

## Effects of the thermal treatments on dispersion, reducibility and activity of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

**Geomar Arteaga, María García, Yesenia Khair, Eduardo Choren y Jorge Sánchez**

Centro de Superficies y Catálisis (CESUC), Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Apartado 15251. Maracaibo 4005, Edo. Zulia, Venezuela. Tel-Fax: 0261-7598791.  
E-mail: gjartega@luz.ve

### Abstract

Effects of the calcination and oxychlorination on cyclohexane dehydrogenation activity of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-SnAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were studied. Four Cl-free catalysts were prepared, two monometallic catalysts with 1.0 and 5.0% Ni by impregnation, and two bimetallic catalysts with 1.0%Ni-0.5%Sn and 5.0%Ni-2.5%Sn by step impregnation, both with Sn/Ni atomic ratio = 0.25. Calcination (in air) and oxychlorination (in air + CHCl<sub>3</sub>) treatments were carried out at 500°C for 1 h. The catalysts were characterized by temperature-programmed reduction (TPR), CO chemisorption at 22°C and oxygen titration at 400°C. The reaction was performed using a flow reactor at 300°C. All the catalysts presented very low Ni dispersions. The thermal treatments, particularly the oxychlorination, caused a decrease in the dispersion and variations in the degree of reduction. These effects were dependent on the Ni content and the presence of Sn. The TPR profiles suggest the formation of bimetallic particles of Ni and Sn in the 5.0Ni-2.5Sn catalyst subjected to calcination or oxychlorination. This catalyst showed a low activity, which was independent of the treatment. For the remaining catalysts, the oxychlorination produced more active catalysts than the calcination. Electronic effects of Sn on Ni explain the lower activity of bimetallic ensembles.

**Key words:** Calcination, oxychlorination, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, Ni-SnAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, dehydrogenation.

## Efectos de los tratamientos térmicos sobre la dispersión, la reducibilidad y la actividad de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Resumen

Se estudiaron los efectos de la calcinación y la oxiclación sobre la actividad de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la deshidrogenación de ciclohexano. Se prepararon cuatro catalizadores libres de Cl: dos monometálicos con 1.0 y 5.0% Ni por impregnación y dos bimetalicos con 1.0% Ni-0.5% Sn y 5.0% Ni-2.5% Sn, ambos con una relación atómica Sn/Ni = 0.25, por impregnación secuencial. La calcinación en aire y la oxiclación en aire + CHCl<sub>3</sub> se efectuaron a 500°C por 1 h. Los catalizadores se caracterizaron mediante la reducción a temperatura programada (TPR), quimisorción de CO a 22°C y titulación con O<sub>2</sub> a 400°C. La reacción se realizó en un reactor de flujo a 300°C. Todos los catalizadores presentaron dispersiones de Ni muy bajas. Los tratamientos, particularmente la oxiclación, causaron una fuerte disminución en la dispersión y variaciones en el grado de reducción. Estos efectos fueron dependientes del contenido de Ni y de la presencia de Sn. Los perfiles de TPR sugieren la formación de agregados bimetalicos en el catalizador 5.0Ni-2.5Sn calcinado u oxiclado. Este catalizador mostró una actividad baja, la

cual fue independiente del tratamiento. Para los catalizadores restantes, la oxicloraación produjo catalizadores más activos que la calcinación. Efectos electrónicos del Sn sobre Ni explican la menor actividad de los agregados bimetalicos.

**Palabras clave:** Calcinación, oxicloraación, catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, catalizadores de Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deshidrogenación.

## Introducción

Los catalizadores de Ni soportados han sido ampliamente usados en las industrias químicas, petroquímicas y de refinación de petróleo, especialmente en procesos de hidrogenación, deshidrogenación, reformación de hidrocarburos con vapor y de metanación [1-5]. Como consecuencia de la deposición de coque y de la sinterización del metal, estos tipos de catalizadores se desactivan durante su uso en la reacción, requiriéndose su regeneración mediante determinados tratamientos oxidativos a altas temperaturas [6, 7]. El área superficial de un metal soportado de un catalizador nuevo o desactivado se puede determinar utilizando la quimisorción de gases [8]. La disminución de la velocidad de desactivación de un catalizador y, en consecuencia, su frecuencia de regeneración, se puede lograr agregando un promotor, tal como Sn, que le confiera al catalizador una alta actividad, selectividad y estabilidad catalítica [9-13].

En este trabajo se estudiaron los efectos de los tratamientos de calcinación y oxicloraación sobre la actividad de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la deshidrogenación de ciclohexano. También se estudiaron los efectos de estos tratamientos térmicos y de la adición de Sn sobre la dispersión del Ni mediante la quimisorción de CO, y sobre la reducibilidad del Ni y del Sn mediante la reducción a temperatura programada (TPR) y la titulación de O<sub>2</sub> a 400°C.

