsorción con mayor carga negativa favorecen la adsorción de hidrógeno.

V.2.1.2. Efecto de la maduración.

Para los soportes de sílice, los resultados de TPD mostraron que la temperatura de desorción de hidrógeno depende del tiempo de maduración (Fig 20). De acuerdo a la posición y anchura de los picos de desorción de hidrógeno, los sitios de adsorción de la sílice madurada por 6 horas son más débiles y presentan una distribución más estrecha que los de las muestras maduras por 1 y 12 horas (Fig 20). Como se mencionó antes, esto implica que los sitios superficiales de la sílice son modificados durante los procesos de precipitación-disolución. Como resultado de las mediciones de área superficial, se asume que la sílice madurada por 6 horas consiste de partículas ligeramente mayores, en comparación con las muestras de sílice maduras por 1 y 12 horas. La contribución de los sitios superficiales de baja coordinación que adsorben hidrógeno más intensamente decrece cuando aumenta el tamaño de partícula. Esta razón permite explicar la baja adsorción de hidrógeno en las sílices maduras por 6 horas.

V.2.2. Catalizadores de Ni/SiO₂.

V.2.2.1. Efecto del promotor

La adición de promotor a los catalizadores de níquel resultó en un ensanchamiento de los picos de adsorción de hidrógeno el cual es atribuido al incremento de la contribución de los picos de alta temperatura (Fig 18), y en algunos casos, a la aparición de picos de desorción de alta temperatura (Fig 19). Estos resultados concuerdan con los trabajos de Arai y colaboradores (Arai *et al*, 1995) y Weatherbee (Weatherbee y Bartholomew, 1984), donde la promoción por Ca trajo como consecuencia un incremento en la contribución de la adsorción de hidrógeno de los picos que aparecen a alta temperatura.

V.2.2.2. Efecto de la maduración

Para el catalizador de Ni/SiO₂ madurado por una hora, el pico de desorción de hidrógeno ocurrió a 80 °C (Fig 20) que es la temperatura característica para la desorción de hidrógeno de níquel metálico (Arai *et al*, 1995). La maduración por 6 y 12 horas trajo como consecuencia un decremento en la contribución de la desorción de hidrógeno por parte del níquel. Esto se puede deber al decremento del área superficial del níquel con la maduración.

Se pudo notar que el tamaño de partícula promedio del níquel, calculado de los datos de TPD para todos los catalizadores estudiados, fueron muy similar entre las diversas muestras de catalizadores de níquel. Además, el tamaño de partícula calculado por TPD. coincide con el medido por TEM. Estos argumentos sugieren que la mayoría de las partículas de níquel estuvieron accesibles a la adsorción de hidrógeno y no fueron encapsuladas dentro del soporte de sílice.

V. 3. Reflectancia difusa (DRS).

Se encontró que los diferentes tiempos de maduración inducen un desplazamiento en la banda principal de absorción. Este efecto también fué encontrado por Scheffer y colaboradores en catalizadores de Ni/Al₂O₃ (Scheffer *et al*, 1987). Scheffer sugirió dos explicaciones para estos desplazamientos. La primera lo relaciona con la polarización de los iones oxígeno en la superficie. En la segunda se sugiere que el desplazamiento se debe a la presencia de otros cationes diferentes al níquel en la segunda esfera de coordinación del catión níquel. La Figura 45 muestra la posición de

la banda de absorción como una función del área superficial de los catalizadores de Ni/SiO₂. Se observa que no hay un desplazamiento significativo de la banda de absorción para las diversas muestras de los catalizadores, excepto para los catalizadores de Ni/SiO₂-Ba y Ni/SiO₂-Ca madurados por 6 horas. Se deshechó, por tanto, la primera hipótesis ya que se espera que los de mayor área tengan más oxígeno en la superficie. Entonces, este fenómeno es atribuido al proceso de disolución-precipitación de los geles que se efectuó en el momento de la maduración. Se asume que a 6 horas de maduración, el gel alcanzó su mayor densidad causando un mínimo en el área superficial y un mayor número de uniones Si-O-Ni-O-Ba o Si-O-Ni-O-Ca, respectivamente. La presencia de Ca o Ba afecta la distribución electrónica del Ni, desplazando la banda de absorción. Después de este tiempo, el proceso de disolución rompió las uniones Ni-O-Ba o Ni-O-Ca formando partículas pequeñas. El mayor desplazamiento de los picos observado a 6 horas de maduración, se complementa con el área superficial más baja de las muestras de Ni/SiO₂-Ba y Ni/SiO₂-Ca a este mismo tiempo de maduración. Esto se atribuye a la alta densidad de las partículas y a la alta concentración de uniones Si-O-Ba o Si-O-Ca.

V.4. Difracción de rayos-X (XRD).

V.4.1. Soportes.

El patrón de difracción de los soportes de sílice, para las muestras calcinadas, es característico de una sílice amorfa con un pico muy ancho a 23 grados, sin ninguna contribución de fases cristalinas, indicando que la sílice está muy bien dispersada en la matriz del soporte.

V.4.2. Catalizadores de níquel.

El patrón de difracción de los catalizadores de níquel sobre sílice, tanto para las muestras calcinadas, como reducidas, es característico también de sílice amorfa con un pico muy ancho a 23 grados, sin ninguna contribución de fases cristalinas, indicando que el níquel está muy bien dispersado en la matriz del soporte. Esto puede deberse, como ya se mencionó anteriormente, a la similitud de reactividad que presentan los cationes níquel y silicio, lo que lleva a una distribución homogénea y una alta dispersión de níquel en la matriz de sílice. En este caso, el patrón de difracción no se ve afectado por el proceso de maduración debido a que la solubilidad de la sílice es disminuida por la

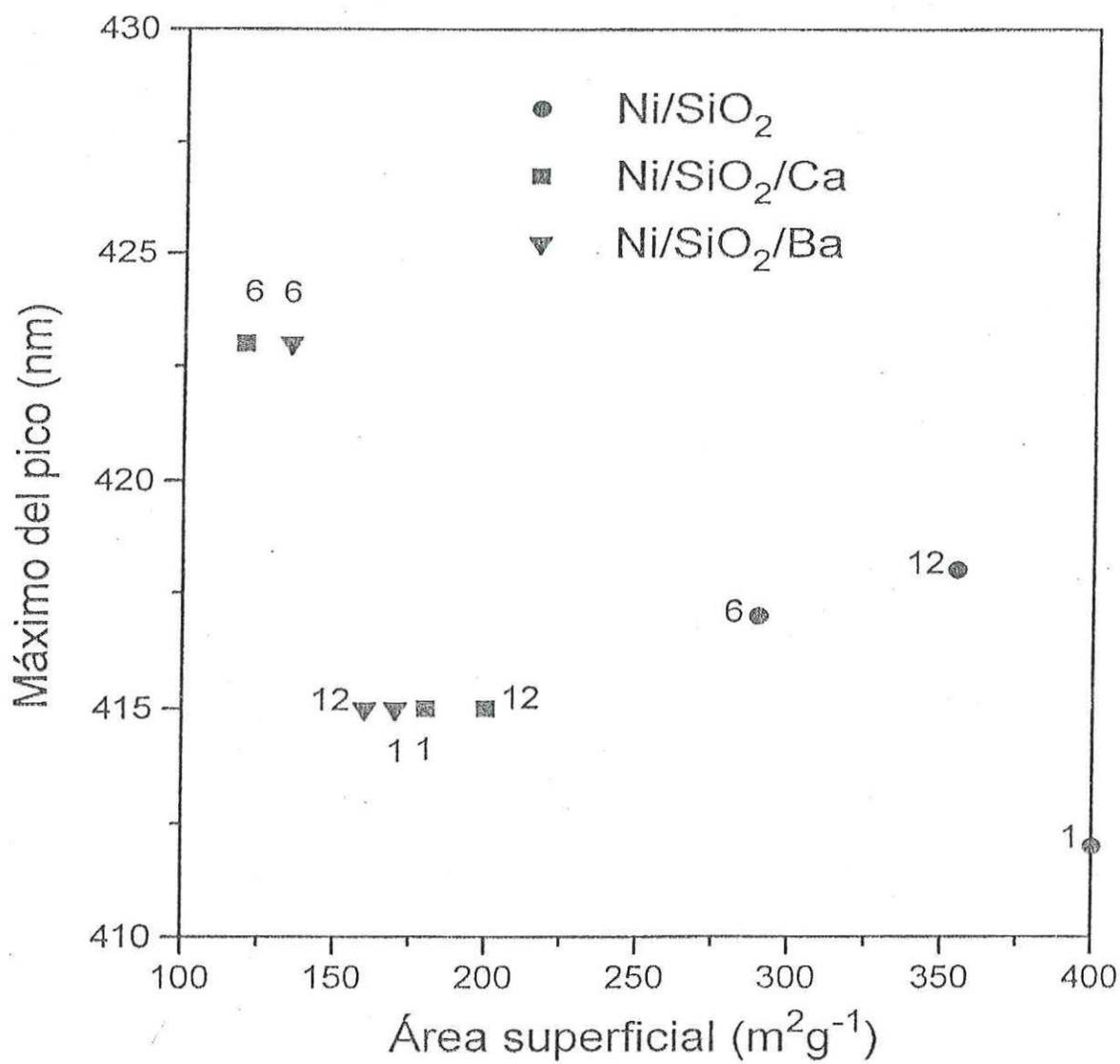


Figura 45. Relación entre área superficial y el máximo de absorción para los catalizadores de Ni/SiO₂.

presencia de los iones de níquel muy bien dispersados sobre la superficie.

Los patrones de difracción de Ni/SiO₂-Ba y de Ni/SiO₂-Ca (Figs 28 y 29) después de la calcinación muestran un patrón amorfo sugiriendo también una alta dispersión. Sin embargo, después del proceso de reducción en hidrógeno, aparecen varios picos, sugiriendo que se han formado nuevas fases reducidas. El pico más intenso que aparece a 44.5 grados, se asoció a la reflexión (111) del níquel metálico. El pico pequeño que aparece a 43 grados, se asoció a NiO. Otros picos que aparecen en el rango de 24 a 35 grados, y que se caracterizan por tener la misma anchura a la mitad del pico, no fue posible correlacionarlos con ninguna fase reportada en la base de datos del ICDF-PDF, y por lo tanto se asignaron a una nueva fase, por el momento sin identificar. Así para los catalizadores de Ni/SiO₂-Ba y Ni/SiO₂-Ca se formaron nuevas fases cristalinas. Se puede notar sin embargo, que estas fases se forman sólo en la presencia de los tres componentes (silicio, níquel, y calcio o bario), y bajo condiciones de reducción. Algo similar fue observado por Clause y colaboradores (Clause *et al*, 1991) en silicatos con una estructura en capas, preparados por el método de intercambio iónico o por el método de depósito-precipitación.

El proceso de maduración afecta la intensidad de los picos de difracción de los catalizadores promovidos después de la reducción. Así, el pico de Ni (111) y las líneas de las nuevas fases son más intensas para 6 horas que para 1 y 12 horas de maduración. Este efecto es especialmente pronunciado para los catalizadores promovidos por Ba. Este resultado sugiere que la interacción entre los tres componentes para formar una fase nueva, depende, además de la presencia de los tres componentes, del proceso de maduración. Esto está de acuerdo con los resultados de reflectancia difusa, los cuales mostraron que el estado electrónico de los catalizadores de níquel madurados por 6 horas por una parte y los de 1 y 12 horas por otra, es diferente. Además, la gran intensidad del pico de Ni(111) observado a 6 horas de maduración, se complementa con el área superficial más baja, y se puede atribuir a la alta densidad de partículas y la alta concentración de uniones Si-O-Ba o Si-O-Ca.

V.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

V.5.1. Soportes.

El proceso de maduración afecta ligeramente la morfología de las partículas en los soportes de SiO_2 , en especial para las muestras maduras por 1 hora, lo cual pudiera ser un indicativo de que el proceso de agregación de las partículas por parte del agente precipitante (NH_4OH) es todavía incipiente (Figs. 32 a-d). La semejanza morfológica de los soportes de sílice promovidos y no promovidos, maduras por 1 hora con el material de partida, se puede atribuir a la presencia de microporos, lo cuál puede explicar los valores mas altos de área superficial que ocurren tanto para el ácido silícico puro como para las muestras precipitadas con hidróxido de amonio (Fig 16 y Tabla II).

Para las muestras maduras por 6 horas (Figs 33 a-c), y 12 horas (Figs 34 a-c) se presenta una mayor agregación de las partículas, lo cual se puede atribuir a un aumento en las reacciones de condensación de las partículas de sílice, que resultan en la formación de partículas mas densamente empacadas con estructuras macroporosas. Esto es más aparente en las muestras de SiO_2 promovidas con Ca y Ba, donde se observa que en comparación con los soportes de SiO_2 no promovidos, el estado de agregación de estas partículas es mayor. Esto último concuerda con el modelo propuesto por Iler (Iler, 1979) para el crecimiento de las partículas de sílice a pH mayores de 7 (Fig. 4), donde se observa que la influencia de adicionar sales tiene como consecuencia la formación de diferentes estructuras de sílice en medio acuoso.

V.5.2. Catalizadores de Ni/SiO_2 .

En el caso de las micrografías de SEM de los catalizadores de Ni/SiO_2 (Figs 35-37), reducidos a 500°C , se observó que tanto para las muestras no promovidas, como para las promovidas por Ba o Ca, a diferentes tiempos de maduración, no hay diferencias morfológicas significativas entre las diversas muestras de estos materiales. La manera de agregación de las partículas en los catalizadores de níquel se puede explicar de manera similar a la forma de agregación de las partículas para los soportes de SiO_2 madurados por 6 y 12 horas, tomando en cuenta que para el caso de los catalizadores la fuente de Ni es el nitrato de níquel hexahidratado, el cual es una sal, y como tal, puede influenciar el crecimiento de las partículas de sílice.

V. 6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los tamaños de partícula calculados por TEM varían con el promotor, de 5.3 a 7.0 nm para los catalizadores de Ni/SiO₂-Ba y de 6.4 a 10.1 nm para los catalizadores de Ni/SiO₂-Ca. Para los catalizadores de Ni/SiO₂, los tamaños de partícula calculados por TEM y por TPD varían ligeramente, lo cual es indicativo de que todo el níquel está casi totalmente reducido en la superficie del catalizador. En cambio, para los catalizadores promovidos por Ba o Ca los tamaños de partícula calculados por TEM y TPD están en discordancia, siendo mayores siempre los valores calculados por TPD que por los calculados por TEM. Esto indica que una fracción de níquel permanece sin reducirse, posiblemente formando los silicatos ternarios antes mencionados. Esto último, es particularmente importante, ya que está bien establecido que el estado final de un catalizador depende de las características de los precursores, las cuales, a su vez, están relacionadas con el método usado para su preparación (Espinós, et al 1992). La inclusión de Ba o de Ca, y la posterior formación de silicatos ternarios de Ni, Si, Ba(Ca) contribuye a formar nuevos sitios de adsorción de hidrógeno, tal y como lo demuestran los espectros de TPD. Estos silicatos, inhiben la formación de partículas de níquel en el proceso de reducción, afectando el tamaño de partícula calculado por TEM.

El tamaño de partícula promedio, encontrado para los catalizadores de Ni/SiO₂ reportados en este trabajo, concuerdan con resultados de catalizadores de Ni/SiO₂, preparados de manera similar (Blackmond y Ko, 1985).

V.7. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS).

De acuerdo a los espectros de XPS (Figs 44-46), la posición de los picos Ni²⁺, Ni²⁺_{sat} y Ni⁰ que se presentan en la región de Ni2p_{3/2}, es similar a la reportada por Anderson y colaboradores (Anderson *et al*, 1994). De acuerdo a Anderson, el espectro sugiere la formación de níquel reducido (Ni⁰) y Ni²⁺ en la forma de hidrosilicatos de níquel. Esto último es congruente con lo observado anteriormente por difracción de rayos-X acerca de la formación de hidrosilicatos de níquel. En algunos casos (Fig 44 a-c), la resolución entre los picos de Ni²⁺ y Ni⁰ es pobre, sugiriendo que las fases de níquel están heterogéneamente distribuidas, tal como lo sugieren van Looij y Geus (van

Looij y Geus, 1997). Esto indica que las especies de níquel están altamente dispersas. Este último hecho también concuerda con las distribuciones de tamaño de partícula calculadas por TEM, en las cuales se observa que para la mayoría de los casos se tienen partículas muy pequeñas, altamente dispersas.

V. 8. Actividad Catalítica.

Como se observa en la tabla V, la actividad catalítica varía ligeramente con el proceso de maduración. La actividad decrece de 1 a 6 horas y entonces se incrementa para 12 horas. Tal comportamiento es similar a lo observado para el área superficial y puede ser atribuido a los mismos fenómenos de condensación redisolución de la sílice mencionados anteriormente. De acuerdo a ese modelo para 12 horas de maduración se pueden crear partículas de níquel muy pequeñas que tiene una actividad de hidrogenación muy grande. La adición de Ba no afecta la actividad de hidrogenación, aún cuando el Ca disminuye esta actividad. Esto puede entenderse al considerar que el Ca está en concentraciones molares más altas que el Ba (0.2 vs. 0.6) y entonces tiene mas posibilidades de interactuar con el níquel.

El cambio de la velocidad específica como una función de la maduración y de los promotores, se puede entender desde el punto de vista de las reacciones sensibles a la estructura, tal y como lo propone Boudart y McConica (Boudart y McConica., 1989), y Mirodatos para la hidrogenación de ciclohexeno y benceno sobre catalizadores de Ni/SiO₂ (Mirodatos *et al*, 1987). Ellos encontraron que la hidrogenación es insensible a la estructura, mientras que la reacción de desproporciónación es sensible a la estructura.

El concepto de sensibilidad estructural es relativamente claro para superficies de cristales sencillos, pero lo es mucho menos para el caso de los catalizadores soportados. Una reacción sensible a la estructura es usualmente definida como aquella en la cual su velocidad varía con el tamaño de partícula (Burke y Ko, 1989).

