

Comunicación corta. Efecto de selectividad catalítica absoluta por activación con iones de Níquel, II

R. Roque-Malherbe; C. de las Pozas; G. Rodríguez, Centro Nacional de Investigaciones Científicas. Habana, Cuba
G. M. Plavnik, Instituto de Química-Física de A.C. de la URSS. Moscú
URSS

En un trabajo anterior (1) se reportó la alta selectividad del catalizador preparado por activación de una mezcla de clinoptilolita y morde-nita (CMT) (40 % de cada una) por intercambio iónico con Ni^{2+} y NH_4^+ (solu-ción acuosa del complejo de hexa-amino níquel) y activación térmica a $500^\circ C$ (Catalizador HNi-CMT). En esta comunicación se profundizará en al-gunos aspectos estructurales del catalizador para explicar su alta selec-tividad.

La microscopía se hizo en un JEM-100 CX en régimen de transmisión y de barrido, por su parte la difracción de Rayos X se llevó a cabo en un DROM-2 utilizando cátodo de cobre, mientras que la dispersión de Rayos X de ángulo pequeño se registró en una cámara K R M- 1 con un tubo con cáto-do de Mo. La espectrometría Mössbauer se realizó en un equipo de Harwell Mössbauer Group con fuente de Co^{57} difundida en Rh. La determinación de la fuerza de los sitios ácidos (protones) (2-4) realizó calorimétricamente (5-7) en muestras CMT totalmente intercambiadas con amonio (NH_4 CMT) y níquel (NiCMT) utilizando el analizador térmico diferencial de adsorción (8) durante la adsorción del NH_3 , midiéndose por integración de la curva ΔT versus t con ayuda de la ecuación:

$$\int_0^t \Delta T dt = K M \Delta H$$

donde K es una constante, M es la masa de catalizador o sustancia de cali-bración cuyo efecto térmico se mide y ΔH es el calor integral de adsorción

(9). La constante: "K", se determinó utilizando la zeolita NaX como patrón adsorbiendo NH_3 y CO_2 utilizando los datos de calor diferencial de adsorción reportados en la literatura (5,10) y la relación entre calor diferencial de adsorción y calor integral (10). La determinación precisa de parámetros de la red se hizo por computación (11,12), así como la resolución de los espectros Mössbauer (12-14).

En la tabla 1 se demuestra el efecto que tiene el tratamiento de intercambio iónico y térmico sobre la zeolita natural durante la preparación del catalizador, denotándose una deformación notable en la estructura que se constató por microscopía electrónica al encontrarse (figuras 1 y 2) cristallitos cuyos hábitos no son comunes. La espectrometría Mössbauer indica por el aumento del desdoblamiento cuadrupolar una deformación de los sitios estructurales donde se encuentra el Fe^{3+} .

Los datos de dispersión de Rayos X de ángulo pequeño (figura 3) indican la no formación de micropartículas de níquel metálico ya que el catalizador dispersa igual que la muestra de partida. La microscopía electrónica de transmisión confirma este hecho.

El estudio de la fuerza ácida se realizó en las muestras NH_4 CMT y Ni CMT activadas el vacío durante 10 horas a 200, 300, 400 y 450°C midiéndose los calores diferenciales en la zona de bajo recubrimiento (tabla 3). Estos datos indican que al descomponerse el NH_4^+ ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 (\text{gas}) + \text{H}^+$) en la zeolita NH_4 CMT quedan protones muy activos (15) ya que como puede verse el calor diferencial de adsorción llega a valores superiores a 160 KJ/mol siendo bastante numerosos de: 7 a 10^{19} protones por gramos de NH_4 CMT (activada a 450°C), en el caso de la Ni CMT los protones producidos por la activación son debidos a la descomposición del H_2O ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) en el campo del Ni^{2+} viéndose que hasta 200°C de activación sucede este efecto, al aumentar la temperatura disminuye el calor diferencial de adsorción lo cual está relacionado con el desprendimiento de H_2 ($2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$) (16).

Estas mediciones calorimétricas indican el por qué de la actividad catalítica tan alta del catalizador obtenido, la cual está relacionada con la fortaleza de los sitios ácidos, la cual es comparable con la de la zeolita, ZSM-5 y ZSM-11 (6).