## Parte experimental

Se prepararon dos catalizadores monometalicos de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por impregnación húmeda y dos catalizadores bimetalicos de Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por impregnación secuencial. El soporte usado fue  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rhône-Poulenc, 170 m<sup>2</sup>/g, 60/80 mallas), la cual fue calcinada en aire a 700°C por 1 h. Las soluciones usadas contenían las cantidades apropiadas de nitrato de níquel hexahidratado, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich, >99%) y tartrato de estaño, SnC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (Strem, >95%). El contenido de Ni y Sn y la relación atómica Sn/Ni de los catalizadores preparados se muestran en la Tabla 1.

Una porción de cada catalizador fue sometida a calcinación, otra a oxicloraación y el resto no fue tratada (catalizador fresco). La calcinación se efectuó en una mufla a 500°C por 1h. La oxicloraación se realizó en un reactor a 500°C por 1h usando una mezcla de aire + CHCl<sub>3</sub> (30 cm<sup>3</sup>/min, 750 ppm de CHCl<sub>3</sub> para los catalizadores de 1% Ni y 2835 ppm para los de 5% Ni).

Los perfiles de TPR se midieron para los catalizadores frescos, calcinados y oxicloraados, empleando una tasa de calentamiento de 10°C/min. La muestra usada fue de 150 mg de catalizador, la cual fue secada previamente a 110°C en flujo de Ar (30 cm<sup>3</sup>/min) por ½ h. Se usó un sistema de flujo convencional construido con tubería y válvulas de acero inoxidable y provista con un detector de conductividad térmica (Gow Mac).

Para las determinaciones de la quimisorción de CO, el grado de reducción y la actividad

Tabla 1  
Contenido de Ni y Sn de los catalizadores preparados

Catalizador	% Ni	% Sn	Sn/Ni
1.0Ni	1.0	0	0
1.0Ni-0.5Sn	1.0	0.5	0.25
5.0Ni	5.0	0	0
5.0Ni-2.5Sn	5.0	2.5	0.25

catalítica, los catalizadores fueron secados a 110°C y reducidos *in situ* a 400 o 500°C usando un flujo de H<sub>2</sub> (30 cm<sup>3</sup>/min). La reducción se efectuó siguiendo el método de Bartholomew y Farrauto [4], es decir, calentando primero a 100°C, luego a 250°C (ambas durante 15 min) y finalmente a 400°C por 1 h. La reducción a 500°C se realizó del mismo modo, pero manteniendo la temperatura a 400°C por 15 min y luego a 500°C por 1 h. La quimisorción de CO se determinó a 22°C por el método de pulso, usando muestras de 100 mg de catalizador. El grado de reducción del catalizador (basado en la cantidad total de Ni presente) se calculó a partir de la titulación con O<sub>2</sub> realizada por pulsos a 400°C. La deshidrogenación de ciclohexano se efectuó a 300°C y 1 atm en un micro-reactor de flujo de lecho fijo, bajo condiciones diferenciales, usando de 5 a 40 mg de catalizador para obtener conversiones menores a 10%. La alimentación usada fue una mezcla de ciclohexano e H<sub>2</sub> (30 cm<sup>3</sup>/min) con una relación molar H<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> = 12. Se utilizó un cromatógrafo

de gas (Perkin-Elmer, Autosystem XL) acoplado a la línea de reacción para efectuar los análisis.

## Resultados y Discusión

### Reducibilidad de las especies de Ni y de Sn

En la Figura 1 se presentan los perfiles de TPR del NiO y SnO<sub>2</sub> puros. Para el NiO se observa un solo pico de reducción centrado a 403°C, lo que concuerda bien con lo reportado para este óxido por Mile *et al.*[1]. El SnO<sub>2</sub> también mostró un solo pico de reducción, pero a mayores temperaturas, con un máximo consumo de H<sub>2</sub> a 762°C.