VI. CONCLUSIONES

- 1.- El método de preparación de catalizadores de Ni/SiO₂ por precipitación de soles de sílice y nitrato de níquel con hidróxido de amonio produce catalizadores con una distribución homogénea y alta reducibilidad de Ni(II). Se obtienen por este método áreas superficiales comprendidas entre 130 y 250 m²g⁻¹.
- 2.- La maduración de los geles induce procesos de disolución-precipitación que afectan a la estructura y el área superficial de los catalizadores .
- 3.- La adición de tierras alcalinas (Ca o Ba) a las muestras de SiO₂ y Ni/SiO₂ durante las reacciones de precipitación resulta en un decremento del área superficial.
- 4.- Los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores de Ni/SiO₂ muestran únicamente coordinación de níquel octahedral. Las muestras de Ni/SiO₂ promovidas por Ca o Ba y maduradas por 6 horas, desplazan el pico de absorción normal a valores de mas baja energía indicando que el gel alcanzó su mayor densidad, encontrándose un mínimo del área superficial.
- 5.- La adición de promotores Ca o Ba resultó en un incremento en la adsorción de hidrógeno en el orden de 33 a 580 % (calculada por metro cuadrado), excepto para la muestra de SiO₂-Ca madurada por 1 hora. La adsorción de hidrógeno calculada por mol de promotor para el caso de Ca resultó ser de 3.5 a 7.0 veces mayor que para Ba.
- 6.- Para los soportes de sílice, los resultados de TPD mostraron que la temperatura de desorción depende del tiempo de maduración
- 7.- La adición de promotores a los catalizadores resultó en un ensanchamiento de los picos de adsorción de hidrógeno atribuidos al incremento de la contribución de los picos de alta temperatura.
- 8.- Para el catalizador de Ni/SiO₂ madurado por 1 hora, el pico de desorción de hidrógeno ocurrió a 80 C que es la temperatura característica para la desorción en el níquel metálico. La maduración por 6 y 12 horas trajo como consecuencia un decremento en la contribución de la desorción de hidrógeno por parte del níquel.

9.- Después de la reducción, los catalizadores de Ni/SiO₂-Ca(Ba) presentan fases cristalinas que no han podido ser identificadas con las fases reportadas en los archivos PDF (Powder Diffraction Files).

10. La morfología de la superficie para los soportes y catalizadores vista por SEM es muy idéntica, excepto para los soportes madurados por 1 hora, los cuales se asemejan más al del material de partida

11.- Para los catalizadores de Ni/SiO₂ el tamaño de partícula calculado por microscopía de transmisión coincide con el calculado por desorción de hidrógeno, indicando que el níquel no está encapsulado dentro del soporte.

12.- En todos los catalizadores (Ni/SiO₂, Ni/SiO₂-Ba y Ni/SiO₂-Ca), los espectros de XPS muestran la presencia de Ni²⁺ en forma de hidrosilicatos de níquel, y la presencia de Ni⁰. Por otra parte, la pobre resolución de los espectros de XPS indica que las fases de níquel son de tamaño de partícula pequeño, altamente disperso.

13. La actividad catalítica más alta resultó para los catalizadores de Ni/SiO₂ no promovidos. En particular la muestra madurada por 12 horas.

BIBLIOGRAFIA

- Adamson, A.W. 1990. Physical chemistry of surfaces, quinta edición. John Wiley and Sons. Nueva York. 614 pp.
- Arai, M., Y. Nishiyama, T. Masuda y K. Hashimoto. 1995. The distribution of activation energy for hydrogen desorption over silica-supported nickel catalysts determined from temperature programmed desorption spectra. *Appl. Surf. Sci.*, **89**: 1995.
- Anderson J.A., L. Daza, S. Damyanova, J.L.G. Fierro y M.T. Rodrigo. 1994. Hydrogenation of styrene over nickel/sepiolite catalysts. *Appl. Catal.*, **113**: 75-88.
- Baer C.F., y R.E. Mesmer. 1976. The hydrolysis of cations. Primera edición. John Wiley and Sons, Nueva York. 676 pp.
- Baiker A., J. Kijenski 1985. Catalytic synthesis of higher aliphatic amines from the corresponding alcohols. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **27 (4)**: 653-697 pp.
- Baraldi A., L. Gregoratti, G. Comelli, V.R. Dhanak, M. Kisinova y R. Rosei. 1996. CO adsorption and CO oxidation on Rh (100). *Appl. Surf. Sci.*, **99**: 1-9 pp.
- Baumeister P., H.U. Blaser y W. Scherer. 1991. Chemoselective hydrogenation of aromatic chloronitro compounds with amidine modified nickel catalysts. En: M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Perot, R. Maurel y C. Montassier (eds.). *Heterogeneous catalysis and fine chemicals II*. Elsevier, Amsterdam, 321-341 p.
- Bautista F.M., J.M. Campelo, A. García, R. Guardado D. Luna y J.M. Marinas. 1991. Liquid-phase selective hydrogenation of 1,4-butanediol on supported Ni and Ni-Cu catalysts. En: M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Perot, R. Maurel y C. Montassier (eds.). *Heterogeneous catalysis and fine chemicals II*. Elsevier, Amsterdam, 269-276 p.
- Barrault J., M. Seffen C. Forquy y Brouard R. 1988. Catalytic synthesis of fatty amines starting from esters. En: M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Perot, C. Montassier y G. Perot (eds.). *Heterogeneous catalysis and fine chemicals*. Elsevier, Amsterdam, 269-276 p.

- Blackmond, D.G. y E.I. Ko. 1985. Carbon monoxide adsorption as chemical probe of supported nickel catalysts: The role of carbonyl formation and support effects. *J. Catal.* **94**: 343-356.
- Blackmond, D.G. y E.I. Ko. 1985. Structural sensitivity of CO adsorption and H₂/CO coadsorption on Ni/SiO₂ catalysts. **96**: 210-221 p.
- Bonneviot L., O. Clause, M. Che A. Manceau y H. Dexpert. 1989. *Catal. Today*, **6**: 39.
- Boudart M. y C.M. McConica. 1989. Catalytic hydrogenation of cyclohexene., *J. Catal.* **117**: 33-41
- Boudart M. y G. Djega-Mariadassou. 1984. Kinetics of heterogeneous catalytic reactions, Princeton University, Princeton N.J. 118 p.
- Bovey F.A. y F.H. Winslow. 1979. *Macromolecules, an introduction to polymer science.* Academic Press, Nueva York, 549 pp.
- Brinker C.J. y Scherer G.W. 1990. *Sol-gel Science.* Academic Press. Primera edición. Boston, 908 pp.
- Brunauer S., P.H. Emmett y E. Teller. 1938. The adsorption of gases and vapors, *J. Am. Chem. Soc.* **60**: 309-321.
- Coenen J.W.E. 1979, En: *Preparation of Catalysts II*, B. Delmon et al Eds., Elsevier Science, Amsterdam, p 89.
- Cerveny L., 1986. Preface. En: L. Cerveny (ed.). *Catalytic Hydrogenation.* Elsevier, Amsterdam, XIX-XXII.
- Clause O., L. Bonneviot M. Che y H. Dexpert. 1991. EXAFS characterization of the adsorbed state of Ni(II) ions in Ni/SiO₂ materials prepared by deposition-precipitation. *J. Catal.*, **130**: 21 p.
- Clause O., L. Bonneviot y M. Che. 1992. Effect of the preparation method on the thermal stability of silica-supported nickel oxide as studied by EXAFS and TPR techniques. *J. Catal.* **138**: 195-205 p.
- Clause O., M. Kermarec, L. Bonneviot, F. Villain y M. Che. 1992., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**: 4709-4719 pp.
- Chandler J.A. 1992. X-ray microanalysis in the electron microscopy. En: A.M. Glauvert (ed.).

- Practical methods in electron microscopy. North Holland, New York, 343-376 p.
- Chescoe D. y Goodhew P.J. 1990. The operation of transmission and scanning electron microscopes, Oxford science publications, Oxford, Inglaterra, 24 p.
- Christmann K. 1991. Introduction to surface physical chemistry. Springer, New York, 152 p.
- Chu P., E.E. Petersen y C.J. Radke 1989. Modeling wet impregnation of nickel on γ -alumina. *J. Catal.*, **117**: 52-70 p.
- Erllich G., 1963. *Adv. Catal.*, **14**: 255 p.
- Espinós J.P., A.R. González-Elipe, A. Caballero, J. García y G. Munuera. 1992. The state of Ni/SiO₂ and Ni/TiO₂ calcined catalysts. *J. Catal.*, **136**: 415-422.
- Falconer J.L., J.A. Schwarz. 1983. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **25**: 141-154 pp.
- Fierro J.L.G., 1990. Chemisorption of probe molecules. En: Fierro J.L.G (ed.). Spectroscopic characterization of heterogeneous catalysts. Part B: Chemisorption of probe molecules. Elsevier, Amsterdam. B1-B60 pp
- Flory P.J. 1974 *Faraday Disc. of Chem. Soc.*, **57**: 7-25.
- Fuentes S. y Díaz G. 1991. Catalizadores. la piedra filosofal del siglo XX?. Fondo de Cultura Económica. Primera Edición. México, D.F. 92 pp.
- Gates B.C. 1988. Catalysis by oxide supported metal clusters. En: B.L. Shapiro. Heterogeneous catalysis Guisnet M. Introduction. En: M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Perot, y C. Montassier (eds.). Heterogeneous catalysis and fine chemicals I. Elsevier, Amsterdam, 1-4 p.
- Geus. J.W. 1983. Production and thermal pretreatment of supported catalysts. En: G. Poncelet, P. Grange y P.A. Jacobs (eds.), Preparation of catalysts III. 1 p.
- Glasser L.S.D. y E.E. Lachowski. 1980. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **393**: 399-412 pp.
- Goodhew P.S. y F.J. Humphrey. 1990. Electron microscopy and analysis, Taylor and Francis, London, 66 p.
- Gregg S.J. y K.S.W. Sing. 1967. Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, 35-114 pp.
- van der Grift C.J.G., A. Mulder y J.W. Geus. 1991. The sol-gel preparation of porous catalyst

- spheres. *Coll. and Surf.*, **53**: 223-240 p.
- Henisch H.K. 1970. *Crystal growth in gels*, Penn. State Univ. Press, University Park Pa. 610 pp.
- Iler R.K. 1979. *The chemistry of silica*. John Wiley and Sons, Nueva York
- Jong A.M., J.W. Niemantsverdriet. 1990. Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures. **233**: 355-365 pp.
- King D.A., 1975. *Surf. Sci.*, **47**: 384 p.
- Kiperman S.L. 1986. Some problems of chemical kinetics in heterogeneous hydrogenation catalysis. En: L. Cervený (ed.). *Catalytic hydrogenation*. Elsevier, Amsterdam, 1-45 p.
- Kortum G., 1969. *Reflectance spectroscopy: Principles, methods, applications*, Springer Verlag, 5-58 p.
- Kroll V.C.H., H.M. Swaan y C. Mirodatos. 1996. Methane reforming reaction with carbon dioxide over Ni/SiO₂ catalyst. *J. Catal.*, **161**: 409-422 p.
- Kuijpers E.G.M., A.J.H.M. Kock, M.W.C.M.A. Nieuwesteeg y J.W. Geus. 1985. Disproportionation of CO on Ni/SiO₂: Kinetics and nature of deposited carbon. *J. Catal.*, **95**: 13-20 p.
- Lemaitre J.L., P.G. Menon y F. Delannay. 1984. En: *Characterization of heterogeneous catalysts*. Delannay F. (Ed). Chemical Industries series. Dekker. New York. 299 p.
- Livage J. M. Henry y C. Sanchez. 1989. *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*, Plenum, Nueva York. 710 p.
- van Looij F. y J.W. Geus. 1997. Nature of the active phase of a nickel catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas. *J. Catal.*, **168**: 154-163 pp.
- Machida M., K. Eguchi H. J. Arai. 1987. Effects of additives on the surface area of oxide supports for catalytic combustion. *J. Catal.*, **103**: 177-187.
- Malet P., 1990. Thermal desorption methods. En: Fierro J.L.G (ed.). *Spectroscopic characterization of heterogeneous catalysts. Part B: Chemisorption of probe molecules*. Elsevier, Amsterdam. B333-B380.
- Meakin P., 1988. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **39**: 237-267.
- Mirodatos C., J.A. Dalmon y G.A. Martin. 1987. Steady-state and isotopic transient Kinetics of

- benzene hydrogenation on nickel catalysts. *J. Catal.*, **105**: 405-415 pp.
- Monaco S.J. y E.I. Ko. 1997. Preparation of silica and alumina single oxides from commercial preformed sols. *Chem. Mater.*, **193**: 2404-2419 pp.
- Montes M., J.B. Souport, M. De Saedeller, B.M. Hodenett y B. Delmon. 1984. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **80**: 3209-3221 pp.
- Moulder J.F., W.F. Stickle, P.E. Sobol y K.D. Bomben. 1992. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer corporation. Eden Praire, Minnesota. 9-26pp.
- Murrell L.L. y S.J. Tauster 1991. En: Crucq A. (ed.). *Catalysis and automotive pollution control II*. Elsevier, Amsterdam, 547-555 p.
- Niemansverdriet J.W., 1995. *Spectroscopy in catalysis*. Primera edición. Weinheim. VCH. 288 pp.
- Nitta Y., T. Imanaka y S. Teranishi. 1985. Preparation chemistry of precipitated Ni-SiO₂ catalysts for enantioselective hydrogenation. **96**: 429-438 pp.
- Pajonk G.M. y Teichner S.J., 1983. Heterogeneous Hydrogenation catalysts. New aspects. En: L. Cervený (ed.). *Catalytic Hydrogenation*. Elsevier, Amsterdam 277-307 pp.
- Pamble M. E. 1997. Surface analysis: The principal techniques. En: Vickerman J.C. *Vibrational spectroscopy from surfaces*. John Wiley and Sons. New York. 274-278 pp.
- Puxley D.C., I.J. Kitchener C., Komodromos y N.D. Parkyns. 1983. The effect of preparation method upon the structures, stability and metal/support interactions in nickel/alumina catalysts. En: G. Poncelet, P. Grange y P.A. Jacobs (eds.). *Preparation of catalysts III*. Elsevier Amsterdam. 237-269 pp.
- Rabinovich E.M. 1988. Particulate silica gels and glasses from the sol-gel technology. En L.C. Klein (ed.). *Sol-gel technology for thin films, preforms, electronics, and speciality shapes*. Noyes Publications. Park Ridge, New Jersey, 260-294 pp.
- Ramsay J.D.F. y R.G. Avery. 1986. *Br. Ceram. Proc.* **38**: 275-297 p.
- Ramsay J.D.F. y B.O. J. Booth. 1983. *Chem. Soc. Faraday Trans. 1*(79): 173-185 p.
- Redhead P.A. 1962. **12**: 203-219.
- Richardson J.T., R.G. Dubus, J.G. Crump, P. Desai, U. Sterwalder y T.S. Cale. 1979. En B.

- Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs y G. Poncelete (eds.). Preparation of Catalysts II, Elsevier, Amsterdam, 131.
- Ruckenstein E. y Y.H. Hu 1996. Role of support in CO₂ reforming of CH₄ to syngas over Ni catalysts. *J. Catal.*, **160**: 230-238.
- Rylander P.N. 1985. Hydrogenation methods. Academic Press. Primera edición. Londres. 193 pp.
- Schaper H., E.B.M. Doesburg, J.M.C. Quartel y L.L. van Reijen. 1988. Synthesis of methanation catalysts by deposition-precipitation 1983. En: G. Poncelet P. Grange y P.A. Jacobs. Preparation of catalysts III. Elsevier, Amsterdam 301-309 p.
- Sawyer L.C. y Grubb D.T. 1994. Polymer microscopy. Segunda edición. Editorial Chapman y Hall, 399 pp.
- Scheffer B., J.J.Heijeinga y J.A. Moulijn. 1987. An electron spectroscopy and X-ray diffraction study of NiO/Al₂O₃ and NiO-WO₃/Al₂O₃ catalysts. *J. Phys. Chem.* **91**: 4752-4759.
- Seebauer E.G., A.C.F. Kong, L.D. Schmidt. 1988. The coverage dependence of the pre-exponential factor for desorption. *Surf. Sci.*, **193**: 417-436 pp.
- Segal D. 1991. Chemical synthesis of advanced ceramic materials. Cambridge University Press. Cambridge, 182 pp.
- Shaw D.J. 1977. Introducción a la química de superficies. Editorial Alhambra, 512 pp.
- Sheets R.W. y G. Blyholder 1981. Dissociation of alkylamines adsorbed on iron and nickel. *J. Catal.* **77**: 308-313 pp.
- Somorjai. G. A. 1997. Introduction to surface chemistry and catalysis. John Wiley and Sons. Primera Edición. Nueva York. 667 pp.
- Somorjai G.A. 1975. Fundamentos de química de superficies. Editorial Alhambra, 325 pp.
- Stuchly V. y K. Klusacek 1993. Unsteady-state carbon monoxide methanation on an Ni/SiO₂ catalyst., *J.Catal.*, **139**: 63-71 p.
- Tjandra S., F. Zaera. 1993. The thermal chemistry of ethyl iodide chemisorbed on Ni (100). *Surf. Sci.*, **289**: 255-266 pp.
- Tohji K, Y. Udagawa, S. Tanabe y A. Ueno. 1984. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**: 612-638 pp

- Ueno A. H., Suzuki y Y. Kotera. 1983. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1(127)**: 97-107 pp.
- Vannice A.M. 1976., *Cat. Rev.-Sci. Eng.*, **14**: 153 p.
- Ward D.A. y E.I. Ko. 1995. *Langmuir*. **11**: 369 p.
- Weckhuysen B.M., A.A. Verberckmoes, A.R. De Baets y R.A. Schoonheydt. 1997. Diffuse reflectance of supported chromium oxide catalysts: A self modeling mixture analysis. *J. Catal.*, **166**: 160-171 pp.
- Williams D.A. y Carter C.B. 1996. *Transmission electron microscopy, Vol 1: Basics*, Plenum, New York, 173 pp.

APENDICES

1.- Artículos relacionados con la tesis doctoral.

IFUNAM-LAB. ENSENADA

CDE

GF(2)

E. 1

FECHA

18-04-97

FACTURA No.

20476C

V. 549P.

11

MATERIALS RESEARCH SOCIETY
SYMPOSIUM PROCEEDINGS VOLUME 431



Microporous and Macroporous Materials

Symposium held April 8-11, 1996, San Francisco, California, U.S.A.

EDITORS:

Raul F. Lobo

*University of Delaware
Newark, Delaware, U.S.A.*

Jeffrey S. Beck

*Mobil Technology Company
Paulsboro, New Jersey, U.S.A.*

Steven L. Suib

*University of Connecticut
Storrs, Connecticut, U.S.A.*

David R. Corbin

*E.I. DuPont de Nemours & Co.
Wilmington, Delaware, U.S.A.*

Mark E. Davis

*California Institute of Technology
Pasadena, California, U.S.A.*

Lennox E. Iton

*Argonne National Laboratory
Argonne, Illinois, U.S.A.*

Stacey I. Zones

*Chevron Research and Technology Co.
Richmond, California, U.S.A.*



PITTSBURGH, PENNSYLVANIA

10 APR 1997

EFFECT OF PREPARATION PARAMETERS ON THE MICROPOROUS STRUCTURE OF Ni/SiO₂ CATALYSTS

F.F. CASTILLON**, N. BODGANCHIKOVA[†], S. FUENTES** AND M. AVALOS**

[†]Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE). A. Postal 2732 Ensenada B.C. 22800, México. **On leave from Universidad de Sonora. **Instituto de Física UNAM Laboratorio Ensenada. A. Postal 2681 Ensenada, B.C. 22800, México

ABSTRACT

In this work we report the synthesis of Ni/SiO₂ catalysts promoted by group 2 (IIA) cations (calcium and barium) which are currently used as hydrogenation catalysts. The effect of the preparation parameters - aging, base agent, and type of cation, on the surface area of catalysts - is evaluated. Catalysts were prepared by precipitation of the precursor silicic acid, along with nickel nitrate and calcium and barium carbonates, with NaOH, NH₄OH and Na₂CO₃ as precipitating agents. Catalysts were characterized by diffuse reflectance spectra (DRS) and by BET-surface area measurements. Results are discussed in terms of sol-gel chemistry (1).