Concluyendo podemos decir:

- El catalizador HNi CMT es fuertemente ácido (protónica): 80 KJ/mol < qd (NH_3) < 160 KJ/mol (~240 KJ/mol).
- Sus sitios ácidos son de Brönsted y llegan a ser alrededor de 10^{20} sitios por gramo de catalizador.
- No existe bifuncionalidad en el catalizador pues no se encontraron

conglomerados de níquel metálico.

- d. La estructura de la clinoptilolita y la mordenita presentes en el catalizador está deformada.
- e. La acidez debida al ion amonio aumenta con el tratamiento térmico y la debida al Ni disminuye, lo cual indica que el catalizador debe activarse en presencia del vapor de agua.

BIBLIOGRAFÍA

1. Roque, R.; G. Rodríguez; A. Suzarte; C. Hernández; R. López
Rev. Cubana de Física 3(3), 141 (1983).
2. Mc Daniel, C.V.; P.K. Maher
Zeolite Chemistry and Catalysis. Rabo. J. Editor ACS. Monograph
171 (1976). pág. 316.
3. Topchieva, K.B.; B.V. Romanovskii
Fisicheskaya Ximia sovremennie problemi Ed. Ximia. Moscú, 1982.
pág. 42.
4. Jacobs, P.A.; J.B. Uytterhoeven; H.K. Bever; A. Kiss
J. Chem. Soc. Faraday. Transaction 75, 883 (1979).
5. Kliacko, A.L. et al
Proceeding of the symposium on Zeolites Szeged Hungary (1978)
pág 183.
6. Auroux, A. et al
App. Catalysis 6, 95 (1983)
J.C.S. Faraday Transaction II 75. 2554 (1979).
7. Topchieva, K.V.
Covremennie problemi fiziches koi ximii 13, 3 (1982).
8. Roque-Malherbe, R.; M. Hernández-Vélez, C. de las Pozas
Rev. Cubana de Física 3(3) 151 (1983).
9. Roque-Malherbe, R.
Teoría de la Adsorción Física. CNIC (1984).
10. Avgul, N.N.; B.G. Aristov; A.V. Kiseliiov; L. Ya. Kurdiukova
Zhurnal fizicheskoi zimii 62, 2678(1968).
11. Durruty, O.; F. Fajardo; R. Pomés
Rev. Cubana de Física 2, 95 (1981).
12. Roque-Malherbe, R.; R. Pascual; C. Díaz
Aplicaciones del método de los mínimos cuadrado. CNIC (1984).
13. Roque, R. et al
KINAM 5, 59 (1983) Rev. Cubana de Física 3, 4⁷ (1983) 3, 155
(1983).
14. Roque-Malherbe; C. de las Pozas
KINAM enviado.
15. Uytterhoeven, J.B. et al
J. Phys. Chem. 69, 2117 (1965).
16. Naccache, C.; Y. Ben-Taarit
Proceedins of the symposium on zeolites. Szeged. Hungary (1978)
pág. 23.

Recibido: 16 de mayo de 1984.

Tabla 1
Parámetros de la red

Muestra Parámetros	CMT-M	HNIcMT-M	CMT-C	HNIcMT-C
a (nm)	1.796	1.815	0.734	0,743
b (nm)	2.039	2.022	1.792	1.558
c (nm)	0.748	0.739	1.576	1.548
grados	-	-	91.3	91.2

HNI-CMT-MyCMT-M: Fase mordenita de la mezcla

HNI-CMT-CyCMT-C: Fase clinoptilolita de la mezcla

Tabla 2
Parámetros Mössbauer

Muestra Parámetros	CMT	HNIcMT
(D.I) ₁ $\frac{\text{mm}}{\text{seg}}$	0.72	0.63
(D.I) ₂ $\frac{\text{mm}}{\text{seg}}$	0.62	0.68
(D.C) $\frac{\text{mm}}{\text{seg}}$	1.23	1.40
(D.C) ₂ $\frac{\text{mm}}{\text{seg}}$	0.44	1.12

D.I. Desplazamiento isomérico con respecto al Nitroprusito de sodio

D.C. Desdoblamiento cuadrupolar

Tabla 3

Calores diferenciales de adsorción (qd) de las muestras NH₄ CMT y NiCMT activadas a: 250, 300, 350, 400 y 450°C, contra recubrimiento (θ).