La Figura 2 muestra los perfiles de TPR de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frescos. Para estos sólidos se observa que la disminución del contenido de Ni de 5 a 1% produjo un aumento en la temperatura de reducción del Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 337 a 367°C y un mayor rango de temperatura en el cual ocurre esta reducción (ensanchamiento del

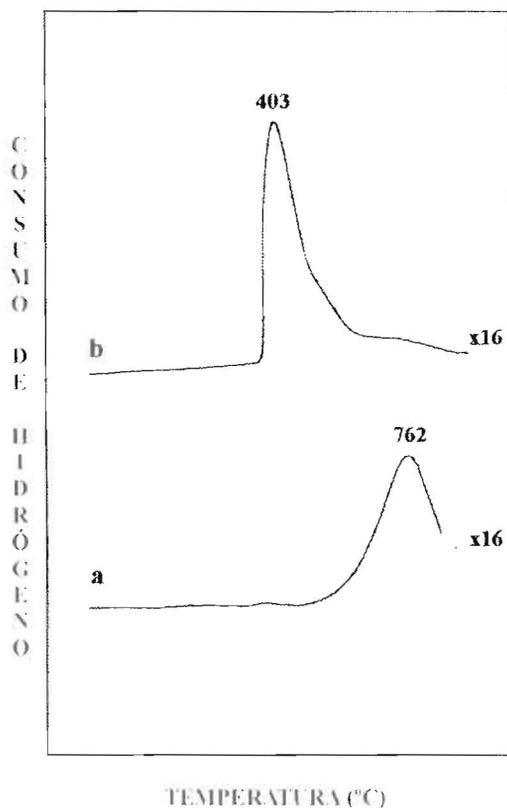


Figura 1. Perfiles de TPR de los óxidos puros (a) SnO<sub>2</sub>, (b) NiO.

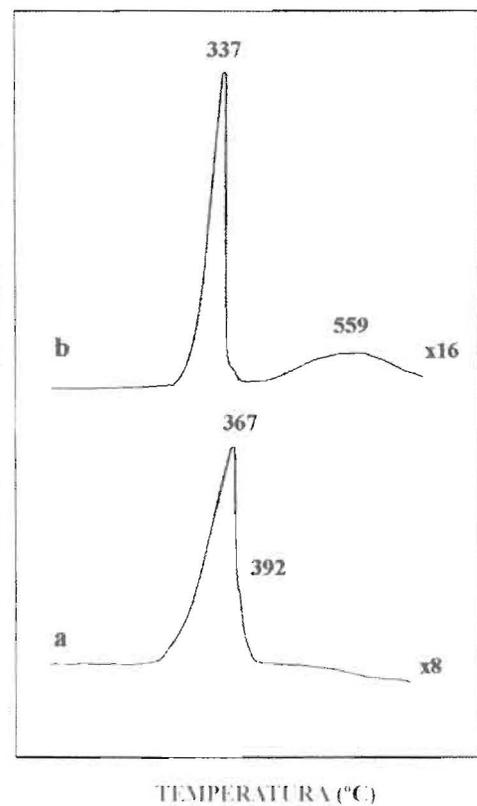


Figura 2. Perfiles de TPR de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frescos: (a) 1.0Ni, (b) 5.0Ni.

pico), indicando que la alúmina ejerce una mayor estabilización en las partículas de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  más pequeñas. No obstante, el catalizador con el mayor contenido de Ni (perfil **b** de la Figura 2) tiene un segundo pico de reducción bastante ancho con máximo a  $559^\circ\text{C}$ , que puede atribuirse a la reducción de NiO formado por la descomposición térmica parcial del  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  [1]. La alta estabilidad de este NiO se debe a su fuerte interacción con la alúmina [1].

Los perfiles de TPR de los catalizadores de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinados y oxiclорados se presentan en la Figura 3. Estos perfiles indican la formación de diferentes especies de Ni durante los distintos tratamientos térmicos. El catalizador 1.0Ni calcinado presentó un doblete con máximos a  $390$  y  $419^\circ\text{C}$ , los cuales se encuentran antes y después del máximo exhibido por el NiO puro (ca.  $400^\circ\text{C}$ ). Mile *et al.* [1] han atribuido este doblete a la reducción de especies de NiO confinadas en poros muy pequeños con distribución de tamaños bimodal y que interaccio-

nan muy débilmente con el soporte. El hombro que se observa a  $510^\circ\text{C}$  se ha atribuido a especies de NiO presentes como partículas muy pequeñas, menos reducibles y localizadas en los poros más grandes del soporte [1]. La oxiclорación de este catalizador redujo sensiblemente el consumo de  $\text{H}_2$  en el rango de  $25$  a  $630^\circ\text{C}$  (perfil **IIa** de la Figura 3), indicando que la adición de un agente clорante en el tratamiento oxidativo a  $500^\circ\text{C}$  favoreció la generación de especies  $\text{Ni}^{2+}$  menos reducibles a expensas del NiO, formándose un probable precursor de aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), modificado por iones clорuros, que se reduce a  $750^\circ\text{C}$ . La reducción del  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ocurre por encima de los  $800^\circ\text{C}$  [2].