INTRODUCTION

Nickel catalysts are widely used throughout the chemical industry in hydrogenation processes. The activity of nickel catalysts depends on the size, texture and morphology of the particles used in the reactor. Very often, highly dispersed nickel along with a high surface area support are required to provide a large contact area between the solid catalyst and the reactants. Usually, to achieve high productivity large amounts of nickel are deposited in these catalysts, sometimes resulting in important losses of nickel which can then contaminate the products and become a health hazard. The design of catalysts with lower concentrations of nickel and more firmly adhered to the support, would be a practical solution to the problem of contamination by residual nickel in products (2).

Sol-gel processes are very effective chemical methods for improving the properties of silica catalysts (3-6). Alkaline earth oxides are added as catalyst promoters to retain the surface area of supports, as they tend to prevent atomic diffusion which leads to phase transformation (7).

The aim of this work is to study the effect of preparation variables - gelation time (aging), precipitating agents, and Ca or Ba cation additives - on the textural properties of nickel-silica catalysts.

EXPERIMENTAL

Catalyst precursors were prepared by precipitation of a silicic acid sol in water with each of the following bases: ammonium hydroxide, sodium hydroxide, or sodium carbonate. Nickel nitrate was used as the nickel source, and calcium or barium carbonate as additive. The precipitation reaction was carried out at room temperature with gentle stirring for two hours. Samples were aged for one, six, and 12 hours at room temperature, followed by washing with deionized water until neutral pH. The catalysts were dried at 383 K for one hour, then placed in an alumina crucible and calcined in a muffle for two hours at 673 K. After calcination, the catalysts were allowed to cool to room temperature inside the oven.

Surface area measurements were determined by the BET method, using nitrogen as adsorbate at 77 K. Samples were outgassed under high vacuum for one hour, prior to surface area measurements.

EFFECT OF PREPARATION PARAMETERS ON THE MICROPOROUS STRUCTURE OF Ni/SiO₂ CATALYSTS

F.F. CASTILLON**, N. BODGANCHIKOVA*, S. FUENTES** AND M. AVALOS**

*Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE). A. Postal 2732 Ensenada B.C. 22800, México. **On leave from Universidad de Sonora. **Instituto de Física UNAM Laboratorio Ensenada. A. Postal 2681 Ensenada, B.C. 22800, México

ABSTRACT

In this work we report the synthesis of Ni/SiO₂ catalysts promoted by group 2 (IIA) cations (calcium and barium) which are currently used as hydrogenation catalysts. The effect of the preparation parameters - aging, base agent, and type of cation, on the surface area of catalysts - is evaluated. Catalysts were prepared by precipitation of the precursor silicic acid, along with nickel nitrate and calcium and barium carbonates, with NaOH, NH₄OH and Na₂CO₃ as precipitating agents. Catalysts were characterized by diffuse reflectance spectra (DRS) and by BET-surface area measurements. Results are discussed in terms of sol-gel chemistry (1).

INTRODUCTION

Nickel catalysts are widely used throughout the chemical industry in hydrogenation processes. The activity of nickel catalysts depends on the size, texture and morphology of the particles used in the reactor. Very often, highly dispersed nickel along with a high surface area support are required to provide a large contact area between the solid catalyst and the reactants. Usually, to achieve high productivity large amounts of nickel are deposited in these catalysts, sometimes resulting in important losses of nickel which can then contaminate the products and become a health hazard. The design of catalysts with lower concentrations of nickel and more firmly adhered to the support, would be a practical solution to the problem of contamination by residual nickel in products (2).

Sol-gel processes are very effective chemical methods for improving the properties of silica catalysts (3-6). Alkaline earth oxides are added as catalyst promoters to retain the surface area of supports, as they tend to prevent atomic diffusion which leads to phase transformation (7).

The aim of this work is to study the effect of preparation variables - gelation time (aging), precipitating agents, and Ca or Ba cation additives - on the textural properties of nickel-silica catalysts.

EXPERIMENTAL

Catalyst precursors were prepared by precipitation of a silicic acid sol in water with each of the following bases: ammonium hydroxide, sodium hydroxide, or sodium carbonate. Nickel nitrate was used as the nickel source, and calcium or barium carbonate as additive. The precipitation reaction was carried out at room temperature with gentle stirring for two hours. Samples were aged for one, six, and 12 hours at room temperature, followed by washing with deionized water until neutral pH. The catalysts were dried at 383.K for one hour, then placed in an alumina crucible and calcined in a muffle for two hours at 673 K. After calcination, the catalysts were allowed to cool to room temperature inside the oven.

Surface area measurements were determined by the BET method, using nitrogen as adsorbate at 77 K. Samples were outgassed under high vacuum for one hour, prior to surface area measurements.

Diffuse reflectance spectra (DRS) measurements were done on a Perkin-Elmer 330 spectrophotometer equipped with a diffuse reflectance integrating sphere accessory. During measurement the samples (~0.5 g) were placed in a cell with quartz windows spaced 1 mm apart.

RESULTS AND DISCUSSION

Supports

The surface area of silicic acid as received is $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Bare silica (BS) is obtained after aging silicic acid overnight under basic conditions using ammonium hydroxide as precipitant. Dissolution of silicic acid in water leads to the formation of a sol solution, which becomes a gel by adding ammonium hydroxide to pH 9-10. The surface areas of BS and alkaline-earth promoted silica (AEPS) supports as a function of aging, type of cation, and precipitating base are listed in Tables I and II. The surface area of the BS samples, after drying and calcination, is $150 \pm 10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Cation additives (Ca or Ba) in AEPS samples yield lower surface area values.

TABLE I. Surface areas of sample supports calcined at 673 K, as a function of precipitating agent (aged overnight)

SUPPORT	CATION	BASE	SURFACE AREA (m^2g^{-1})
Silicic acid	pure	none	500
BS	none	NH_4OH	150
AEPS	Ca	NH_4OH	105
AEPS	Ba	NH_4OH	120

TABLE II. Surface areas of AEPS supports calcined at 673 K, as a function of precipitating agent and additives (aged for 1h)

SUPPORT	CATION	BASE	SURFACE AREA (m^2g^{-1})
AEPS-1	Ca	NaOH	110
AEPS-2	Ba	NaOH	130
AEPS-3	Ca	NH_4OH	175
AEPS-4	Ba	NH_4OH	185
AEPS-5	Ca	Na_2CO_3	150
AEPS-6	Ba	Na_2CO_3	120

According to Table II, the use of different bases in the gel formation step in AEPS samples results in a variation of the surface area along the following order $\text{NH}_4\text{OH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 \geq \text{NaOH}$. The effect of different bases on the surface area is the same for Ca and Ba promoted supports. Comparing Tables I and II, a significant decrease (about 50 %) of the surface area is detected for AEPS supports aged overnight with respect to samples aged for 1h.

Nickel Catalysts

The surface areas of nickel on silica (NS) as a function of aging, type of cation and precipitating

agent are listed in Table III.

TABLE III. Surface type of

CATALYST	CATION
IFNi2A	----
IFNi2C	----
IFNi2E	----
IF82A	Ca
IF82A	Ca
IF82A	Ca
IF83A	Ba
IF83C	Ba
IF83E	Ba
IFNi1A	----
IFNi1C	----
IFNi1E	----
IF80A	Ca
IF80C	Ca
IF80E	Ca
IF81A	Ba
IF81C	Ba
IF81E	Ba
IFNi3A	----
IFNi3C	----
IFNi3E	----
IF84A	Ca
IF84C	Ca
IF84E	Ca
IF85A	Ba
IF85C	Ba
IF85E	Ba

Results from Table III show supports prepared under the same conditions as these samples. The use of different cations yields different surface areas. Precipitation of NS catalysts yields surface areas of $395 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, while NaOH or Na_2CO_3 promoted supports yield surface areas of the nickel catalysts observed for AEPS supports. This is

Diffuse reflectance spectra (DRS) measurements were done on a Perkin-Elmer 330 spectrophotometer equipped with a diffuse reflectance integrating sphere accessory. During measurement the samples (~0.5 g) were placed in a cell with quartz windows spaced 1 mm apart.

RESULTS AND DISCUSSION

Supports

The surface area of silicic acid as received is 500 m²g⁻¹. Bare silica (BS) is obtained after aging silicic acid overnight under basic conditions using ammonium hydroxide as precipitant. Dissolution of silicic acid in water leads to the formation of a sol solution, which becomes a gel by adding ammonium hydroxide to pH 9-10. The surface areas of BS and alkaline-earth promoted silica (AEPS) supports as a function of aging, type of cation, and precipitating base are listed in Tables I and II. The surface area of the BS samples, after drying and calcination, is 150 ± 10 m²g⁻¹. Cation additives (Ca or Ba) in AEPS samples yield lower surface area values.

TABLE I. Surface areas of sample supports calcined at 673 K, as a function of precipitating agent (aged overnight)

SUPPORT	CATION	BASE	SURFACE AREA (m ² g ⁻¹)
Silicic acid	pure	none	500
BS	none	NH ₄ OH	150
AEPS	Ca	NH ₄ OH	105
AEPS	Ba	NH ₄ OH	120

TABLE II. Surface areas of AEPS supports calcined at 673 K, as a function of precipitating agent and additives (aged for 1h)

SUPPORT	CATION	BASE	SURFACE AREA (m ² g ⁻¹)
AEPS-1	Ca	NaOH	110
AEPS-2	Ba	NaOH	130
AEPS-3	Ca	NH ₄ OH	175
AEPS-4	Ba	NH ₄ OH	185
AEPS-5	Ca	Na ₂ CO ₃	150
AEPS-6	Ba	Na ₂ CO ₃	120

According to Table II, the use of different bases in the gel formation step in AEPS samples results in a variation of the surface area along the following order NH₄OH > Na₂CO₃ ≥ NaOH. The effect of different bases on the surface area is the same for Ca and Ba promoted supports. Comparing Tables I and II, a significant decrease (about 50 %) of the surface area is detected for AEPS supports aged overnight with respect to samples aged for 1h.

Nickel Catalysts

The surface areas of nickel on silica (NS) as a function of aging, type of cation and precipitating

agent are listed in Table III.

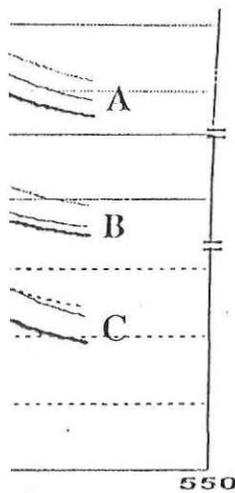
TABLE III. Surface type of CATION

CATALYST	CATION
IFNi2A	----
IFNi2C	----
IFNi2E	----
IF82A	Ca
IF82A	Ca
IF82A	Ca
IF83A	Ba
IF83C	Ba
IF83E	Ba
IFNi1A	----
IFNi1C	----
IFNi1E	----
IF80A	Ca
IF80C	Ca
IF80E	Ca
IF81A	Ba
IF81C	Ba
IF81E	Ba
IFNi3A	----
IFNi3C	----
IFNi3E	----
IF84A	Ca
IF84C	Ca
IF84E	Ca
IF85A	Ba
IF85C	Ba
IF85E	Ba

Results from Table III show supports prepared under the same conditions. The use of different cations yields different surface areas. Precipitation of NS catalysts yields surface areas of 395 m²g⁻¹, while NaOH or Na₂CO₃ promoted supports yield 150 m²g⁻¹. Surface areas of the nickel catalysts observed for AEPS supports. This

on silica gels (3-6). The fact that
 ted in surface areas trend, sug-
 marked influence in gelling step.
 ase of surface area in all cases.
 nges in surface area. This result
 m of very stable Si-O-Ca (or Ba)
 surface area changes; however,
 re needed in order to get a clear

. The main absorption band,
 ximum around 410-415 nm.
 ions (8), which is specially
 in the coordination sphere of
 n absorption band as well as



with NH_4OH ; B) Ni/Si/Ca
 H. Thick line corresponds
 h of aging, respectively.

planations for the shift of the
 larization of oxygen ions at
 of cations other than nickel
 ition of the absorption band
 ated catalysts, no significant

shift of the octahedral nickel species is observed despite the long range of surface area. A similar behavior is obtained for catalysts precipitated with Na_2CO_3 but in a narrower range of surface areas. In contrast, catalysts precipitated with NaOH show large deviations of the absorption band to lower wavenumbers, indicating that shift is due to the influence of very electropositive cations in the second coordination sphere of Ni^{2+} . It is believed, that strong basicity of sodium hydroxide may be determining at following three steps: a) it induces rapid formation of very dense silicates due to acceleration of the condensation rate, b) it provokes dissolution of the gel because of the high pH values reached, c) it provides sodium atoms which are involved in the formation of soluble silicates or may act as end of chain species in polymerization reactions. The interaction of the sodium cations with nickel cations under strongly basic conditions is thought to cause the observed shift. The nature of this interaction is being studied and will be addressed in other reports.

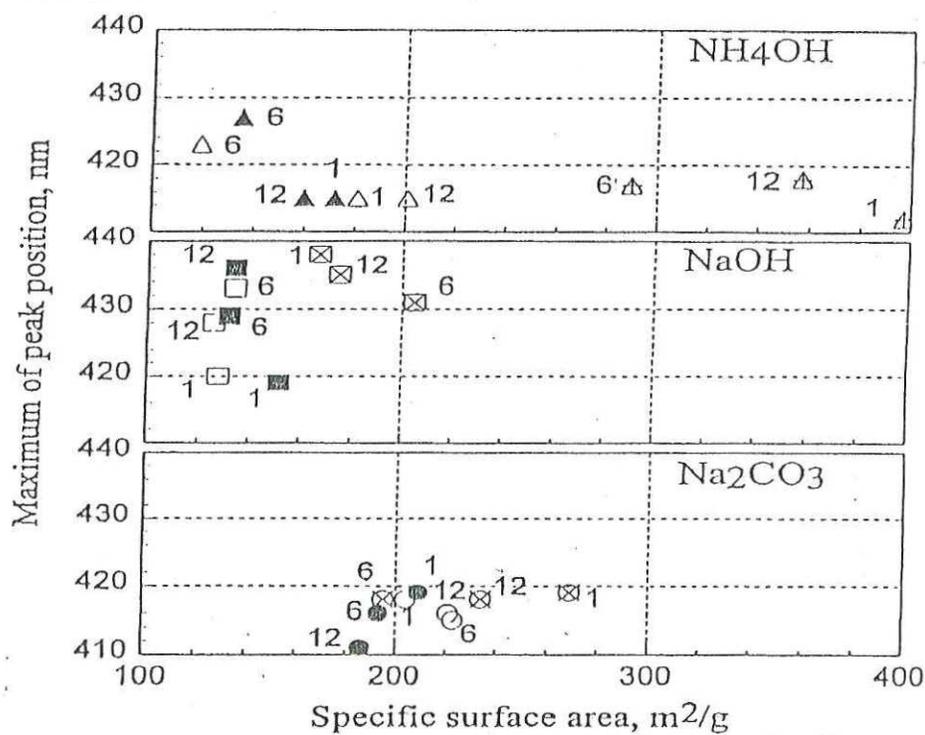


Figure 2. Correlation between the peak maximum position in optical spectrum and specific surface area of the samples: empty symbols correspond to CaCO_3 and filled symbols to BaCO_3 , catalysts without alkaline earth (x), NaOH (\square), NH_4OH (Δ), Na_2CO_3 (\circ). Numbers correspond to aging in hours.

The effect of preparation parameters on the surface area may be explained by the model proposed by Iler (10) for the sol-gel preparation of silica gel in aqueous solution. According to this model the main steps of the process are: a) polymerization of monomers to form particles; b) growth of particles and c) linking of particles into chains, then polymerization into a gel. The model assumes that the condensation rate is proportional to $[\text{OH}^-]$, so that the rise of pH increases the condensation rate and decreases the surface area. Thus, the effect of different bases on surface area is mainly due to an increasing pH strength, although the presence of sodium at very high pH can induce the formation of silicates that affect

agent are listed in Table III.

TABLE III. Surface areas of nickel catalysts as a function of aging, type of cation and base added

CATALYST	CATION	BASE	AGING (hrs)	SURFACE AREA (m^2g^{-1})
IFNi2A	----	NaOH	1	165
IFNi2C	----	NaOH	6	205
IFNi2E	----	NaOH	12	175
IF82A	Ca	NaOH	1	130
IF82A	Ca	NaOH	6	135
IF82A	Ca	NaOH	12	125
IF83A	Ba	NaOH	1	150
IF83C	Ba	NaOH	6	130
IF83E	Ba	NaOH	12	135
IFNi1A	----	NH_4OH	1	395
IFNi1C	----	NH_4OH	6	290
IFNi1E	----	NH_4OH	12	355
IF80A	Ca	NH_4OH	1	180
IF80C	Ca	NH_4OH	6	120
IF80E	Ca	NH_4OH	12	200
IF81A	Ba	NH_4OH	1	170
IF81C	Ba	NH_4OH	6	135
IF81E	Ba	NH_4OH	12	160
IFNi3A	----	Na_2CO_3	1	270
IFNi3C	----	Na_2CO_3	6	195
IFNi3E	----	Na_2CO_3	12	235
IF84A	Ca	Na_2CO_3	1	205
IF84C	Ca	Na_2CO_3	6	225
IF84E	Ca	Na_2CO_3	12	220
IF85A	Ba	Na_2CO_3	1	210
IF85C	Ba	Na_2CO_3	6	195
IF85E	Ba	Na_2CO_3	12	190

Results from Table III show the following trend: NS catalysts have higher surface areas than BS supports prepared under the same conditions. This nickel plays an important role in the gelling reactions of these samples. The use of different bases as precipitating agents leads to significant changes in surface area. Precipitation of NS catalysts with NH_4OH produces samples with surface areas in the range 290-395 m^2g^{-1} , while NaOH or Na_2CO_3 give surface areas of 165-205 m^2g^{-1} and 195-270 m^2g^{-1} , respectively. Surface areas of the nickel catalysts follow the base order $NH_4OH > Na_2CO_3 \geq NaOH$, the same order observed for AEPS supports. This behavior suggests that basic strength plays a very important role for the

final texture of supports and catalysts in agreement with previous reports on silica gels (3-6). The fact that the order of basicity ($\text{NH}_4\text{OH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaOH}$) is not strictly respected in surface areas trend, suggests that some components in the form of mixed silicates may also have a marked influence in gelling step.

