

Estudio de las especies de oxígeno adsorbido sobre catalizadores de NiO/MgO-La₂O₃, a través de la técnica de Kelvin

A. Rodríguez, R. Casanova, F. Rueda y J. Mendiáldua

Laboratorio de Física de Superficies, Departamento de Física, Facultad de Ciencias,
Universidad de Los Andes, Mérida 5101A-Venezuela

O. Delgado, I. Aray y S.L. González-Cortés

Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,
Universidad de Los Andes, Mérida 5101A-Venezuela

Recibido el 25 de noviembre de 2003; aceptado el 5 de junio de 2004

En este trabajo se presentan los resultados del estudio de la adsorción del oxígeno sobre catalizadores del tipo NiO/MgO-La₂O₃, realizados con la técnica del capacitor vibrante o prueba de Kelvin. Se encontró que el oxígeno se adsorbe preferentemente en la forma de O⁻ para temperaturas menores a 423 K, en todas las muestras, mientras que a temperaturas en el intervalo de 623 a 698 K se adsorbe en la forma O⁼ sobre el sólido 100La-20Ni, y en la forma O₂⁼ sobre el sólido 100Mg-20Ni.

Descriptores: Técnica de Kelvin; catalizadores; oxígeno.

In this work we present the results of the oxygen adsorption on the NiO/MgO-La₂O₃ catalysts studied by the Kelvin probe technique. We have found that oxygen was adsorbed, for temperatures less than 423 K, as O⁻ species over all the solid, while for the temperature range between 623 and 698 K was adsorbed as the O⁼ species on 100La-20Ni, and as O₂⁼ species on 100Mg-20Ni.

Keywords: Kelvin; catalysts; oxygen.

PACS: 68.43.-h

1. Introducción

La necesidad de dar valor agregado al gas metano, debido a las grandes reservas existentes, ha despertado el interés de los investigadores en el ámbito mundial. Catalizadores que permitan la conversión oxidativa de metano son sólidos de importancia industrial, ya que éstos son capaces de generar radicales metilo que reducen selectivamente los NO_x [1]. Entre estos catalizadores se encuentran los óxidos de tierras raras, los cuales han copado la atención, no sólo por su elevada actividad y selectividad, sino también por su alta estabilidad [2]. La capacidad del La₂O₃ y del promovido con estroncio para generar radicales metilo fue aprovechada por el grupo de Vannice [3,4] para reducir selectivamente el NO.

El La₂O₃ y el MgO también han sido empleados como soportes de níquel metálico en la oxidación parcial del metano [6, 7], y los catalizadores resultantes han presentado alta actividad, estabilidad y selectividad a gas de síntesis. Pese a la gran cantidad de estudios realizados sobre estos catalizadores muy poco ha sido el interés en conocer el efecto de sus mezclas sobre el NiO. En este trabajo se estudia mediante la técnica de kelvin el tipo de especies de oxígeno adsorbido sobre la superficie de catalizadores del tipo NiO/MgO-La₂O₃.

2. Parte experimental

2.1. Preparación de las muestras

La síntesis de los catalizadores se realizó con la técnica de impregnación sucesiva [8], con exceso de solución, a partir de la mezcla MgO-La₂O₃, la cual es utilizada como sopor-

te. Esta mezcla se preparó a partir del La₂O₃ y una solución acuosa de Mg(NO₃)₂ a la concentración de interés. Se sometió a agitación continua a 303 K durante 3 h, hasta obtenerse una pasta, la cual se sometió a un proceso de secado a 413 K durante 15 h y se calcinó a 1023 K en aire. Posteriormente este sistema se modificó con 19 % molar de níquel a partir de Ni(NO₃)₂·6H₂O bajo las mismas condiciones de síntesis, el cual fue calcinado a 873 K en atmósfera de aire. Se prepararon sólidos con las siguientes composiciones: 100Mg-20Ni, 50Mg-50La-20Ni y 100La-20Ni.

2.2. Técnica de Kelvin

La determinación de las especies de oxígeno adsorbido se realizó a través de la medida de la variación del potencial de superficies, mediante la técnica del capacitor vibrante, también conocido como prueba de Kelvin [9]. Se utilizó como electrodo de referencia grafito, el cual es inerte a los gases y la temperatura hasta 723 K. Cada muestra fue previamente estabilizada en presencia de Ar y O₂ (presión parcial del O₂ 0,03 Atm.), mediante ciclos de calentamiento y enfriamiento en el rango de 323 K a 723 K, hasta que el valor del potencial mostró reversibilidad.