El catalizador 5.0Ni calcinado presentó un pico de reducción a  $315^\circ\text{C}$  y otro bastante ancho que se extiende desde  $400$  hasta  $720^\circ\text{C}$  con máximo a  $654^\circ\text{C}$  (perfil **c** de la Figura 3I). El pico de  $315^\circ\text{C}$  puede atribuirse a la reducción de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  aún sin descomponer. El pico de  $654^\circ\text{C}$  puede asociarse a la reducción de especies de

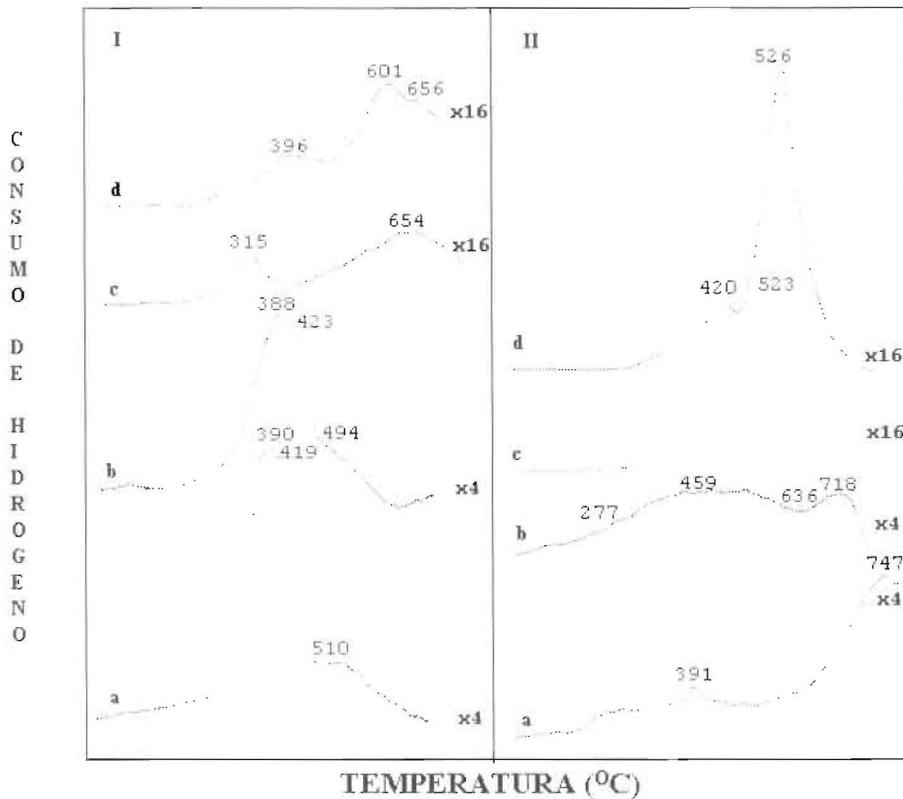


Figura 3. Perfiles de TPR para los catalizadores  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinados (I) y oxiclорados (II). (a) 1.0Ni, (b) 1.0Ni-0.5Sn, (c) 5.0Ni, (d) 5.0Ni-2.5Sn.

Ni<sup>2+</sup> fuertemente estabilizadas por la alúmina. La fuerte interacción de estas especies de Ni<sup>2+</sup> con la alúmina es promovida por el bajo pH (< 4.0) de la solución de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> usada en la impregnación, que favorece la adsorción de estas especies en el soporte [3] para formar un compuesto superficial rico en Ni<sup>2+</sup> que es mucho más fácil de reducir que el aluminato de níquel [4]. Kester *et al.* [5] reportaron una especie del tipo NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reducible constituida por Ni<sup>2+</sup> en sitios octaédricos de la alúmina. Finalmente, la cola en el lado de bajas temperaturas del pico de 654°C indica la presencia de especies de NiO en este catalizador.

El catalizador 5.0Ni oxiclorado presentó un solo pico de reducción centrado a 523°C, lo cual sugiere una cierta homogeneidad en la composición química de un compuesto Ni clorado. Este consumo de H<sub>2</sub> se atribuye, por analogía a lo observado en los catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6, 7], a la reducción de especies de oxiclورو de níquel (NiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>), las cuales se caracterizarían por temperaturas de reducción mayores que la del NiO, como ocurre entre el PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> y PtO<sub>2</sub> [6].