The addition of Ca or Ba as promoter of silica leads to a decrease of surface area in all cases. Changing Ca cations for Ba cations in these catalysts yields only minor changes in surface area. This result suggests that cations may influence gelling through the preferential formation of very stable Si-O-Ca (or Ba) chains, which are denser than silicon chains. Longer gelation time leads to surface area changes; however, the variations are different for each precipitating agent. Further studies are needed in order to get a clear picture of the influence of aging on surface area in each case.

Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)

The DRS spectra of some nickel catalysts are shown in Figure 1. The main absorption band, which is related to nickel octahedral species $\text{Ni}[\text{O}]_6$, is broad with maximum around 410-415 nm. This band is assigned to the electronic transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ of d^8 ions (8), which is specially sensitive to the electric field generated by the ligands, i.e. oxygen ions, in the coordination sphere of Ni^{+2} . Different gelation times were found to induce a shift of the main absorption band as well as different bases.

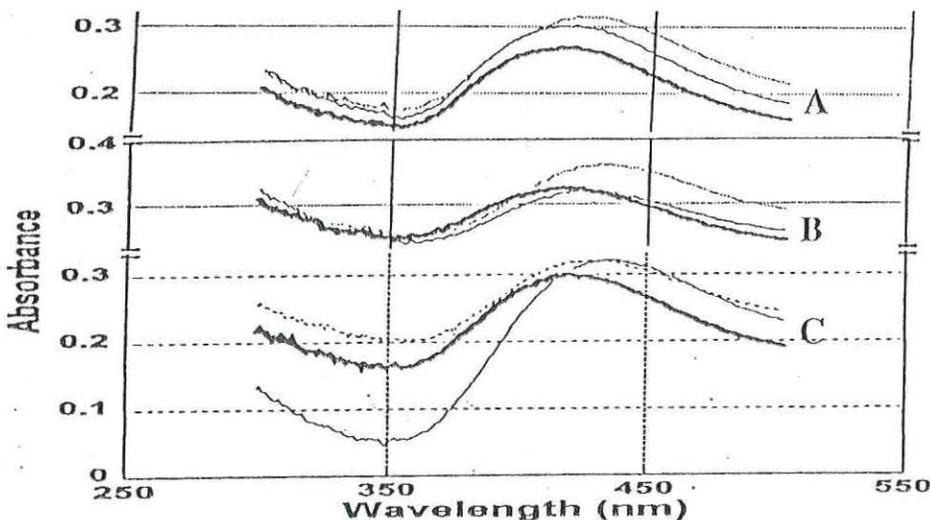


Figure 1. DRS spectra of calcined catalysts: A) Ni/Si/Ca precipitated with NH_4OH ; B) Ni/Si/Ca precipitated with NaOH and C) Ni/Si/Ba precipitated with NaOH. Thick line corresponds to one h of aging, broken line to six h of aging, and solid line 12 h of aging, respectively.

In the case of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts, Scheffer (9) has suggested two explanations for the shift of the absorption band. The first relates to the shift of the absorption band with the polarization of oxygen ions at the surface. The second suggests that the observed shift is due to the presence of cations other than nickel in the second coordination sphere of the nickel cation. Figure 2 shows the position of the absorption band as a function of both surface area and precipitating agent. For NH_4OH precipitated catalysts, no significant

shift of the octahedral nickel species is obtained for catalysts precipitated with NaOH indicating that shift is due to the influence of Ni^{+2} . It is believed, that strong basicity induces rapid formation of very dense silica networks, which provokes dissolution of the gel because the silicate chains are involved in the formation of so many cross-links. The interaction of the surface area with the aging time is thought to cause the observed shift, as reported in other reports.

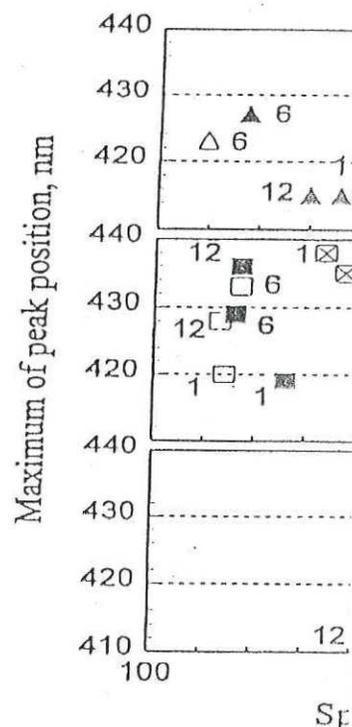


Figure 2. Correlation between the maximum of peak position and the surface area of the sample BaCO_3 catalysts without Ni. Numbers correspond to aging time.

The effect of preparation conditions on the surface area is proposed by Iler (10) for the sol-gel process. The main steps of the process are: a) nucleation, b) growth, and c) linking of particles into chains. The nucleation rate is proportional to $[\text{OH}^-]$, and the surface area. Thus, the effect of aging time on the surface area, although the presence of so

To: fuentes@ifisicaen.unam.mx
From: "Harold H. Kung" <hkung@nwu.edu>
Subject:
Re:
CC:
Attachments:

June 1, 1998

Dr. Sergio Fuentes Moyado
Centro de Ciencias de la Materia Condensada
UNAM
O. Box 439036
San Ysidro, CA 92143

Re: Ms. No. 97-71, "Synthesis of Ni/SiO₂ Catalysts through Precipitation of Silica-Sols. Effect of Aging and Ca(Ba) Additives" by F.F. Castellón, N. Bodganchikova, S. Fuentes and M. Alós-Borja,

Dear Dr. Fuentes,

I am most pleased to inform you that the above manuscript has been accepted for publication in Applied Catalysis A. We are forwarding your manuscript to the publisher. After receipt of your manuscript from my office, the publisher will contact you regarding transfer of copyright and galley proof. At present, the publication time is about 3 to 4 months.

Thank you again for your submission to the journal, and I look forward to seeing your search findings in print.

Yours sincerely,

June 27, 1998

Dr. Sergio Fuentes Moyado,

This email was sent to you on June 1. Your manuscript has been accepted for publication.

Harold K.

6/29/97

I also tried sending this to you by fax, at 32-61-744603, but it failed. So I am putting it in the mail.

Harold

Synthesis of Ni/SiO₂ Catalysts through Precipitation of Silica-Sols. Effect of Aging and Ca(Ba) Additives.

F.F. CASTILLON ^{1,2}, N. BODGANCHIKOVA ¹, S. FUENTES ^{3*} AND M. AVALOS-BORJA³.

¹Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE). A. Postal 2732 Ensenada B.C. 22800, México.

²Departamento de Investigaciones en Polímeros y Materiales (DIPM-US), Universidad de Sonora.

³Centro de Ciencias de la Materia Condensada UNAM. P.O. Box: 439036 San Ysidro CA 92143.

Abstract

The preparation of Ni/SiO₂ catalysts by precipitation of silica sols with NH₄OH is described. Nickel introduction during precipitation of silica sols did not affect significantly the silica surface area, yielding amorphous Ni/SiO₂ catalysts in both calcined and reduced forms. This method of preparation results in Ni/SiO₂ catalysts showing homogenous distribution of components, surface areas ca. 255 m²g⁻¹, and mean size of nickel particles between 4 and 6 nm. The effects of gel aging and the addition of Ca or Ba cations on the textural, structural and catalytic properties of Ni/SiO₂ catalysts were studied. Results are interpreted according to reported processes of dissolution-precipitation of silica occurring under basic conditions [1]. Alkaline earth addition to the nickel/silica catalysts decreased the surface area to 100 - 155 m²g⁻¹. For reduced Ni/SiO₂-Ba and Ni/SiO₂-Ca catalysts, the X-ray diffraction peak of (111) planes of metal nickel crystals, was identified. Several XRD peaks not corresponding to any Ni, Si and Ba/Ca containing crystalline phase reported in the ICDD database were revealed. They were assigned to new crystalline phases including Ba and Ca in the second coordination sphere of nickel. Hydrogen adsorption on these new phase was stronger than on metal nickel. Variation of hydrogen chemisorption properties and reaction rate for benzene hydrogenation were observed with alkaline earth addition.

Keywords: Ni/SiO₂ catalysts; Silica sols, Benzene hydrogenation, Alkaline earth additives, TPD.

*To whom correspondence should be addressed; e-mail fuentes@ifisicaen.unam.mx

1. Introduction

Catalytic dehydroamination is a very important process for the synthesis of intermediates used in drugs, herbicides, dyes and other chemicals containing amine groups. That process involves the stepwise addition of alcohol molecules to ammonia or amines in the presence of hydro-dehydrogenation catalysts [2]. Typical catalysts for these reactions are Cu, Ni, Co, noble metals, as well as copper chromites [3]. They can be supported on alumina, silica or charcoal and promoted with alkaline metals. Nickel supported catalysts are industrially used for the synthesis of aliphatic and branched substituted amines [4]. For production of the trisubstituted amines, supports with large pores are preferred.

Nickel supported catalysts are also used in reductive alkylation [5], methanation [6], heterogeneous hydrogenation of aromatic compounds [7] and methane reformation [8] processes. For all those processes it is well known that reducibility and particle size of nickel depend on the preparation method. In order to optimize these parameters, preparation methods such as incipient wetness impregnation [9,10], ion-exchange [11,12] and homogeneous deposition-precipitation [13], have been proposed. New methods based on sol-gel chemistry have also been suggested [14,15]. However, most of the published works deal with hydrolysis and condensation of silicon or aluminum alkoxides which have the disadvantages of high cost precursors and carbonaceous residuals. One alternative route to the sol-gel process for preparation of silica catalysts can be the use of silicic acid sols [16], because they are low cost precursors and do not form carbonaceous residuals. Silicic acid is known to be polymerized into discrete particles which aggregate to form chains and networks [17]. The use of silicic acid sols is promising for the synthesis of nickel-silica catalysts, as they may give different porous particulate-aggregate structures [18]. Sol-gel production of single or mixed Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 and ZrO_2 from commercial preformed sols have been carried out by several authors [19-23].

In nickel supported catalysts alkaline earth promoters can contribute to passivate acid sites, decrease the interaction between nickel(II) and silica, and retain the surface area of supports, as they tend to prevent atomic diffusion which leads to phase transformation and sintering [24].

Aging can induce different gel structures such as the particulate disordered, the particulate-aggregate and the porous particulate-aggregate ones depending on the gelation conditions [17].

In a previous work [25], the characterization of surface area and nickel environment by diffuse reflectance spectroscopy of Ni/ SiO_2 catalysts prepared by precipitation of silicic acid sols was reported. These results were explained on the basis of the mechanism of sol-gel process proposed by Iler [1] for the

formation of silica gels. In the present work the effects of alkaline earth addition and aging on the structural, chemisorption and catalytic hydrogenation properties of nickel-silica catalysts obtained by precipitation of silica sols, are studied.

In this work, the reaction of benzene hydrogenation was chosen as the primary catalytic test, to determine the effect of preparation parameters on Ni/SiO₂ hydrogenation properties. Further studies will deal with the catalytic dehydroamination of alcohols.

2. Experimental

Nickel on silica catalysts containing alkaline earths (nominal composition 10 wt% Ni and 5 wt% Ca or Ba) were prepared by a sequential precipitation method of silicic acid (Mallinckrodt, analytical reagent grade, 100 mesh), nickel (II) nitrate hexahydrate (Aldrich, reagent grade), and calcium or barium carbonate (Aldrich, reagent grade) with NH₄OH solution. The stepwise preparation procedure for 1 g of sample was as follows:

- a) Silicic acid (0.85 g) was placed in a 50 ml beaker, and 2 ml of deionized water and 10 drops (about 0.5 ml) of concentrated NH₄OH were added until a pH ca. 9 was reached.
- b) A solution containing 0.05g of Ba or Ca carbonates dissolved in HCl and the nickel solution (0.10 g of Ni as nickel nitrate, dissolved in 2 ml of deionized water) were added. The pH was adjusted again to the range ca. 9 with NH₄OH.
- c) Maturation of gel (aging) occurred for 1, 6 and 12 hours. The solids were filtered, washed several times with deionized water until neutral pH and dried at 383 K for 1 h in air.

Nickel/silica catalysts were also prepared without barium or calcium carbonates. The preparation reaction yield was 80 % for Ni/SiO₂ and 70 to 75 % for Ni/SiO₂-Ca(Ba) catalysts. Supports were analogously prepared without nickel component addition. The preparation reaction yield was 60 % for SiO₂ and 65 to 75 % for SiO₂-Ca(Ba) ones.

The samples were calcined for 2 h at 673 K and cooled to room temperature inside an oven. They were treated in a tubular furnace, according to the following procedure:

- a) drying at 373 K for 1 h in nitrogen,
- b) reduction at 573 K for 1h in nitrogen-hydrogen gas mixture with a ratio N₂/H₂ = 6,
- c) reduction at 773 K for 6 h in hydrogen.

The gas flow rate equal to 6 l/h was kept during all treatments (all gases were ultra high purity grade from Linde).

The nickel content was measured by electron dispersive spectroscopy (EDS) in a Kevex Super Dry equipment with a Quantum window accessory, coupled to a scanning electron microscope. The instrument was calibrated with a 10 % Ni/SiO₂ catalyst from Zeton-Altamira Instruments.

Surface area measurements were carried out at 77 K, using nitrogen as adsorbate. Calculations were made with the BET method. Samples were heated in argon (3.6 l/h) at 473 K for 1 h before surface area measurements. The surface area experiments were performed in a volumetric equipment Gemini 2600 surface area analyzer from Micromeritics.

Temperature programmed desorption (TPD) was carried out, in a AMI-M instrument from Zeton-Altamira. Samples were pretreated in hydrogen at 773 K for 1 h. Hydrogen adsorption was carried out at room temperature for 10 min, then sample was flushed by argon flow. Desorption spectra were registered while temperature increased from room temperature to 673 K with rate of 10 K min⁻¹. In all cases Ultra high purity grade (99.99 %) hydrogen and argon were used. The analysis of the amount of desorbed hydrogen was carried out with a thermal conductivity detector (TCD). The mean particle size of Ni was calculated from TPD results, assuming spherical shape of particles and subtracting hydrogen adsorption of the corresponding support. The H/O coverage for supports was calculated assuming a quartz structure model with the (001) plane of SiO₂ being exposed. For this plane 10¹⁹ atoms of oxygen per square meter were calculated.

Transmission electron microscopy (TEM) measurements were performed in a JEOL 2010 microscope. A drop of each catalyst was placed in a copper grid coated with carbon film for its observation in the microscope. The resulting micrographs were analyzed with a scale magnifying glass (Peak) with a magnification of 10 and accuracy of 0.1 nm to obtain the nickel particle diameter distribution. Six hundred nickel particles were counted per catalyst sample. The surface area averaged nickel particle diameter were determined from the distribution of Lemaitre et al [26].

X-ray diffraction (XRD) patterns were registered, using a Phillips (X'PertMPD) instrument, equipped with a CuK α source operating at 40 kV and 45 mA.

Fourier transform infrared (FTIR) spectra were determined using a Perkin Elmer Model 1605 FTIR spectrophotometer. The concentration of sample used for IR measurement was 2 wt % in KBr. The KBr powder (spectroscopic grade) was dried at 403 K for 3 days, and after that OH groups were no

detected. The spectra were recorded averaging 4 scans from 4000 to 600 cm^{-1} .

The catalytic activities for benzene hydrogenation were determined on an aliquot of the sample (50 mg) used for TPD measurements. The rates were measured in a fixed bed differential reactor operating under atmospheric pressure, at low conversion (less than 10 %) to avoid heat and mass transfer limitations. The sample was pretreated in flowing hydrogen for 2 h at 673 K. The experimental conditions were: temperature range from 343 to 413 K, partial pressure of benzene 56 torr, partial pressure of hydrogen 704 Torr. The product analysis was done in a Gow Mac chromatograph equipped with a flame ionization detector.

3. Results

3.1 EDS analysis

The nickel content measured by EDS for all catalysts is shown in Table 1. The nickel concentrations were lower than the nominal ones indicating that some nickel ions remained in solution after the precipitation step, probably, in the form of hexamine complexes. The nickel content depended on catalyst type, Ni/SiO₂ catalysts showed higher nickel concentrations than Ni/SiO₂-Ba(Ca) ones. It suggests that during precipitation, alkaline earth cations compete with Ni cations for bonding to silica.

3.2 Surface Area

Supports

Figure 1a summarizes the surface areas for all supports after calcination. The surface area of silicic acid dried at 473 K in argon flow for 1 h was 500 m^2g^{-1} . Dissolution of silicic acid in water formed a sol which after addition of ammonium hydroxide converted into a gel. Silica supports obtained by aging silicic acid gels (pH ca. 9) for 1, 6 and 12 hours had surface areas ca. 350 m^2g^{-1} . Alkaline earth (Ca or Ba) containing silicas were characterized by surface area values lower than silica (140 to 285 m^2g^{-1}). The effects of aging on surface area for both Ca and Ba containing supports were similar. Surface areas decreased when the time increased from 1 to 6 h and then remained almost constant for 12 h. Aging did not affect significantly the surface area of pure SiO₂ supports.

Nickel-Silica Catalysts

The surface areas of nickel silica catalysts measured after calcination and after reduction in hydrogen are shown in Fig. 1b and 1c, respectively. Nickel silica catalysts had surface areas in the range of 290-395 m²g⁻¹ and 170-255 m²g⁻¹ after calcination and reduction, respectively. Nickel on silica catalysts containing Ca or Ba after calcination had surface areas ca. 120-200 m²g⁻¹ after calcination. After reduction the surface area decreased to ca. 100 m²g⁻¹ for Ni/SiO₂-Ca samples and 120-155 m²g⁻¹ for Ni/SiO₂-Ba ones. The effect of aging on surface area for both types of Ni catalysts was similar, the surface area decreased from 1 to 6 h and increased from 6 to 12 h. For all cases, the surface areas of Ni/SiO₂ samples were higher than those ones with additives.

3.3 Thermal Programmed Desorption

The thermal desorption spectra of the catalysts are presented as a function of additive (Fig 2a-c) and aging (Fig 3a-c). For Ni/SiO₂ catalysts TPD peaks near 353 K were observed. For catalysts containing alkaline earth additives a very broad band in the range 353-473 K consisting of at least two peaks was detected (figs 2b and 2c). In these catalysts, for 6 and 12 h aging, additional peaks were registered at temperatures 513 and 610 K. Desorption peaks of the corresponding supports were observed as shoulders in catalysts spectra. Hydrogen desorbed from the support was calculated as a SiO₂ coverage fraction (Table 2). Very low coverages of the supports by hydrogen were found (from 0.0003 to 0.0034).