3. Resultados y discusión

Los resultados de las medidas de potencial de superficies se muestran en la Tabla I. En la Fig. 1 se muestran curvas cinéticas de adsorción de oxígeno y en la Fig. 2 los equilibrios. Las condiciones experimentales para las cinéticas y los equilibrios fueron iguales para todas las muestras y se realizaron a 523,

TABLA I. Resultados de las cinéticas y los equilibrios.

XMg-YLa-20Ni	Temperatura (K)	Especies de Oxígeno
0, 100	423	$O_2 + 4e^- = 2(O^-)$
	623	$2O_2 + 8e^- = 2(O^-)$
	698	$2O_2 + 8e^- = 2(O^-)$
50, 50	423	$O_2 + 4e^- = 2(O^-)$
	623	$O_2 + 4e^- = 2(O^-)$
	698	$O_2 + 4e^- = 2(O^-)$
100, 0	423	$O_2 + 2e^- = O_2^-$
	623	$O_2 + 2e^- = O_2^-$
	698	$O_2 + 2e^- = O_2^-$

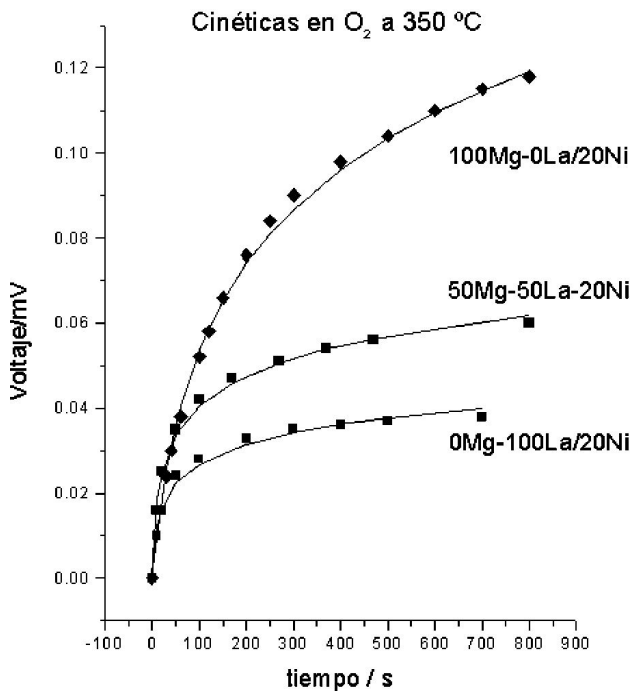
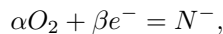


FIGURA 1. Cinéticas.

623 y 698 K. La presión de O₂ fue de 0.05 atm para las cinéticas y para los equilibrios se varió en el intervalo de 0.05 a 0.156 atm. La forma general de la quimisorción del O₂ sobre la superficie de los catalizadores sigue la siguiente ecuación de reacción [10]:



donde α y β son coeficientes estequiométricos adimensional y N^- es la especie de oxígeno adsorbido (O^- , O^- y O_2^-).

Las cinéticas siguen el modelo de slovich [11], tal como se evidencia de la Fig. 1 al realizar los ajustes teórico-experimentales usando la relación funcional