El catalizador 1.0Ni-0.5Sn calcinado mostró un perfil de TPR (Figura 3) similar al del catalizador 1.0Ni calcinado, sugiriendo que el pico de 388°C y el hombro de 423°C se deben a la reducción del NiO depositado en poros pequeños, y el hombro de 494°C a la reducción de NiO presente en poros grandes. La oxiclорación de este catalizador bimetalico llevó a un perfil diferente, presentando un pico ancho a 460°C, el cual se atribuye a la reducción de una fracción de NiO remanente poco afectado por la adición de Cl, y un pico a 718°C, que se asocia a la reducción del SnO<sub>2</sub> a Sn<sup>+2</sup> ó Sn<sup>0</sup>.

Para el catalizador 5.0Ni-2.5Sn calcinado se observan picos a 315, 396 y 601°C y un hom-

bro a 656°C (perfil **Id** de la Figura 3). La casi desaparición del primer pico, atribuido a la reducción del Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a Ni<sup>0</sup>, y la aparición del segundo, que corresponde a la reducción del NiO, fueron producidas por la doble calcinación a la cual fue sometido este catalizador, causando una mayor oxidación de la fracción de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, que se encontraba en los poros más pequeños del soporte, a NiO. El hombro a 656°C se atribuye, como para el catalizador 5.0Ni calcinado, a la reducción de las especies de Ni<sup>2+</sup> que interaccionan fuertemente con la alúmina. El pico de 601°C se puede atribuir a la reducción del SnO<sub>2</sub> a SnO y/o a Sn<sup>0</sup>, la cual es catalizada por Ni<sup>0</sup> dado que esta temperatura de reducción es menor que la del SnO<sub>2</sub> puro (760 °C).

El catalizador 5.0Ni-2.5Sn oxiclorado presentó un perfil de reducción similar al del 5.0Ni oxiclorado, excepto que el primero mostró (1) un pico a 420°C, atribuido a la reducción del NiO a Ni<sup>0</sup>, que revela que el Sn inhibe la clорación de este óxido, y (2) un pico más intenso a 526°C, el cual puede atribuirse a la reducción simultánea del NiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> y el SnO<sub>2</sub>. El Ni<sup>0</sup> producido cataliza la reducción del Sn<sup>4+</sup> a Sn<sup>2+</sup> y/o Sn<sup>0</sup>, lo que favorece la formación de partículas bimetalicas de Ni y Sn.

#### Grado de reducción de los catalizadores

La Tabla 2 muestra el grado de reducción (%) de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducidos a 500°C. El grado de reducción fue bajo para el catalizador 1.0Ni, pero aumentó significativamente con el aumento del contenido de Ni a 5%. Este efecto, ya reportado en la literatura [4], se debe a la saturación de la alúmina. Para bajos contenidos de Ni, una alta fracción de Ni<sup>2+</sup> es menos reducible debido a su inte-

Tabla 2  
Grado de reducción porcentual de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducidos a 500°C

Catalizador	Grado de reducción (%)		
	Fresco	Calcinado	Oxiclorado
1.0Ni	35	16	21
1.0Ni-0.5Sn	—	29	23
5.0Ni	64	67	73
5.0Ni-2.5Sn	—	99	91

racción más fuerte con la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  causando un grado de reducción bajo. Mientras que para altos contenidos de metal, la fracción de  $\text{Ni}^{2+}$  estabilizada por el soporte resulta menos significativa, generando un grado de reducción alto. Por el contrario, cuando se usa sílice como soporte, la reducción del Ni es casi siempre completa [4,5] debido a que la  $\text{SiO}_2$  es químicamente inerte y no interacciona con el Ni.

Los tratamientos térmicos de calcinación y oxiclорación ocasionaron significativas disminuciones en el grado de reducción del Ni en el catalizador 1.0Ni y, contrariamente, ligeros aumentos en el catalizador 5.0Ni. Esto indica que estos efectos dependen del contenido de Ni, observándose que a altos contenidos de Ni los tratamientos oxidativos, particularmente la oxiclорación, mejoran la reducibilidad de este metal, mientras que a bajos contenidos los tratamientos fortalecen las interacciones  $\text{Ni}^{2+}$ -soporte, dificultando la reducción de este catión.

Los grados de reducción mostrados por los catalizadores 1.0Ni y 1.0Ni-0.5Sn calcinados son consistentes con sus respectivos consumos de  $\text{H}_2$  observados por TPR (Figura 3). Sin embargo, los grados de reducción de estos catalizadores oxiclорados no muestran ninguna correlación con los correspondientes consumos de  $\text{H}_2$  ocurridos en el rango de 25-550°C. Esta discordancia causada por la oxiclорación podría ser debido a la formación de especies de Ni que se reducen lentamente y que, en consecuencia, presentan un bajo consumo de  $\text{H}_2$  durante el TPR, o podría ser debido a la posible segregación de una importante fracción del Ni como  $\text{Ni}^0$ , tal como ocurre con el Pt durante la oxiclорación de los catalizadores de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [7]. No obstante, la segregación del Ni resulta ser la explicación menos probable en vis-

ta de que el catalizador oxiclорado no presentó ningún color grisáceo que indicara la formación de  $\text{Ni}^0$ , sino verde claro.