NH ₄ CMT							
300°C		350°C		400°C		450°C	
qd (KJ/mol)	θ	qd (KJ/mol)	θ	qd (KJ/mol)	θ	qd (KJ/mol)	θ
~157	0.0063	~190	0.0120	~239	0.0108	~219	0.011
134	0.0158	119.	0.0227	160.	0.0228	154	0.024
109	0.0259	116.	0.0316	129.	0.0336	131.	0.033
96.	0.0488	93.	0.0405	125.	0.0443	97.	0.049
58	0.0488	95.	0.0494	102.	0.783	92.	0.062
		75.	0.0583			93	0.095

Ni CMT					
200°C		300°C		350°C	
qd (KJ/mol)	θ	qd (KJ/mol)	θ	qd (KJ/mol)	θ
~ 270	0.007	~ 240	0.010	~225	0.010
~ 203	0.015	146	0.021	165	0.020
176	0.025	117	0.030	153	0.042
156	0.036	125	0.040	117	0.052
160	0.049	124	0.054	113	0.062
122	0.060	112	0.063	118	0.073
100	0.083	122	0.099	110	0.108
105	0.093				

Nota: Los valores marcados con el símbolo: ~, no son confiables por no ser válida la calibración para $\theta < 0.015$, sin embargo se reportan cualitativamente pues permiten ver como en el caso del NH₄CMT la acidez (fuerza ácida) crece con el tratamiento térmico y en el caso del NiCMT sucede lo contrario.

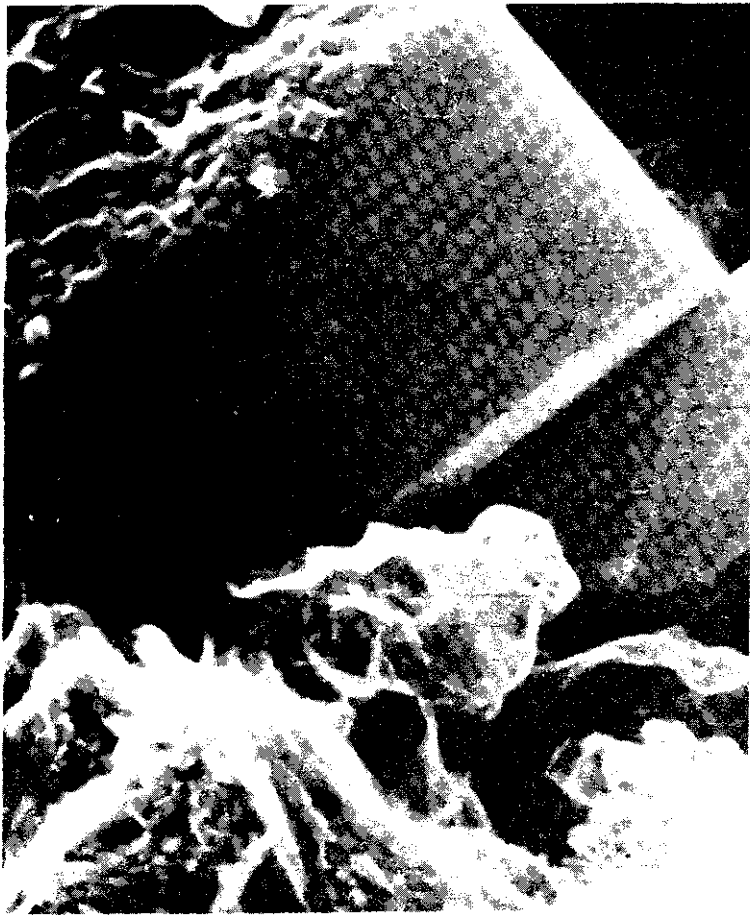
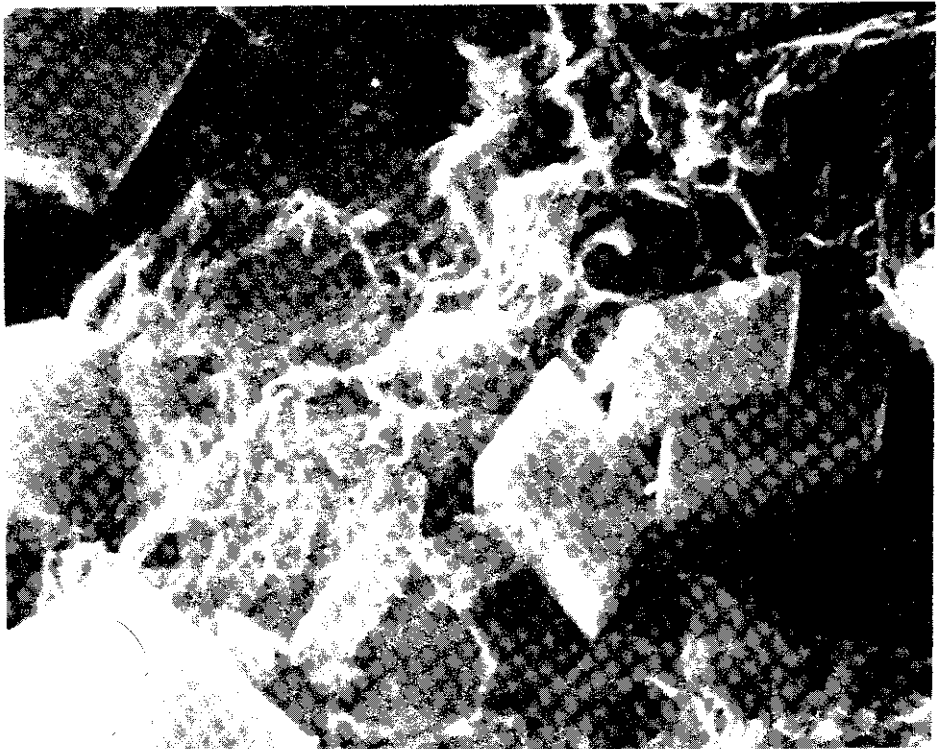