The mean nickel particle size, calculated from the amount of desorbed hydrogen subtracting of the support adsorption, increased gradually with Ba and Ca addition. The variation of size for each series of catalysts was from 4.3 to 6.4 for Ni/SiO₂, from 5.3 to 7.0 for Ni/SiO₂-Ba and from 6.4 to 10.1 for Ni/SiO₂-Ca (Table 3). Particle sizes obtained from TPD and TEM data were in agreement for Ni/SiO₂ catalysts, but in disagreement for Ni/SiO₂-Ca catalysts.

3.4 X-ray diffraction

Figure 4 shows the XRD patterns for all catalysts. Upper patterns correspond to calcined samples and lower ones to reduced samples. In all cases a broad peak in the 2θ range from 15 to 30 degrees

characteristic of amorphous silica was observed. In calcined samples crystalline phases were not found. After reduction the Ni/SiO₂-Ba and Ni/SiO₂-Ca showed an intense peak at 44.5 degrees, which was identified as the (111) planes of metallic nickel. Less intense peaks from 23 to 35 degrees were compared with reported phases containing Ni, Si, Ba(Ca) in the ICDD-PDF database [27] but they did not match any of them. The small peak at 43 degrees was assigned to the (200) reflection of NiO. The intensity of all peaks depended on aging time, being maximum for 6 h of aging.

3.5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Fundamental vibrations of OH groups appear in the region from 3800 to 3000 cm⁻¹ [16]. The relative ratio of hydroxyl-group concentrations, $R = I_{\text{sample}}/I_{\text{SiO}_2}$, calculated from FTIR spectra from 3700 to 3100 cm⁻¹, and the ratio of surface areas, $S = S_{\text{A}(\text{sample})}/S_{\text{A}(\text{SiO}_2)}$, are reported in Table 4.

For Ni/SiO₂ catalysts the hydroxyls ratio (R) is very small for three samples. On the other hand, the ratio of surface areas (S) for them remained constant (ca. 1). These results indicate that the net loss of hydroxyls when Ni was coprecipitated with silica is related to the chemical interaction Ni-O-Si and is not due to surface area losses.

For Ba and Ca containing supports the hydroxyls ratio (R) also decrease but to smaller degree than in Ni/SiO₂ catalysts. The decrease of hydroxyls groups was larger than the surface area losses for samples aged for 1 and 6 h (Table 4).

In all cases, samples aged for 6 h showed a different behavior of those aged for 1 and 12 h.

3.6 Catalytic Activity

The catalytic activities for benzene hydrogenation at 373 K are reported in Table 3 as specific rates per gram of nickel (mol g⁻¹_{Ni} s⁻¹). Addition of Ba did not affect significantly the reaction rates. Only a slight decrease was detected for catalyst with 12 h of aging. Otherwise, Ca addition had an inhibiting effect, particularly for catalyst aged 1 h. For the three series of catalysts the activity was higher for 12 h of aging.

4. Discussion

4.1 Surface Area

The decrease in surface area observed when silicic acid sol is precipitated by ammonium hydroxide at pH ca. 9, can be explained by taking into account the interactions between Si-OH groups occurring on the surface of particles in the presence of both acids and bases [16]. At low pH values, deprotonation of surface Si-OH groups tends to stabilize the sol structure forming small silica particles through the formation of Si-O-Si bridges. When the pH increases, the reactivity between silanol groups increases because of the catalytic effect of OH groups causing particle agglomeration and gel precipitation [1]. The gels obtained by precipitation of particles are known as particulate gels. According to the experimental conditions and electron micrographs obtained by SEM, it is concluded that a porous particulate-aggregate structure of silica was obtained in our experiments [28].

Aging of gel at pH ca. 9 resulted in non monotonic variations of surface area in both supports and catalysts with Ba or Ca as additives (Figures 1a and 1b), suggesting that chemical interaction between particles proceed after precipitation. It has been reported that an increase in connectivity of particles occurred in the gel during aging due to condensation reactions [29]. Also dissolution and reprecipitation of silica particles takes place during aging [1]. The driving force for these processes is a decrease of the surface free energy due to differences in solubility of particles with different size [16]. Following these observations, it is believed that during the period from 2 to 6 h, an Ostwald ripening mechanism is realized where small particles are dissolved and silanol species migrates to reprecipitate on the bridges that connect large particles. By this means strengthening of the gel takes place raising network density and diminishing surface area of final solids. For 6 h of aging, particles already reached their maximum size forming a highly interconnected three dimensional porous structure and then for 12 h of aging they are redissolved forming new small particles. High pH values are known to accelerate the dissolution process forming mainly monomeric silanol species for pH values from 9 to 10 [1]. In agreement with this, Samrikrov et al [30] observed different surface areas and porous structures in silica redissolved at high pH values.

The effect of nickel and additive cations on the surface area can be explained considering two types of interaction between silica particles and these cations: a) the reaction of metal cations with silanol OH groups on the surface and b) the vanishing of the double electric layer surrounding them.

In the first case, the metal cations Ni^{++} , Ca^{++} or Ba^{++} , react with the hydroxyl group of Si-OH during the gel process, creating Si-O-Ni, Si-O-Ca or Si-O-Ba linkages, respectively. This reaction can give a homogeneous distribution of cations on the surface of silica particles. Evidence of this reaction between metal cations with Si-OH groups was observed by FTIR (Table 4). The concentrations of the hydroxyl groups decreased when metal cations were added.

It was observed that introduction of nickel did not change essentially the surface area, while alkaline earth ion addition causes a significant surface area drop (Figure 1b). This difference may be explained on the basis of relative electronegativity of cations involved in the reaction. Silicon and nickel cations have quite similar electronegativity values and, therefore, no marked differences in reactivity. Consequently, no differences in surface area are expected when Ni and Si are gelled together. On the other hand, the alkaline earth cations as Ca and Ba are more electropositive than Ni and Si and so, increased reactivity of Si-OH groups with these cations is expected. The increased reactivity should increase the gel density and decrease the surface area. When both type of cations are reacted together, formation of ternary Ni, Ba (Ca), Si compounds can appear. Evidence of new crystalline compounds was found in the X-ray diffraction patterns of Ni/SiO₂-Ca and Ni/SiO₂-Ba catalysts (Figs 4a and 4b).

In the second case, another explanation of Ca or Ba influence on the surface areas is based on the vanishing of the ionic double layer that stabilize silica particles in the water medium. Such effect induces immediate flocculation of particles and as a consequence a surface area drop.

4.2 X-Ray Diffraction

The diffraction pattern of nickel on silica, for both calcined and reduced samples with a very broad peak at 24 degrees is characteristic of amorphous silica. As mentioned above, similar reactivity of nickel and silicon cations should bring to a homogeneous distribution and high dispersion of Ni as very small crystallites in the silica matrix, that is in agreement with the diffraction pattern.

The diffraction patterns of Ni/SiO₂-Ca(Ba) after calcination show also formation of amorphous silica suggesting that good distribution of cations was achieved. However, after reduction by hydrogen several peaks evolved. The large diffraction peak determined at 44.5 degrees, is the (111) peak of metallic Ni. The small peak at 43 degrees is associated with the (200) reflection of NiO. Other peaks found in the range from 24 to 35 degrees, characterized by the same halfwidth, do not match any reported

phase in the ICDF-PDF database [27], and therefore are assigned to new silicate phases. It should be noticed that, these phases are formed only in presence of the three components, (silica, nickel and calcium or barium cations), and under reducing conditions. Further experiments are needed to identify these ternary silicate phases. Silicates affect the properties of Ni/SiO₂ catalysts. They keep nickel atoms atomically dispersed, however decrease its reducibility. Several works [31-33] revealed nickel silicate formation during deposition-precipitation preparation of Ni/SiO₂ catalysts method. The reducibility of nickel oxide produced by silicate decomposition is strongly hindered in comparison with that of unsupported nickel oxide [34]. For Cu/SiO₂ catalysts prepared by the same method, a strong interaction was also detected between Cu ions and silica [35]. Metal silicates with a layer structure are formed in samples prepared by ion exchange and deposition precipitation [31].

Aging affects the intensity of diffraction peaks of catalysts with additives after reduction. Thus, the Ni (111) and the new phase diffraction lines are more intense for 6 h than for 1 and 12 h of aging. This effect is especially pronounced for Ni/SiO₂-Ba catalysts. These results suggest that the interaction between three components to form a new phase also depends on aging. In previous work [25], it was revealed by UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy that the nickel environment in calcined catalysts aged for 6 h is different of those aged for 1 and 12 h. For catalysts aged for 6 h, the peak at 410-415 nm, associated with the electronic transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ of d⁸ ions corresponding to Ni²⁺ octahedral species in NiO [36], was shifted to lower energies in the presence of Ca or Ba cations. The increased interaction between Ca⁺⁺, Ba⁺⁺ and Ni⁺⁺ can be attributed to the process of dissolution and reprecipitation of silica gels mentioned above. For 6 h of aging the silica particles reached their maximum size (causing a minimum surface area) and the largest number of Ni-O-Ca(Ba) links. After that time, the dissolution process is accompanied by break of the bonds between particles, decreasing their size and the number of Ni-O-Ca(Ba) linkages. Thus, the largest intensity of peaks observed by X-ray diffraction at 6 h, agrees with the lowest surface area and can be attributed to the highest density of particles and the highest concentration of Si-O-Ca(Ba) links.

4.3 Thermal programmed desorption

The desorption peak at 353 K (Fig 2a) observed for Ni/SiO₂ aged for 1 h is characteristic of metallic nickel [37]. Aging for 6 and 12 h decreases the hydrogen desorption indicating higher Ni particle

size.

Addition of either Ba or Ca resulted in broadening of the hydrogen desorption peak at high temperature, suggesting that stronger adsorption sites were created (Fig. 2b and c). These results agree with those of earlier references [37, 38], where addition of Ca also increased the contribution of high temperature peaks.

Particle sizes calculated from TPD and TEM data agree for Ni/SiO₂ catalysts but disagree for Ni/SiO₂-Ba or Ni/SiO₂-Ca (Table 3). For these catalysts particle size calculated from TPD are larger than those from TEM. This behavior suggests that a fraction of nickel atoms remain unreduced, probably forming ternary Ni,Si,Ba or Ni,Si,Ca silicates.

4.4. Catalytic activity

The catalytic activity of Ni/SiO₂ catalysts varied slightly with aging. The activity decreased when aging increases from 1 to 6 h and then increased for 12 h. Such behavior is similar to that observed for surface area and can be attributed to the same phenomena of condensation-redissolution mentioned above. According to that model for 12 h of aging redissolution of particles can create very small nickel particles and then high activity in hydrogenation. Addition of Ba did not affect the hydrogenation activity, otherwise Ca decreased it significantly (Table 3). The marked difference between influence of Ca and Ba on the activity, can be understood by considering that Ca/Ni molar ratio (0.6) is higher than Ba/Ni one (0.2) and then Ca has more possibilities to influence on nickel particle formation.

The change of specific rate as a function of aging and additives need to be studied furtherly under the scope of structure sensitive reactions as it was done by Boudart and Mcconica [39] for the hydrogenation of cyclohexene on Ni/SiO₂ catalysts. They found that hydrogenation is structure insensitive while disproportionation is structure sensitive.

5. Conclusions

The consecutive precipitation of silica sols and nickel nitrate with ammonium hydroxide produces Ni/SiO₂ catalysts with the following characteristics:

a) surface areas in the range 135-255 m²g⁻¹;

- b) Ni particles sizes from 4 to 6 nm in agreement by TEM and TPD data;
- c) total disappearance of OH group band in FTIR indicating reaction of OH groups with Ni atoms;
- d) specific rates from 14 to 33 mol g⁻¹s⁻¹ for benzene hydrogenation at 373 K;
- e) amorphous catalysts with no evidence of crystalline silicates;

Addition of Ca or Ba to Ni/SiO₂ catalysts prepared by this method results in:

- a) decrease of surface area to 100 - 155 m²g⁻¹;
- b) increase of Ni particle size up to 6 - 10 nm;
- c) variation of specific activity from 17 to 27 mol g⁻¹s⁻¹ for Ni/SiO₂-Ba and from 4 to 10 mol g⁻¹s⁻¹ for Ni/SiO₂-Ca catalysts;
- d) formation of crystalline silicates and large Ni particles;
- e) formation of stronger sites for hydrogen adsorption;

The variation of surface area as well as the structural and catalytic properties of these catalysts as a function of aging of gels can be understood on the basis of the literature data on dissolution-precipitation processes occurring after precipitation.

Acknowledgments

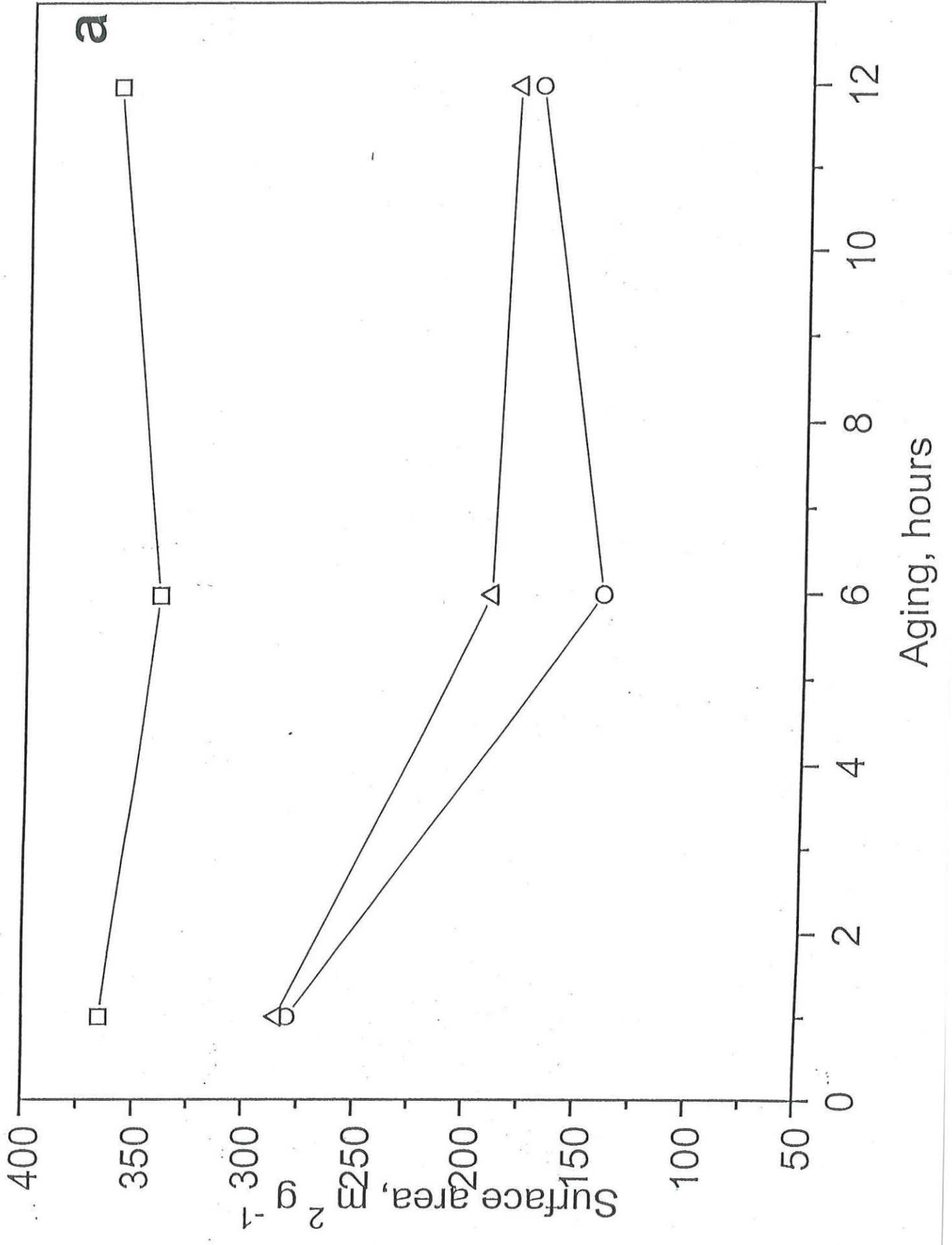
We are grateful to Dr. G. Aguirre and Dr. I. Rivero from Centro de Graduados del Tecnológico de Tijuana for help in FTIR measurements, and to E. Aparicio, J. Nieto, I. Gradilla, A. Gómez and N. Vázquez for technical assistance. F.F. Castellón acknowledges financial support through scholarship from CONACYT/MEXICO.

References

- [1] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley, New York, 1979, Chapters 3 and 4.
- [2] A. Baiker and J. Kijenski, *Cat. Rev.-Sci. Eng.*, 27 (1985) 653.
- [3] E.J. Kaniewska, A.M. Kowalczyk, R.E. Modzelewski and W.K. Szelejewski, in *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals*. M. Guisnet et al Eds. Elsevier, Amsterdam, 1988, 387.
- [4] J.F. Olim, G. Ile, J.F. McKena. U.S. Patent No. 2,365.721, 1941.
- [5] P.N. Rylander, *Hydrogenation methods*, Academic Press, New York, 1985, Chapt. 6.