En los catalizadores de Ni-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el aumento en el grado de reducción fue causado por la adición de Sn, sugiriendo la reducción parcial no solamente del Ni sino también del Sn. Esto está en concordancia con los resultados de TPR, en particular para el catalizador 5.0Ni-2.5Sn calcinado u oxiclорado, el cual exhibió claramente la reducción de ambos metales.

### Estado de dispersión del Ni

Los resultados de la quimisorción de CO en los catalizadores de Ni y Ni-Sn reducidos a 400 y 500°C se presentan en la Tabla 3. La relación CO/Ni, que representa la cantidad de CO quimisorbido por átomo de Ni presente en el catalizador, puede ser considerada como una medida de la dispersión de este metal asumiendo una estequiometría de adsorción  $(\text{CO}/\text{Ni}_{(\text{superficial})})$  igual a la unidad. Brooks y Christopher [8] propusieron esta estequiometría y la asociaron a la adsorción preferencial del CO en forma lineal. Estos autores señalaron que la quimisorción de CO provee una medida más precisa de la dispersión que la quimisorción de  $\text{H}_2$ .

Todos los catalizadores preparados dieron dispersiones muy bajas, sin embargo, esto no es sorprendente dada la frecuencia con que se reportan resultados similares [3,5,8]. El aumento de la temperatura de reducción de 400 a 500°C produjo un pequeño aumento en la dispersión. Este resultado concuerda bien con lo reportado por Bartholomew y Farrauto [4] para catalizadores de Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , los cuales presentaron aumentos pequeños en el área metálica cuando la tem-

Tabla 3  
Valores de CO/Ni de los catalizadores de Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Ni-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  reducidos a 400 y 500°C

Catalizador	Fresco		Calcinado		Oxiclorado	
	Red. 400°C	Red. 500°C	Red. 400°C	Red. 500°C	Red. 400°C	Red. 500°C
1.0Ni	0.015	0.041	0.017	0.048	0.008	0.016
1.0Ni-0.5Sn	-	-	0.011	0.029	0.017	0.023
5.0Ni	0.064	0.105	0.040	0.063	0.010	0.011
5.0Ni-2.5Sn	-	-	0.039	0.055	0.012	0.014

Red.: reducidos a

peratura de reducción se aumentó de 300 a 500°C. Uno de los factores que origina la baja dispersión es la baja reducibilidad del Ni soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kester *et al.* [5] reportaron dispersiones < 10% y grados de reducción < 55% para los catalizadores de 1.8-15% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Brooks y Christopher [8] reportaron también bajas dispersiones para los catalizadores de 7-15% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El aumento del contenido de Ni produjo un aumento en la dispersión de los catalizadores frescos y calcinados. Este efecto se dio en paralelo con el efecto del contenido de Ni sobre el grado de reducción. No obstante, Bartholomew y Farrauto [4] observaron una disminución en la dispersión acompañada por un aumento en el grado de reducción cuando aumentaron la carga de Ni. Esta aparente discrepancia se puede atribuir a los diferentes rangos de contenido de Ni usados en este trabajo (1-5%) y en el de Bartholomew y Farrauto (9-36%), sugiriendo la existencia de un posible máximo en la dispersión, no así en el grado de reducción. A pesar de que la dispersión y el grado de reducción dependen del contenido de Ni, los resultados de este trabajo demuestran que no existe una correlación entre la dispersión y el grado de reducción para un determinado contenido de metal (Tablas 2 y 3). Por ejemplo, el catalizador de bajo contenido de metal (1.0 Ni) calcinado resultó con una dispersión ligeramente mayor que la del fresco, sin embargo, este último presentó un grado de reducción dos veces mayor que la del primero.

Los tratamientos térmicos, en particular la oxiclación, redujeron la dispersión de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La disminución en la dispersión causada por la calcinación del catalizador 5.0Ni concuerda con los re-

sultados de Bartholomew y Farrauto [4], quienes señalaron que la calcinación no es conveniente para obtener una dispersión alta. Esto lo atribuyeron a la formación de partículas de NiO relativamente grandes, que después de reducidas dejan partículas de Ni<sup>0</sup> más grandes que las formadas en la reducción del catalizador fresco [4]. Más aún, la oxiclación de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produjo partículas de Ni oxicladas aún más grandes y, una vez reducidas, una dispersión más baja. Este efecto fue ligeramente atenuado por la adición Sn. La inhibición del efecto del Cl por el Sn fue también observada en los catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7].