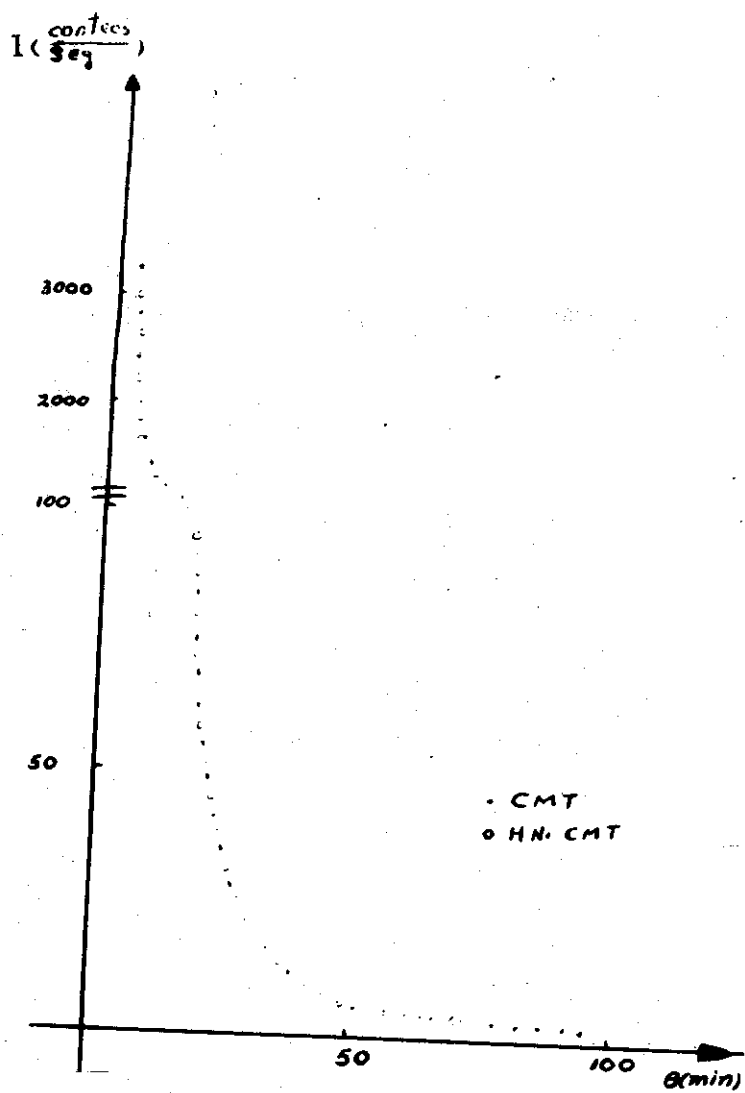
Figura 1.

Cristales de clinoptilolita
en la muestra CNT.



Figura 2.
Cristales de
clinoptilolita
en el Catalizador
Hni CMT.





▲ Figura 3. Dispersión de ángulo pequeño del Catalizador v la muestra CMT.