- [6] A.M. Vannice, *Cat. Rev.-Sci. Eng.*, 14 (1976) 153.
- [7] M.A. Keane, *J. Catal.*, 166 (1997) 347.
- [8] E. Ruckenstein and Y.H. Hu, *J. Catal.*, 162 (1996) 230
- [9] J.T. Richardson, R.J. Dubus, J.G. Crump, P. Desai and T.S. Cale, in *Preparation of Catalysis II B*. Delmon et al Eds. Elsevier, Amsterdam, 1979, 131.
- [10] D.A. Blackmond and E.I. Ko, *Appl. Catal.*, 13 (1984) 49.
- [11] O. Clause, M. Kermarec, L. Bonneviot, F. Villain and M. Che. *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 4709.
- [12] L. Bonneviot, O. Clause, M. Che, A. Manceau and H. Dexpert, *Catal. Today*, 6 (1989) 39.
- [13] C.J.G. van der Grift, A. Mulder and J.W. Geus. *Colloids and Surfaces*, 53 (1991) 223.
- [14] A. Ueno, H. Suzuki and Y. Kotera, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 79 (1983) 127.
- [15] K. Tohji, Y. Udagawa, S. Tanabe and A. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 612.
- [16] C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, 1990, Chapters 3,5 and 6.
- [17] E.M. Rabinovich, in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, L.C. Klein Ed., Noyes Publications, Park Ridge, 1988, Chapter 13.
- [18] P. J. Flory, *Faraday Disc. of Chem. Soc.*, 57 (1974) 7.
- [19] J.F.D. Ramsay and B.O. Booth, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 79 (1983) 173.
- [20] J.F.D. Ramsay and R.G. Avery, *Br. Ceram. Proc.*, 38 (1986) 275.
- [21] D.A. Ward and E.I. Ko, *Langmuir*, 11 (1995) 369.
- [22] L.L. Murrrell and S.J. Tauster, in *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, A. Crucq, Ed., Elsevier Science: Amsterdam, 1991, p. 547.
- [23] S.J. Monaco and E.I. Ko, *Chem. Mater., Sol-Gel Chem.*, In press.
- [24] M. Machida, K. Eguchi, and H.J. Arai, *J. Catal.*, 103 (1987) 385.
- [25] F.F. Castellón, N. Bodganchikova, S. Fuentes and M. Avalos, in *Microporous and Macroporous Materials. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. R. F. Lobo et al. Eds.*, 431 (1996) 379.
- [26] J.L. Lemaitre, P.G. Menon and F. Delannay, in *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, F. Delannay, Eds., Vol 5, New York, 1984, p. 299.
- [27] *Powder Diffraction Files*, International Center for Diffraction Data, 1996.
- [28] F.F. Castellón, N. Bodganchikova, S. Fuentes and M. Avalos-Borja, unpublished results
- [29] A.J. Vega and G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 111 (1989) 153.

- [30] V.M. Shamrikov, V.L. Struzhko, V.I. Malkiman, I.E. Neimark, G.M. Kesareva, T.A. Loseva and L.A. Bondar, *Sov. J. Colloids*, 146 (1984) 544.
- [31] O. Clause, L. Bonneviot, M. Che and H. Dexpert, *J. Catal.*, 130 (1991) 21
- [32] J.W.E. Coenen, in *Preparation of Catalysts II*, B. Delmon et al Eds., Elsevier Science, Amsterdam, 1979, p. 89.
- [33] M. Montes, J.B. Souport, M. De Saedeller, B.M. Hodenett and B. Delmon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 80 (1984) 3209.
- [34] O. Clause, L. Bonneviot and M. Che, *J. Catal.*, 138 (1992) 195.
- [35] J.W. Geus, in *Preparation of Catalysts III*, G. Poncelet et al Eds., Elsevier Amsterdam, 1985, p.1.
- [36] F.A. Cotton and G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley, New York, 1993, p. 744-745.
- [37] G.H. Weatherbee and C.H. Bartholomew, *J. Catal.*, 87 (1984) 55.
- [38] M. Arai, Y. Nishiyama, T. Masuda, K. Hashimoto. *App. Surf. Sci.*, 89 (1995) 11.
- [39] M. Boudart and C.M. McConica, *J. Catal*, 117 (1989) 33.



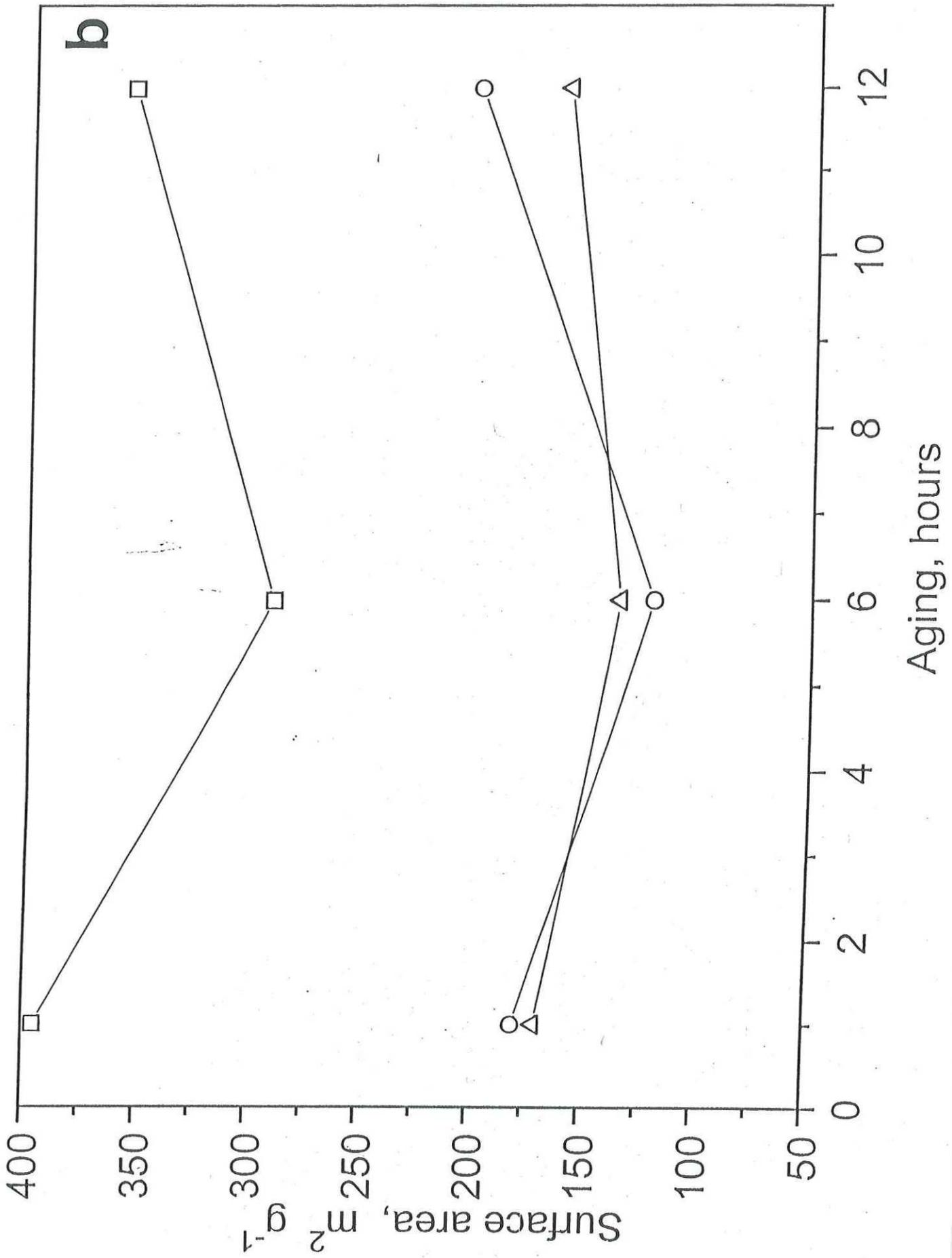


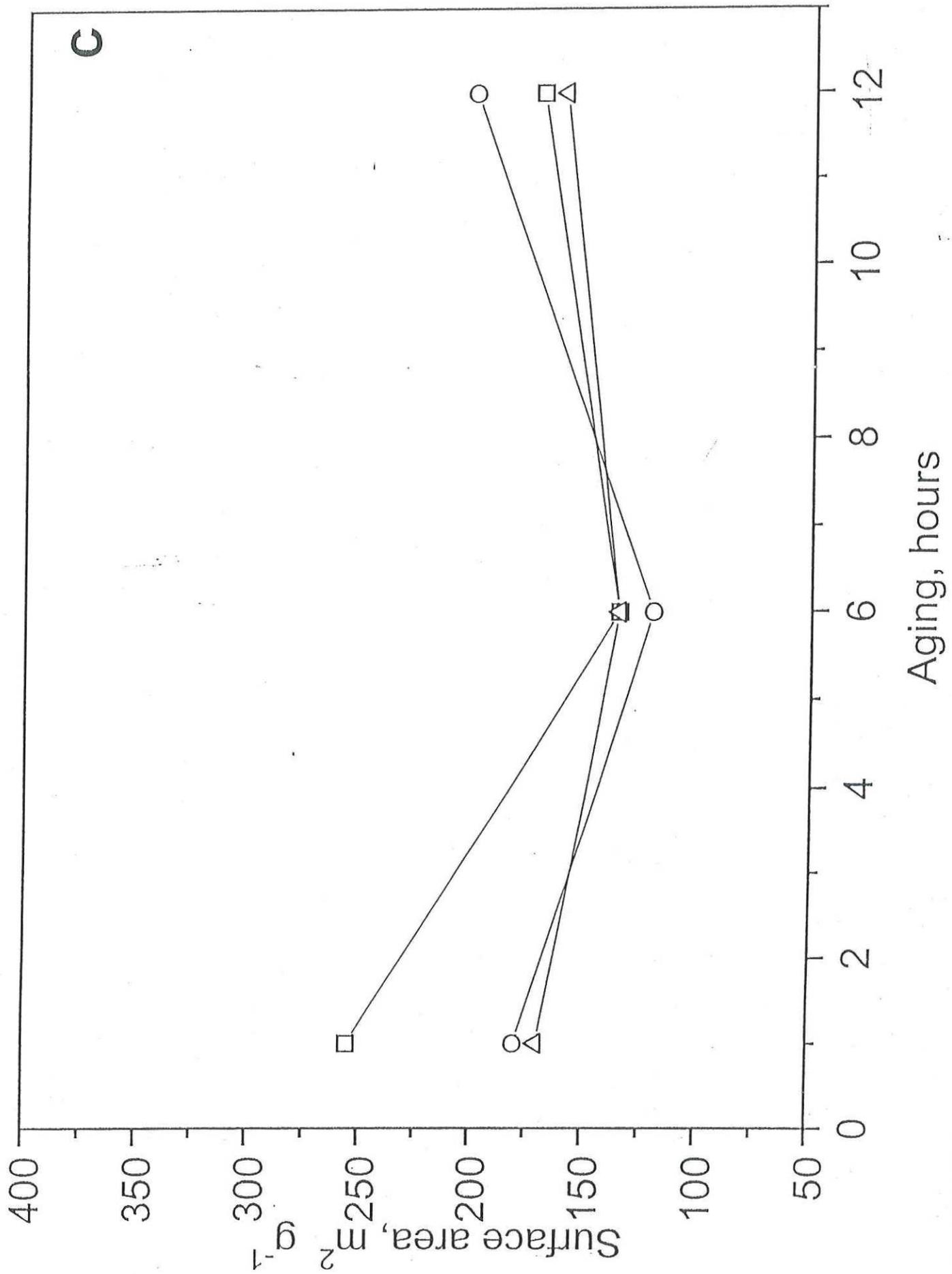
Figure Captions

Fig 1. Dependence of surface areas on aging for: supports (a), Ni supported catalysts calcined (b) and reduced (c). Supports correspond to the following symbols \square SiO_2 ; \triangle SiO_2 -Ba; \circ SiO_2 -Ca.

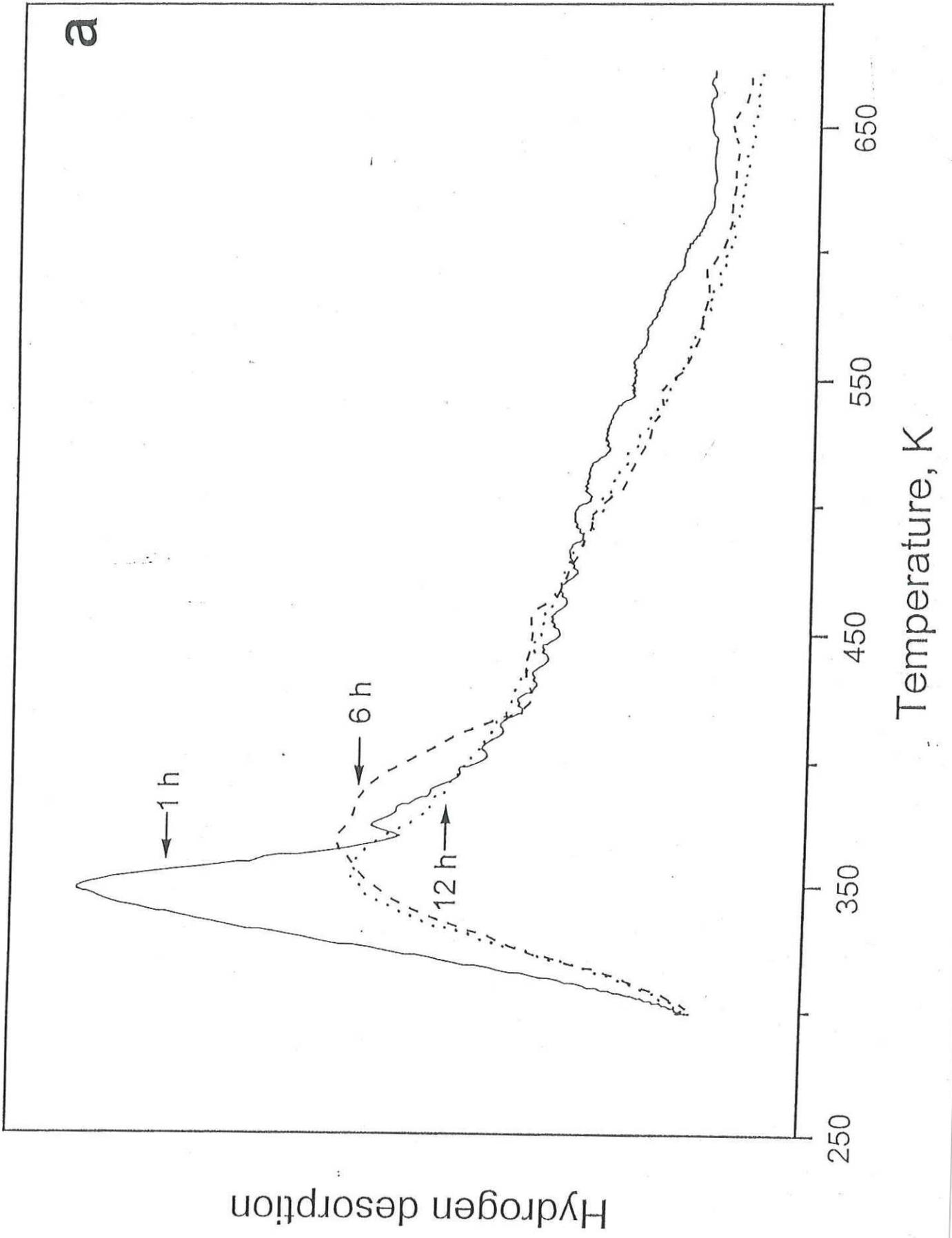
Fig 2. TPD spectra of Ni supported catalysts, as a function of aging: Ni/ SiO_2 (a), Ni/ SiO_2 -Ba (b) and Ni/ SiO_2 -Ca (c). 1 hour (solid line), 6 hours (dashed line) and 12 hours (dotted line)

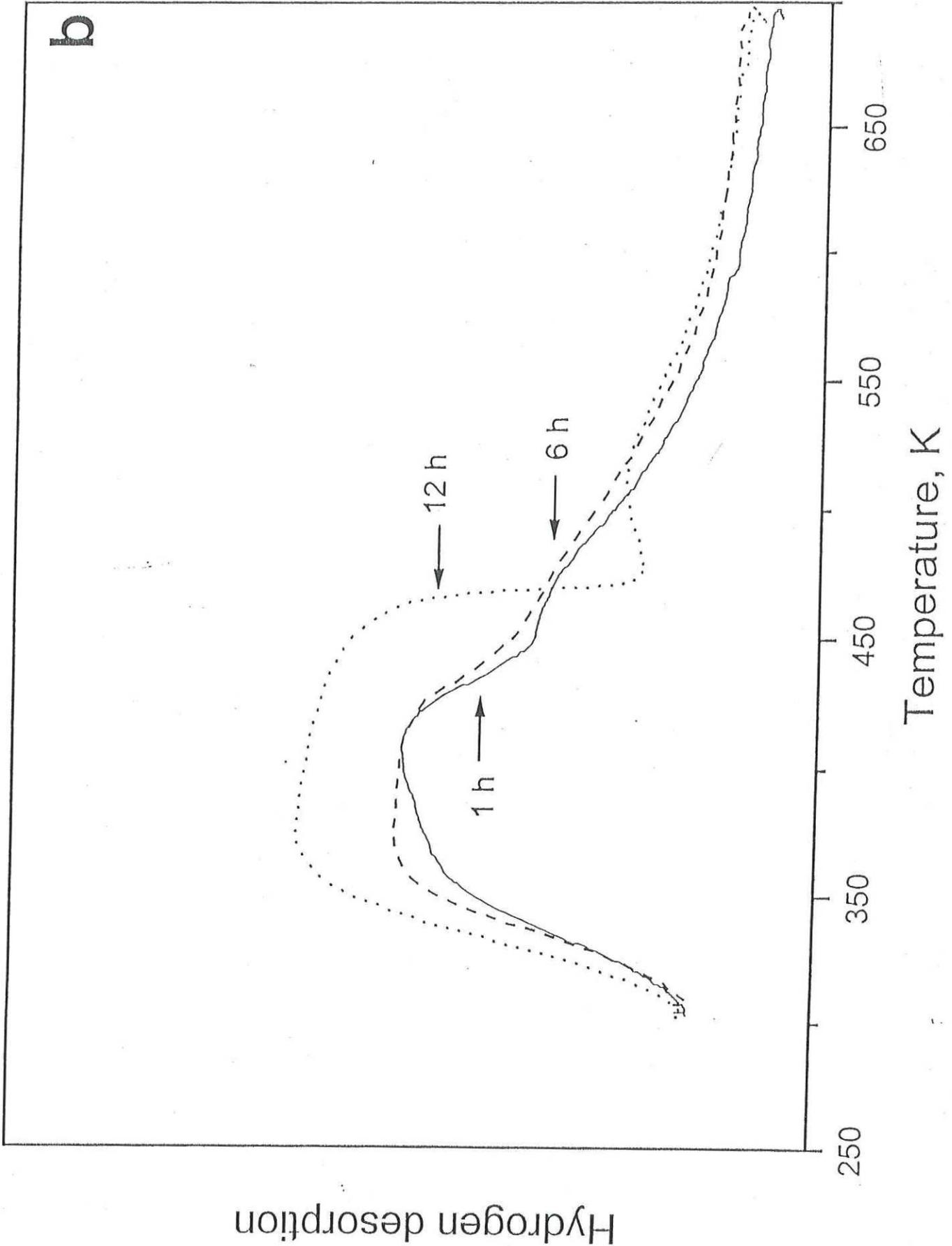
Fig 3. TPD spectra of Ni supported catalysts and supports, as a function of additive: 1 hour (a), 6 hours (b) and 12 hours (c). Ni/ SiO_2 (solid line), Ni/ SiO_2 -Ba (dotted line) and Ni/ SiO_2 -Ca (dashed line).

Fig 4. X-ray diffractograms of Ni/ SiO_2 (a), Ni/ SiO_2 -Ba (b) and Ni/ SiO_2 -Ca(c). Reduced (solid line) and calcined (dotted line).