La adición de Sn disminuyó la dispersión de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados, particularmente a bajos contenidos de Ni. Este efecto del Sn, también observado en los sistemas de Pt-Sn [7], consiste en modificar la superficie de las partículas de Ni<sup>0</sup> por sustitución o bloqueo de los átomos de Ni, disminuyendo el tamaño de los agregados de Ni superficiales (efecto geométrico). D'yakonov *et al.* [9] y Agnelli *et al.* [10] reportaron una fuerte disminución en la quimisorción de H<sub>2</sub> en los catalizadores de Ni-Sn y la atribuyeron a la formación de una nueva fase de Ni-Sn.

#### Actividad catalítica

Las actividades iniciales de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la deshidrogenación de ciclohexano, expresadas en términos de la frecuencia de reacción (*turnover frequency*, TOF) se presentan en la Tabla 4. Esta tabla muestra que la actividad de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disminuyó con la calcinación y aumentó con la oxiclación. Esto evidencia un efecto positivo de la oxiclación sobre la activi-

Tabla 4  
Valores de las actividades iniciales (TOF) de los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducidos a 500°C para la deshidrogenación de ciclohexano

Catalizador	Frecuencia de reacción, TOF (min <sup>-1</sup> )		
	Fresco	Calcinado	Oxiclorado
1.0Ni	34.6	23.0	37.1
1.0Ni-0.5Sn	N.D.	15.2	41.4
5.0Ni	21.3	15.3	43.0
5.0Ni-2.5Sn	N.D.	4.7	4.3

N.D.: No determinado.

dad del Ni, que contrasta con su efecto adverso sobre la dispersión (Tabla 3), aunque el efecto de la oxiclación sobre la reducibilidad del Ni es favorable (Figura 3 y Tabla 2). Adicionalmente, la tabla muestra que la actividad disminuyó con el aumento en el contenido de Ni para los catalizadores monometálicos calcinados-reducidos, y aumentó para los oxiclados-reducidos, indicando claramente que un incremento en el tamaño de partículas de Ni, causado por el aumento en el contenido del mismo y también por la oxiclación, produce un debilitamiento de las interacciones metal-soporte, que es acompañado por un aumento en el carácter metálico de estas partículas y, por consiguiente, en su actividad catalítica. Swift *et al.* [11] concluyeron que las diferencias entre las actividades de deshidrogenación de ciclohexano de los catalizadores de Ni soportado sobre diferentes soportes, que tenían diferentes contenidos de alúmina, se debían a la presencia de Ni iónico y que la función de esta fase podía ser la de aceptar o donar electrones a la fase de Ni metálico, afectando su naturaleza catalítica. Estos autores consideraron que las partículas de Ni<sup>0</sup> estaban dispersas no sólo sobre el soporte sino también sobre la fase de Ni no reducido [11].

La actividad del catalizador 5.0Ni-2.5Sn disminuyó significativamente debido a la presencia de Sn y no al tratamiento térmico. La oxiclación no produjo ningún cambio en la actividad de este catalizador, contrastando con el aumento observado en los otros catalizadores. La actividad del níquel en este catalizador fue modificada exclusivamente por la adición de Sn, sugiriendo que la superficie activa era, según los resultados de TPR, la superficie expuesta por las partículas bimetalicas de Ni<sup>0</sup> y Sn<sup>0</sup> formadas durante la reducción. Evidentemente, la formación de estas partículas bimetalicas fue favorecida por el alto contenido de Ni y Sn, ya que el catalizador 1.0Ni-0.5Sn no mostró ninguna evidencia de la formación de partículas bimetalicas, a pesar de poseer una relación Sn/Ni igual a la del catalizador 5.0Ni-2.5Sn. La presencia de aleaciones en los catalizadores de Ni-Sn soportados y no soportados ha sido confirmada por Masai *et al.* [12] y Swift y Bozik [13] mediante difracción de rayos X.

Finalmente, la fuerte disminución de la actividad del catalizador de 5.0% Ni causada por la

adición de 2.5% Sn sugiere que el efecto de este metal sobre el Ni es esencialmente de naturaleza electrónica, puesto que la deshidrogenación del ciclohexano es una reacción insensible a la estructura [14] y, en consecuencia, no es afectada por los efectos de dilución (geométricos) que pueda causar el Sn. Swift y Bozik [13] concluyeron que el rol del Sn es promover la actividad del Ni en las reacciones de deshidrogenación y propusieron que la modificación de la actividad surge del llenado gradual de la banda 3d del Ni con electrones del Sn.