$$V(t) = \left(\frac{KT}{\beta e}\right) \ln\left(\frac{t}{t_0} + 1\right),$$

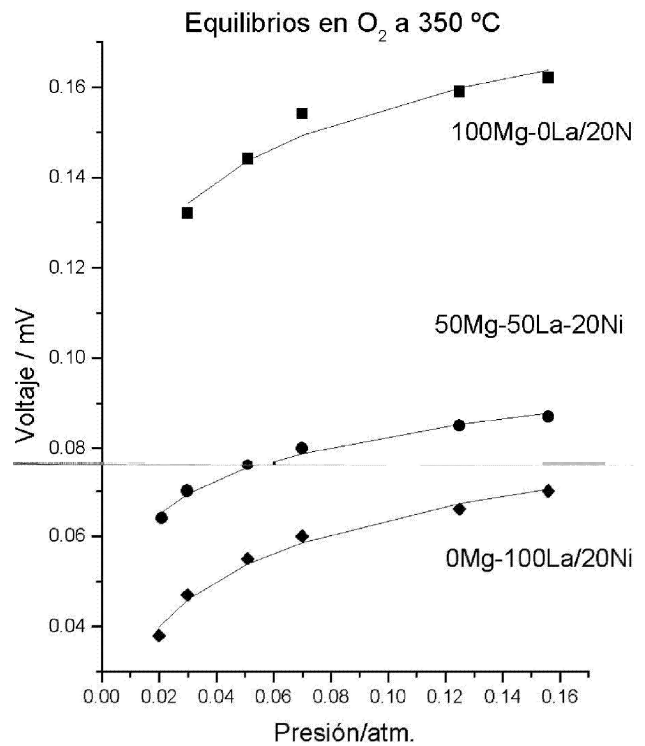


FIGURA 2. Equilibrios.

donde T es la temperatura, K la constante de Boltzman, e la carga del electrón, β el número de electrones de transferencia de carga, t el tiempo y t_0 el tiempo de arribo del gas.

Los equilibrios se ajustaron usando la ecuación

$$V = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right) \left(\frac{KT}{e}\right) \ln(P_{O_2}) + \text{Const.}$$

Como se infiere de la Fig. 2, el ajuste concuerda razonablemente.

Los resultados de la Tabla I, fueron deducidos a partir de las cinéticas y equilibrios, usando las ecuaciones antes descritas. Para el catalizador 100La-20Ni podemos notar de dicha tabla que la especie dominante a 423 K es la correspondiente al O^- , mientras que el intervalo de 623 K a 698 K es el O^- . En este sólido los cambios del potencial de superficies alcanzan un valor máximo de 40 mV lo cual se atribuye a la poca adsorción de oxígeno por parte de la muestra.

En la muestra 50Mg-50La-20Ni, se observa el mismo comportamiento del catalizador anterior, sólo hay un incremento en el cambio de potencial de aproximadamente 65 mV. No obstante, cuando se elimina el lantano (100Mg-20Ni), la especie que se forma es del tipo O_2^- en todo el intervalo de temperatura, incrementándose apreciablemente el cambio de potencial de superficie a un valor de aproximadamente 130 mV, lo cual es probablemente debido a una mayor adsorción de O₂. Al correlacionar los datos del potencial de superficies, podemos inferir que en las muestras 100La-20Ni y 50Mg-50La-20Ni es el lantano en sus diferentes fases el que favorece la formación de las especies O^- y O^- , mientras que en la muestra 100Mg-20Ni la fase NiX Mg1-XO puede ser la responsable de la formación de la especie O_2^- [12].

4. Conclusiones

En este trabajo hemos mostrado que las especies de oxígeno O^- , $O^=$ y O_2^- se adsorben siguiendo el siguiente comportamiento: la primera a temperaturas menores a 423 K en todos los sólido, la segunda en el rango de 623 a 698 K sobre el catalizador sin magnesio, mientras que la tercera especie lo hace en el mismo rango en el sólido sin lantano.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CDCHT de la Universidad de los Andes por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo, a través del proyecto C-1130-02-05-AA.

-
1. X. Zhang, A.B. Walters y M.A. Vannice, *J. Catal.* **146** (1994) 568.
 2. Y. Amenomiya, V.I. Birss, M. Goledzinowski, J. Galuska y A.R. Sanger, *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **32** (1990) 163.
 3. X. Zhang, A.B. Walters y M.A. Vannice, *Appl. Catal. B.* **4** (1994) 237.
 4. X. Zhang, A.B. Walters y M.A. Vannice, *J. Catal.* **155** (1995) 290.
 5. X. Zhang, A.B. Walters y M.A. Vannice, *Appl. Catal. B.* **7** (1996) 321.
 6. V.A. Tsipouriari, Z. Zhang y X. Verykios, *J. Catal.* **179** (1998) 283.
 7. E. Ruckenstein y Y.H. Hu, *Appl. Catal. A.* **183** (1999) 85.
 8. I. Aray, Trabajo especial de grado, ULA (Mérida, 2000).
 9. Y. Barbaux, Tesis de doctorado, UST de Lille (Francia, 1978).
 10. O. Delgado, Trabajo especial de grado, ULA (Mérida, 2000).
 11. H. Austin Taylor y N. Thon, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952).
 12. Trabajo en preparación.