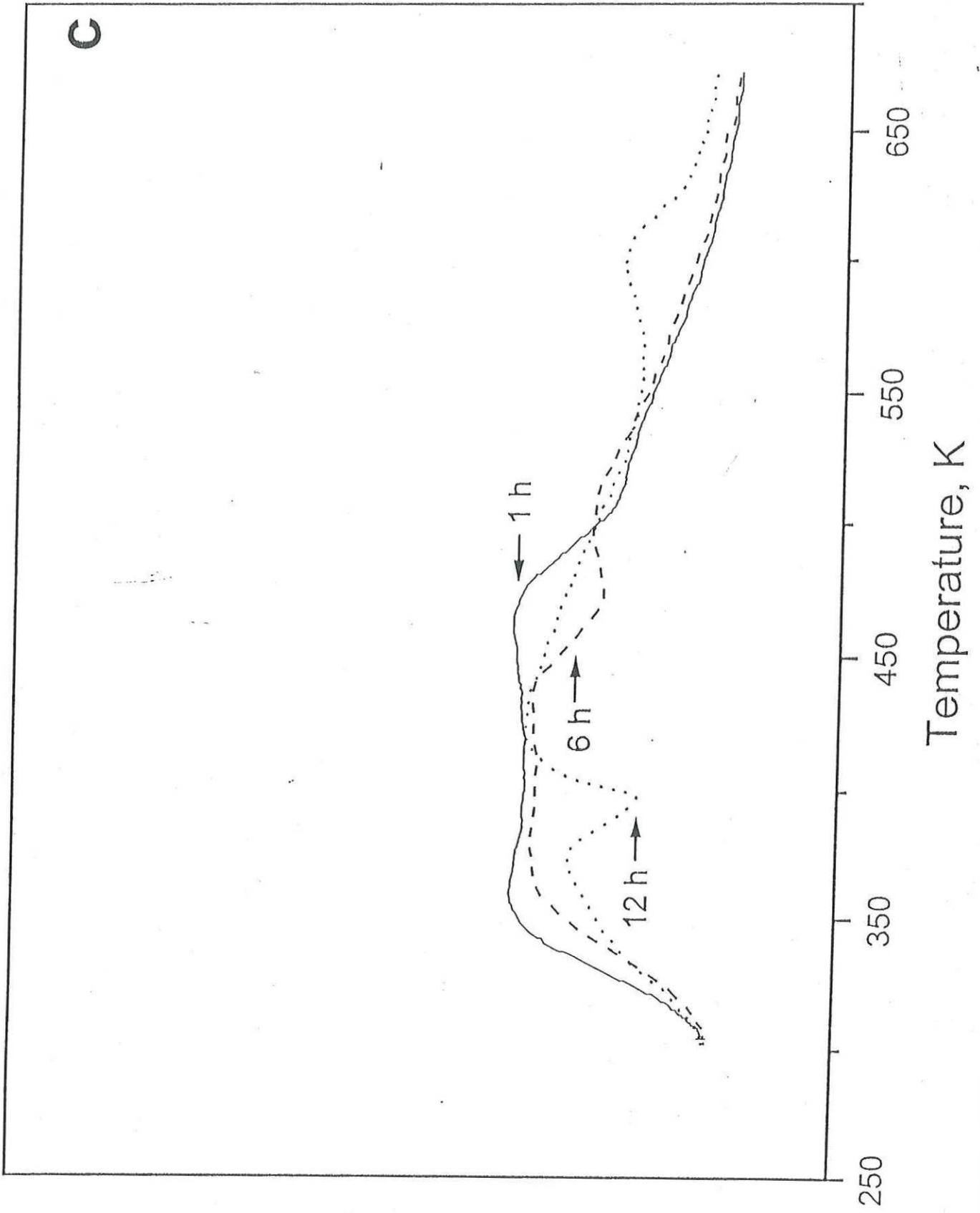


C



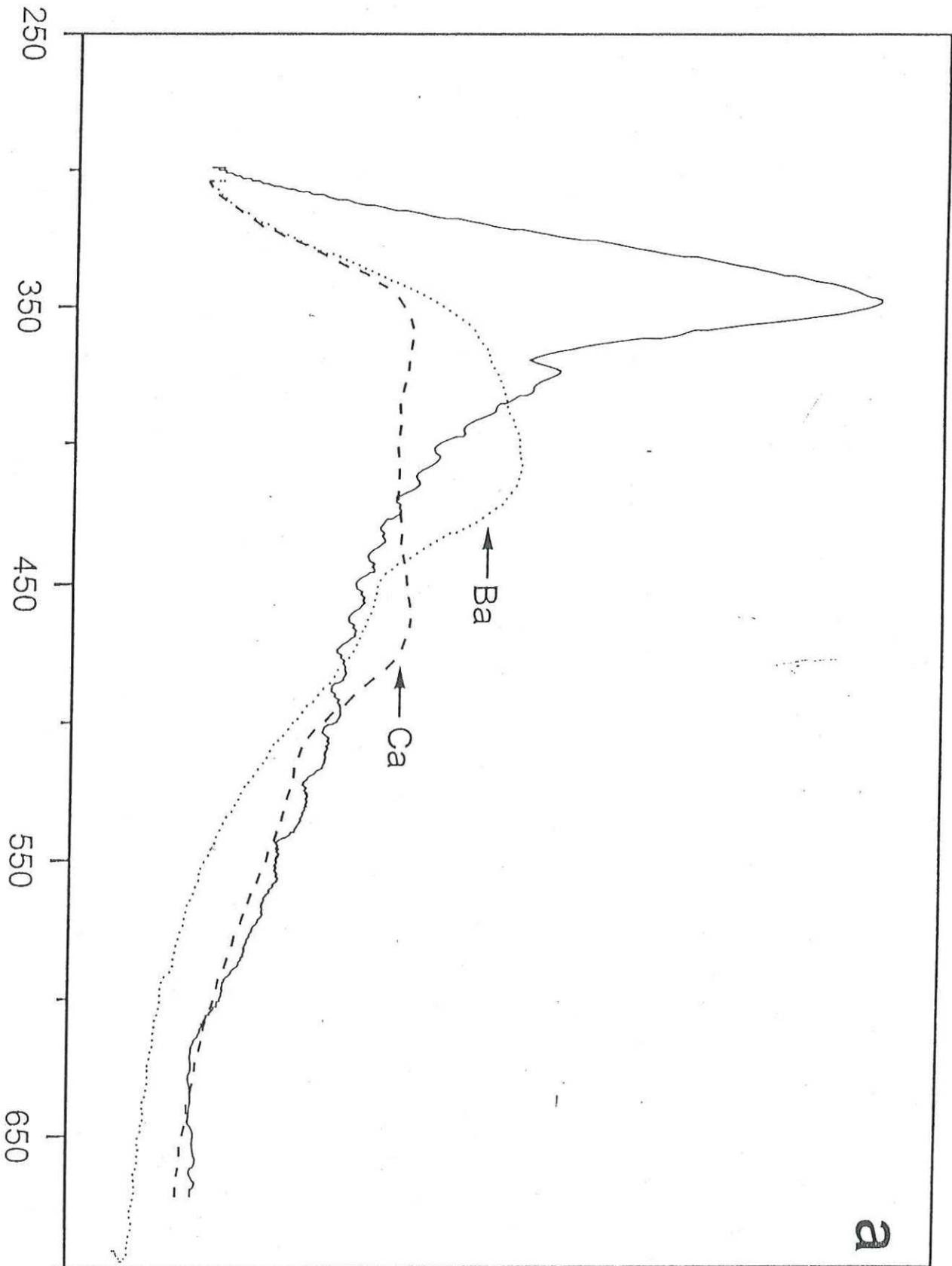


Hydrogen desorption

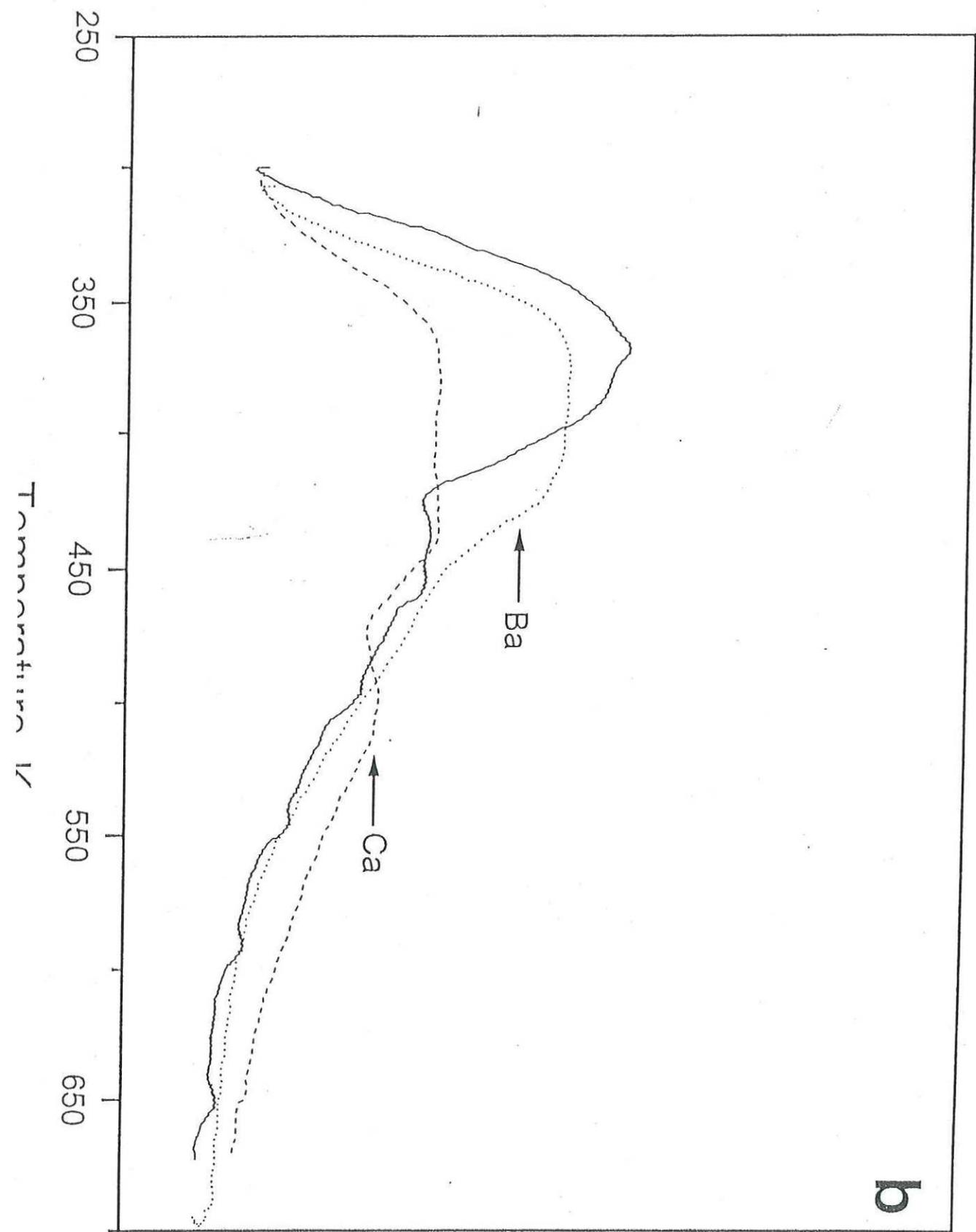


C

Hydrogen desorption

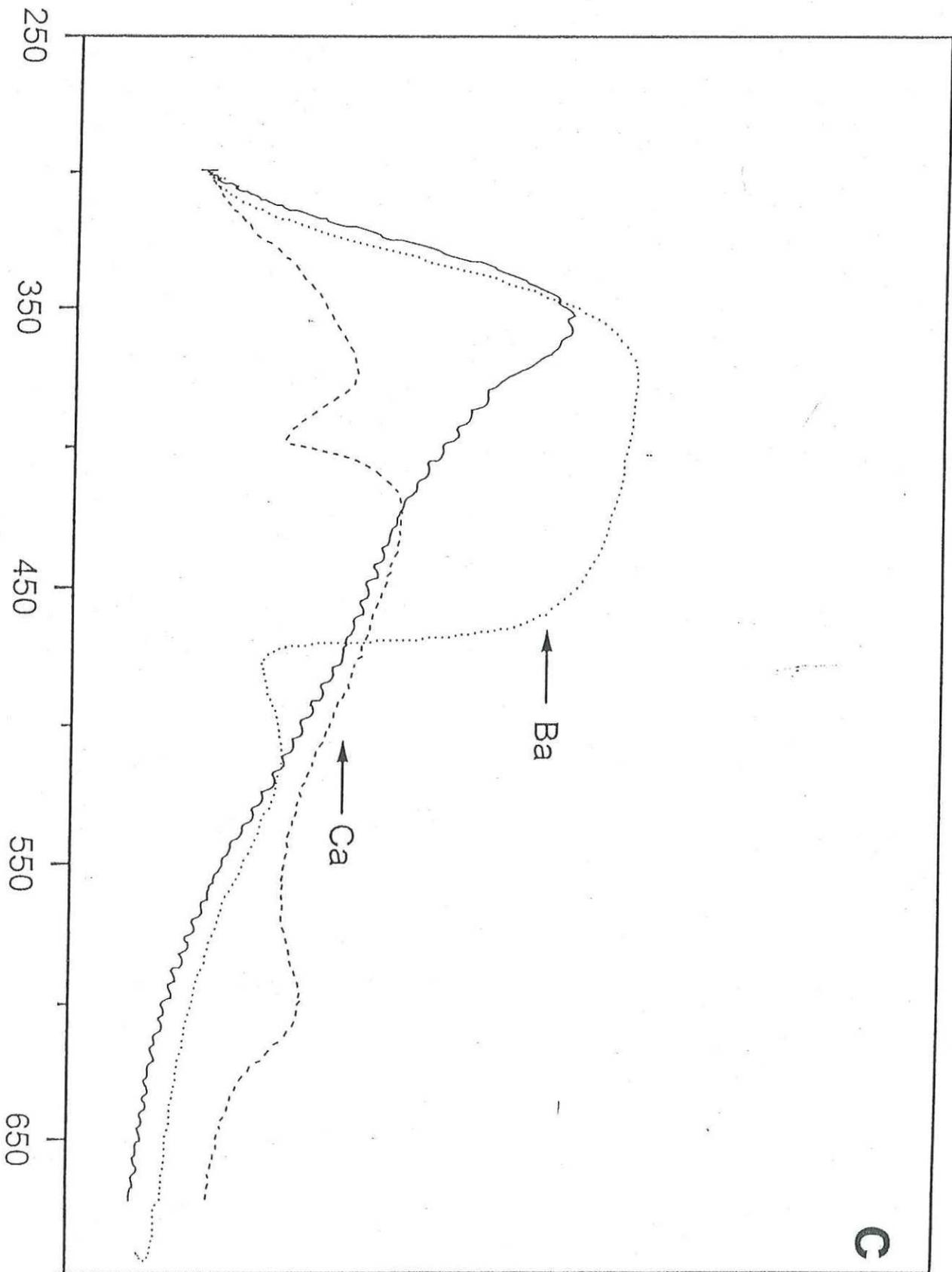


Hydrogen desorption

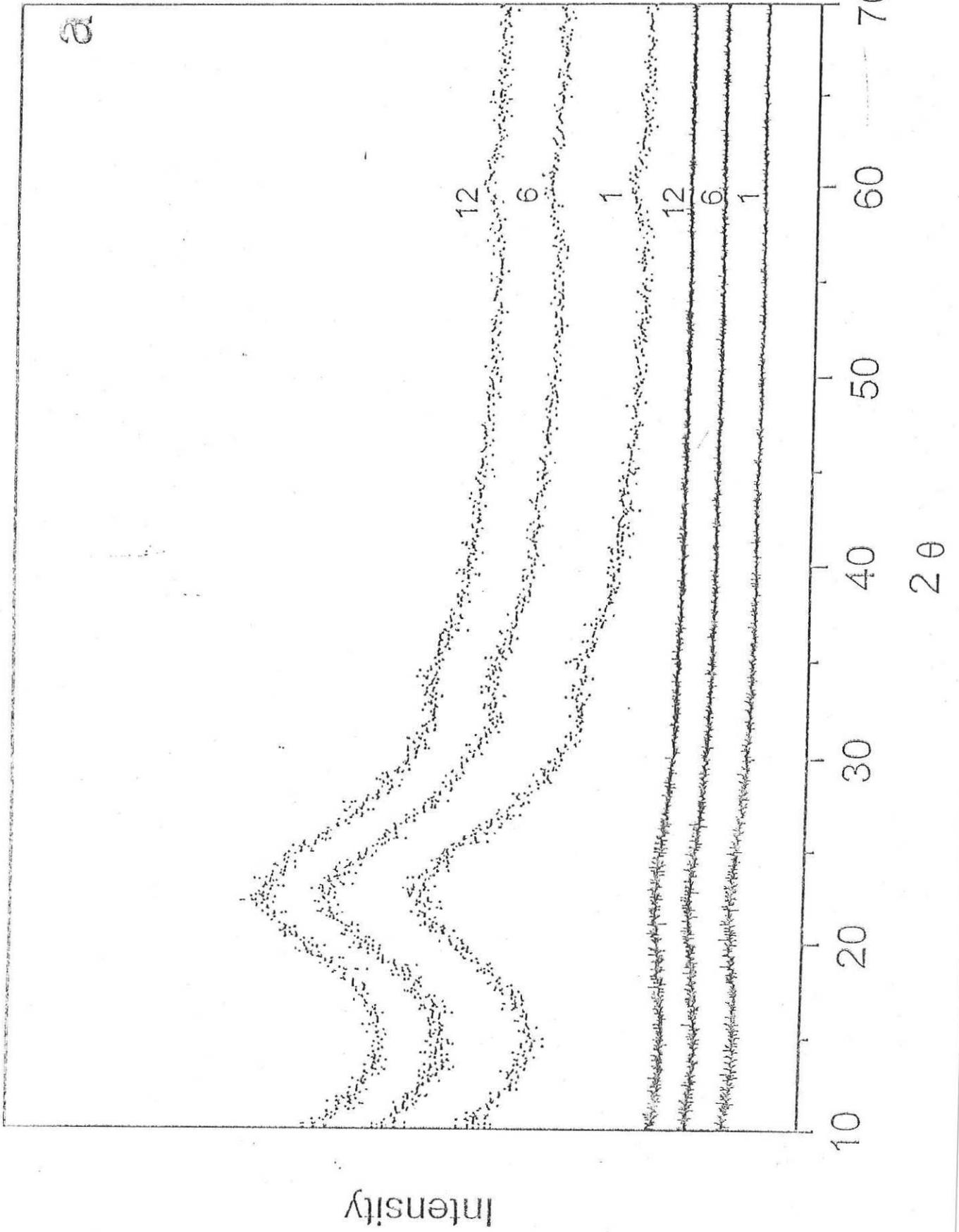


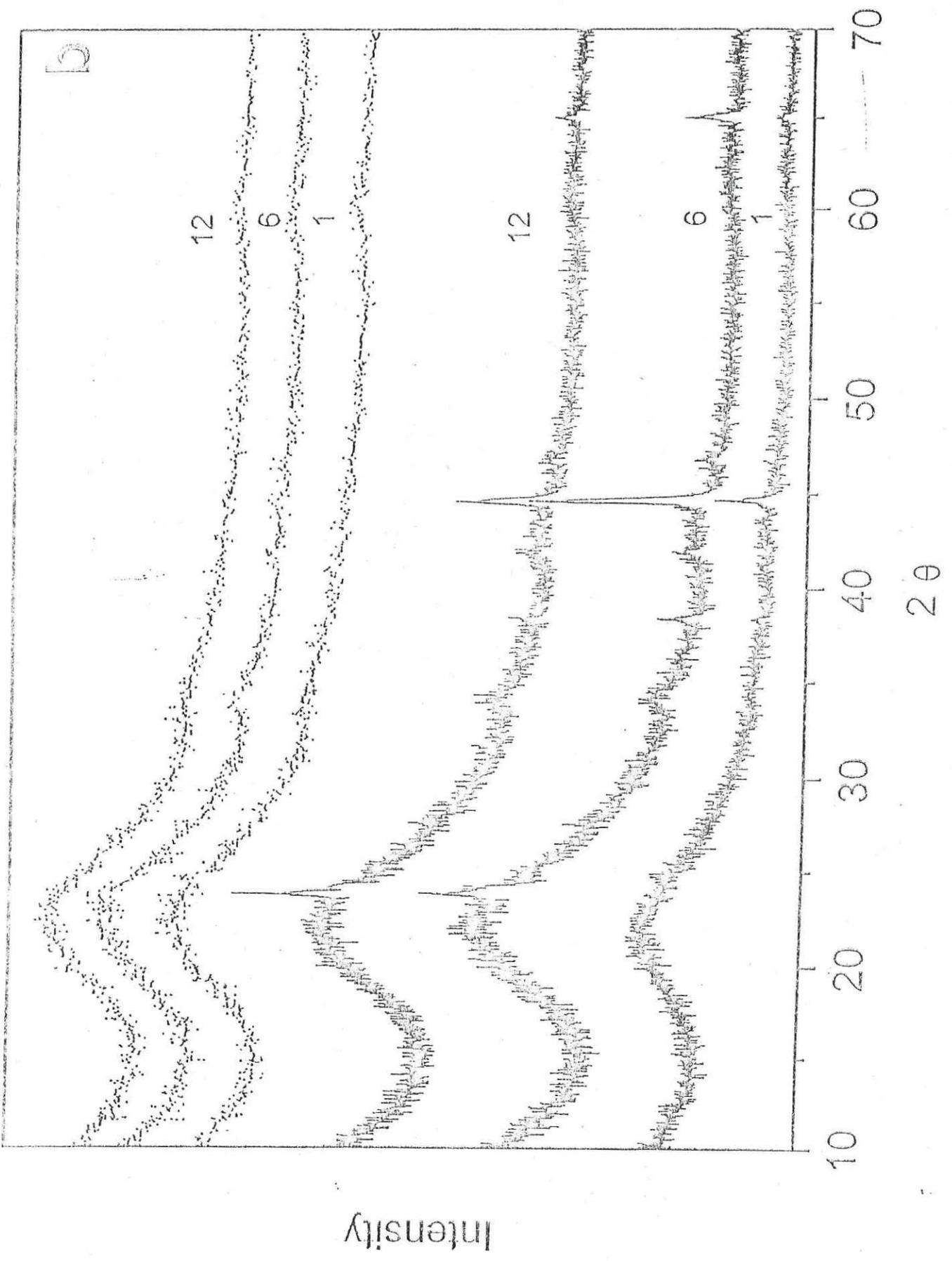
b

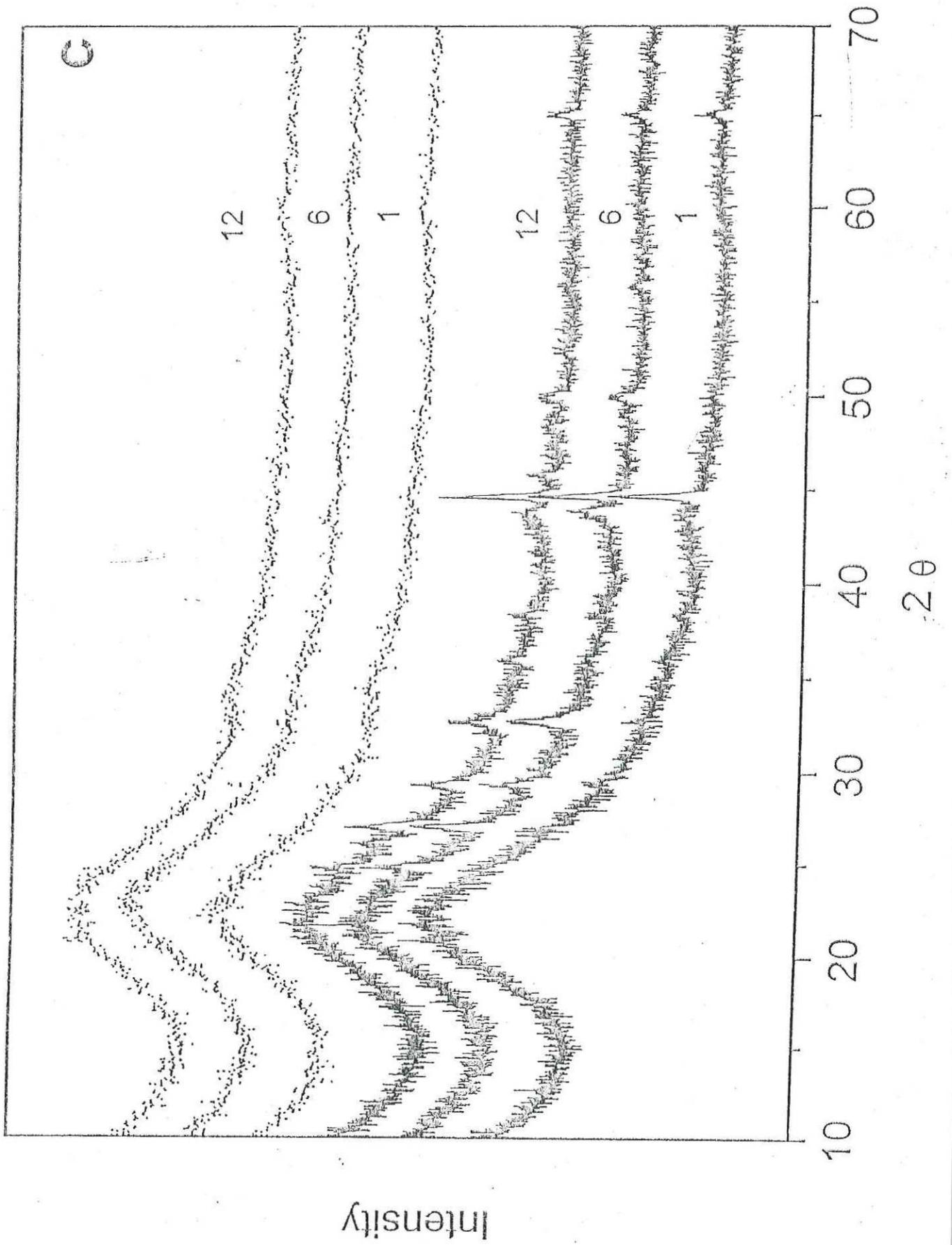
Hydrogen desorption



C







2.- Datos cristalográficos obtenidos del programa: Powder Diffraction Files (PDF) de compuestos con Ni/Si-Ba(Ca).

Ni ₂ SiO ₄		2θ	Int.	h	k	l	2θ	Int.	h	k	l			
Nickel Silicate														
Liebenbergite, syn														
Rad.: CoKα λ: 1.7902 Filter: Fe Beta.M d-sp:														
Cul. off: Int.: Diffract. I/Icor.:														
Ref: Pistorius, Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 30 (1963)														
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pnmm (62)														
a: 4.725 b: 10.118 c: 5.908 A: 0.4670 C: 0.5839														
α: β: γ: Z: 4 mp:														
Ref: Ibid.														
Dx: 4.926 Dm: 4.600 SS/FOM: F ₃₀ =37(.0199, 41)														
αα: 1.820 ηωβ: 1.854 εγ: 1.888 Sign: - 2V: 80°														
Ref: De Waal, S., Calk, Am. Mineral., 58, 733 (1973)														
Color: Yellowish green														
Pattern taken at 25 C. Specimen from Barberton, South Africa.														
Olivine group, olivine subgroup. C.D. Cell: a=5.908,														
b=10.118, c=4.725, a/b=0.5839, c/b=0.4670, S.G.=Pnmb(62).														
PSC: 0P28. Mwt: 209.48. Volume[CD]: 282.45.														
2θ	Int.	h	k	l	2θ	Int.	h	k	l	2θ	Int.	h	k	l
17.519*	12	0	2	0	56.858*	8	2	3	2	20.731*	25	1	1	0
20.731*	25	1	1	0	57.557*	14	1	3	3	23.113*	16	0	2	1
23.113*	16	0	2	1	58.033*	2	1	6	0	24.098*	8	1	0	1
24.098*	8	1	0	1	58.599*	12	1	5	2	25.659*	90	1	1	1
25.659*	90	1	1	1	59.303*	2	3	1	0	25.802*	2	1	2	0
25.802*	2	1	2	0	59.429*	8	0	4	3	29.929*	4	1	2	1
29.929*	4	1	2	1	61.615*	6	3	2	0	30.230*	8	0	0	2
30.230*	8	0	0	2	63.491*	20	0	6	2	32.606*	85	1	3	0
32.606*	85	1	3	0	64.226*	2	2	2	3	35.150*	40	0	2	2
35.150*	40	0	2	2	65.339*	6	3	3	0	35.480*	12	0	4	0
35.480*	12	0	4	0	67.471*	4	3	3	1	36.070*	80	1	3	1
36.070*	80	1	3	1	67.748*	8	1	7	0	36.962*	100	1	1	2
36.962*	100	1	1	2	67.971*	8	3	1	2	38.066*	16	2	0	0
38.066*	16	2	0	0	69.055*	1	1	2	4	38.713*	10	0	4	1
38.713*	10	0	4	1	69.405*	2	1	5	3	39.098*	8	2	1	0
39.098*	8	2	1	0	70.236*	6	3	2	2	40.151*	16	1	2	2
40.151*	16	1	2	2	72.414*	2	3	4	1	40.452*	14	1	4	0
40.452*	14	1	4	0	72.608*	9	1	3	4	42.152*	8	2	2	0
42.152*	8	2	2	0	73.948*	3	0	6	3	45.043*	10	1	3	2
45.043*	10	1	3	2	75.064*	3	0	8	0	47.279*	2	0	4	2
47.279*	2	0	4	2	76.442*	2	2	6	2	48.985*	6	1	5	0
48.985*	6	1	5	0	77.547*	1	3	0	3	49.353*	2	2	0	2
49.353*	2	2	0	2	78.204*	2	3	1	3	51.007*	10	1	1	3
51.007*	10	1	1	3	81.411*	3	4	0	0	51.501*	6	1	5	1
51.501*	6	1	5	1	83.569*	4	3	3	3	52.780*	60	2	2	2
52.780*	60	2	2	2	84.457*	4	1	0	5	53.011*	2	2	4	0
53.011*	2	2	4	0	86.625*	4	2	4	4	55.403*	8	2	4	1
55.403*	8	2	4	1	87.363*	2	2	8	0	56.743*	8	0	6	1
56.743*	8	0	6	1	90.364*	2	1	3	5					

2θ	Int.	h	k	l
91.935*	5	3	1	4
92.672*	2	2	5	4
95.079*	12	1	4	5
97.351*	6	1	9	2
99.411*	4	1	7	4
101.134	2	0	10	1

Ni ₂ SiO ₄				2θ	Int.	h	k	l
Nickel Silicate				19.112*	40	1	1	1
				31.406*	20	2	2	0
				37.057*	100	3	1	1
				45.091*	50	4	0	0
				49.382*	20	3	3	1
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: Ni Beta.M d-sp: 110.0				56.065*	<10	4	2	2
Cut off: Int.: Estimation I/leor.:				59.725*	40	3	3	3
Ref: Ringwood, Geochim. Cosmochim. Acta, 26, 457 (1962)				65.701*	60	4	4	0