## Conclusiones

Los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron dispersiones bajas. En contraste con la calcinación y la oxiclación, el aumento en la temperatura de reducción y en el contenido de Ni beneficiaron la dispersión. La adición de Sn también afectó negativamente la dispersión, pero redujo ligeramente el efecto desfavorable de la oxiclación.

Para los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el grado de reducción aumentó fuertemente con el contenido de Ni y varió con el tratamiento térmico, disminuyendo para bajo contenido de Ni, en particular con la calcinación, y aumentando para alto contenido de metal, principalmente con la oxiclación. Para los catalizadores bimetalicos, el grado de reducción aumentó debido a la reducción tanto del Ni como del Sn. La oxiclación inhibió parcialmente este efecto.

La oxiclación indujo una mayor actividad en los catalizadores monometálicos y bimetalicos, excepto en el catalizador 5.0Ni-2.5Sn, el cual mostró una actividad baja e independiente del tratamiento. Altos contenidos de Ni y Sn promovieron la formación de agregados bimetalicos, los cuales fueron menos activos que los agregados monometálicos de Ni. Un efecto electrónico del Sn sobre Ni pudo modificar las propiedades catalíticas de este metal.

## Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de La Universidad del Zulia por el financiamiento de este trabajo.

### Referencias Bibliográficas

1. Mile, T., Stirling, W., Zammitt, U., Lovell, F. y Webb, J.: "The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: two forms of "NiO" and the assignment of temperature-programmed reduction profiles. *Journal of Catalysis*, Vol. 114, (1988) 217-229.
2. Bolt, P., Habraken, F. y Geus, J.: "On the role of a NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> intermediate layer in the sintering behavior of Ni/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *Journal of Catalysis*, Vol. 151 (1995) 300-306.
3. Chen S.L., Zhang H.L., Contescu C. y Schwarz J.A.: "Effect of alumina supports on the properties of supported nickel catalysts". *Applied Catalysis*, Vol. 73 (1991) 289-312.
4. Bartholomew, C. y Farrauto, R.: "Chemistry of nickel-alumina catalysts". *Journal of Catalysis*, Vol. 45 (1976) 41-53.
5. Kester, K.B., Zagli E. y Falconer, J.L.: "Methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: effects of nickel loading". *Applied Catalysis*, Vol. 22 (1986) 311-319.
6. Garcés, M. A. y Martínez, A. C., "Efecto del tratamiento sobre la actividad de catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la deshidrogenación de parafinas livianas". Trabajo Especial de Grado. Universidad del Zulia. 2000.
7. Arteaga, G. "Infrared and Catalytic Studies of Pt-Sn and Pt-Ge Catalysts", Tesis de PhD, University of Dundee, 1999.
8. Brooks, C. S. y Christopher, G.L.M.: "Measurement of the state of metal dispersion on supported nickel catalysts by gas chemisorption". *Journal of Catalysis*, Vol. 10 (1968) 211-223.
9. D'yakonov, A., Stytsenko, V., Eigenson, I. y Rozovskii, A.: "Redox conversions and chemisorption properties of applied nickel-tin catalysts". *Kinetics Katal*, Vol. 27, No. 6 (1986) 1398-1401.
10. Agnelli, M., Candy, J.P., Basset, J.M., Bourbonville, J.P. y Ferretti, O.A.: "Surface organometallic chemistry on metals. III. Formation of a bimetallic Ni-Sn phase generated by reaction of a Sn(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> and silica-supported nickel oxide". *Journal of Catalysis*, Vol. 121 (1990) 236-247.
11. Swift, H.E, Lutinski, F. E. y Tobin, H. H. "Catalytic aluminas. III. Physical and catalytic properties of nickel and platinum impregnated eta and gamma alumina". *Journal of Catalysis*, Vol. 5 (1966) 285-292.
12. Masai, M., Mori, K., Muramoto, H., Fujiwara T. y Ohnaka, S.: "Dehydrogenation activity of nickel-tin-silica catalyst". *Journal of Catalysis*, Vol. 38 (1975) 128-134.
13. Swift, H. E. y Bozik, J. E.: "Metallic phases and activities of nickel-tin-silica catalysts. Dehydrogenation of cyclohexanone, cyclohexanol, and cyclohexane". *Journal of Catalysis*, Vol. 12 (1968) 5-14.
14. Satterfield, C.N. "Heterogeneous Catalysis in Practice" Chemical Engineering Series, McGraw-Hill, New York, 1980.

Recibido el 6 de Octubre de 2001

En forma revisada el 7 de Marzo de 2002