				69.113*	<10	5	3	1
				77.999*	10	5	3	3
				83.217*	10	4	4	4
Sys.: Cubic S.G.: F				86.423*	<10	7	1	1
a: 8.041(1) b: c: A: C:				91.649*	<10	6	4	2
α: β: γ: Z: mp:				94.733*	30	5	5	3
Ref: Ibid.				100.072	10	8	0	0
				112.188	10	7	5	1
				118.050	10	8	4	0
				132.176	<10	9	3	1
Dx: Dm: SS/POM: F ₂₀ =6(.088, 37)				139.548	40	8	4	4
				164.158	<10	9	5	1

High pressure. Cell parameter generated by least squares refinement. Reference reports: a=8.045, Spinel, Al₂ Mg O₄ type. PSC: cF². Mwt: 209.48. Volume[CD]: 520.49.

CaNiSi ₄ O ₁₀				2θ	Int.	h	k	l	2θ	Int.	h	k	l	
Calcium Nickel Silicate				11.528*	20	0	0	2	62.916*	60	4	0	6	
				20.884*	60	1	1	2	65.753*	40	4	3	2	
				23.205*	10	0	0	4	66.654*	10	5	1	1	
				26.667*	100	1	0	4	67.748*	20	3	2	8	
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: d-sp: Debye-Scherrer				27.593*	10	2	0	2	68.253*	60	4	1	7	
Cut off: InL: Estimation I/lor.: 29.062*				10	1	1	4	71.090*	20	5	1	4		
Ref: Nicolini, Porta, Gazz. Chim. Ital., 100, 923 (1970)				29.960*	80	2	1	2	71.967*	10	4	0	8	
				35.022*	60	0	0	6	73.526*	40	5	1	5	
				36.495*	40	2	1	4	75.583*	60	4	3	6	
				37.280*	20	1	0	6	79.867*	60	6	0	0	
Sys.: Tetragonal S.G.: P4/ncc (130)				39.491*	40	3	1	0	81.253*	60	6	1	1	
a: 7.22 b: c: 15.34 A: C: 2.1247				39.855*	20	3	1	1	90.888*	40	5	4	4	
α: β: γ: Z: 4 mp:				40.990*	40	3	1	2	91.980*	10	1	1	14	
Ref: Ibid.				42.401*	40	2	2	4	94.733*	40	3	1	13	
				43.253*	60	2	0	6	98.603*	40	6	3	5	
				45.715*	10	3	2	1	114.242	40	6	5	2	
Dx: 3.083 Dm: SS/POM: F ₃₀ =3(.130, 91)				46.208*	10	3	1	4	122.473	10	8	0	4	
				49.727*	80	3	1	5	136.300	40	2	0	18	
				52.389*	20	4	1	1	137.741	40	8	3	4	
				53.310*	10	4	1	2	143.107	40	8	1	8	
				54.935*	40	3	2	5						
Isostructural with Ca Mn Si ₄ O ₁₀ and Ca ₂ Co Si ₄ O ₁₀ , but not				56.858*	40	4	2	0						
with Ca Cu Si ₄ O ₁₀ . PSC: LP64. Plus 3 lines to 0.7862. Mwl:				59.938*	60	4	2	3						
371.12. Volume[CD]: 799.65.				61.981*	40	3	0	8						

BaNi₂Si₂

Barium Nickel Silicon

2θ	Int.	h	k	l	2θ	Int.	h	k	l
15.630*	7	0	0	2	52.911*	4	0	2	5
21.495*	10	1	1	0	53.876*	3	1	3	1
22.896*	78	1	1	1	54.978*	23	2	2	4
26.686*	2	1	1	2	55.820*	17	1	3	2
27.420*	11	2	0	0	56.091*	1	3	1	4
31.560*	47	0	0	4	56.300*	21	2	0	6
31.715*	57	2	0	2	56.591*	8	4	0	0
32.085*	100	1	1	3	58.965*	5	1	3	3
33.471*	1	0	2	0	59.094*	1	4	0	2
34.420*	11	0	2	1	59.908*	15	0	2	6
37.138*	40	0	2	2	60.615*	5	2	2	5
38.506*	10	1	1	4	61.479*	8	1	1	7
41.326*	1	0	2	3	61.665*	3	3	1	5
42.291*	1	2	0	4	63.202*	2	1	3	4
43.795*	38	2	2	0	65.895*	3	0	0	8
44.555*	10	2	2	1	66.253*	4	4	0	4
45.110*	3	3	1	0	67.109*	1	2	2	6
45.625*	7	1	1	5	67.371*	2	4	2	0
45.852*	12	3	1	1	67.592*	1	0	2	7
46.778*	1	2	2	2	67.943*	3	4	2	1
48.027*	18	3	1	2	68.033*	2	3	3	0
48.149*	1	0	0	6	68.100*	3	3	1	6
50.311*	1	2	2	3	68.429*	1	1	3	5
51.498*	24	3	1	3	68.600*	2	3	3	1

Integrated intensities. Ba Ni₂ Si₂ type. C.D. Cell: a=6.500,
 b=11.330, c=5.350, a/b=0.5737, c/b=0.4722, S.G.=Bmmb(63).
 PSC: θ C20. Mwt: 310.90. Volume[CD]: 394.00.

2θ	Int.	h	k	l
69.646*	4	4	2	2
70.194*	2	1	1	8
70.297*	1	3	3	2
70.327*	2	0	4	0
70.887*	3	0	4	1
73.090*	3	3	3	3
74.402*	1	2	2	7
74.573*	2	1	3	6
75.148*	2	5	1	0
75.358*	4	3	1	7
75.690*	2	5	1	1
76.298*	1	4	2	4
76.924*	7	3	3	4
77.420*	2	4	0	6
77.585*	4	2	4	1
79.124*	2	0	4	4
79.202*	3	2	4	2
79.533*	5	1	1	9
80.028*	6	5	1	3
81.162*	2	4	2	5
81.612*	1	1	3	7
81.780*	1	3	3	5
81.890*	1	2	4	3
82.521*	4	2	2	8
83.774*	3	5	1	4
83.943*	2	0	4	5
87.021*	5	4	2	6
88.549*	1	5	1	5
89.586*	2	1	3	8