

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS SOBRE SÍLICE SINTETIZADOS POR IMPREGNACIÓN Y MÉTODO DEL AMONIO

Marlin Villarroel*, José F. Balbuena, María A. Lacruz, Alvaro Uzcátegui, Héctor del Castillo, Freddy Imbert y Alfonso Loaiza-Gil.

RESUMEN

Catalizadores de níquel soportados sobre sílice sintetizados por impregnación (ácido, pH=5,6) y por el método del amonio (básico, pH=13,0) fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX) y Reducción a Temperatura Programada (RTP) para establecer la influencia que tienen el pH y la temperatura sobre la composición química y estructural de los sólidos sintetizados. Se estudió la descomposición térmica de los catalizadores y de sus precursores, solos y tratados con solución amoniacal simultáneamente por los diferentes métodos de análisis térmico; Termogravimetría (TGA), Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y Análisis Térmico Diferencial (DTA), llevados a cabo en atmósfera de aire (100ml/min) a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10, 15 y 20° C). Los resultados sugieren que en ambiente ácido se favorece la formación de fases metálicas (NiO) superficiales de baja temperatura, mientras que en ambiente básico el níquel interactúa fuertemente con la sílice para formar filosilicatos de níquel reducibles a altas temperaturas (780°C). En ambos casos, una parte del níquel forma una fase de temperatura intermedia (430°C) posiblemente constituida por silicatos metálicos. Los resultados obtenidos por TGA y DRX sugieren que durante la descomposición de los catalizadores se forman óxidos estables de níquel. Se proponen las reacciones químicas generales para la descomposición de los sólidos. Se determinaron los valores de entalpía por DSC y la energía de activación mediante el método de Kissinger; además de otros parámetros cinéticos que rigen cada proceso de descomposición. Los patrones de descomposición de estos sólidos fueron comparados para verificar que durante la preparación del catalizador por el método del amonio modificado se forman acuoamino-complejos de níquel que se unen fuertemente a la sílice para formar los catalizadores del tipo filosilicatos de níquel.

Palabras clave: reducción a temperatura programada (RTP), estudio térmico (TGA-DSC y DTA), níquel, sílice.

THERMAL DECOMPOSITION OF NICKEL CATALYSTS SUPPORTED ON SILICA SYNTHESIZED BY IMPREGNATION AND BY THE AMMONIUM METHOD

ABSTRACT

Nickel catalysts supported on silica synthesized by impregnation (acid, pH = 5,6) and by the ammonium method (basic, pH = 13,0) were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and temperature-programmed reduction (TPR) to establish the influence of pH and temperature on the chemical and structural composition of the synthesized solids. Thermal decomposition

* Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela Telf. 582742401371

* e-mail: marlinvillarroel@ula.ve.

of the catalysts and their precursors were studied, alone and treated with ammonia solution simultaneously by different methods of thermal analysis: Thermogravimetry (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and Differential Thermal Analysis (DTA), conducted in air atmosphere (100ml/min) at different heating rates (5, 10, 15 and 20° C). Results suggest that an acidic environment favors formation of superficial low-temperature metallic phases (NiO), while in a basic environment nickel interacts strongly with silica to form nickel phyllosilicates reducible at high temperatures (780°C). In both cases, part of the nickel forms an intermediate temperature phase (430°C) which may consist of metal silicates. Results obtained by TGA and XRD suggest that during decomposition of the catalysts, stable nickel oxides are formed. General chemical reactions are proposed for decomposition of solids. Enthalpy values were determined by DSC and activation energy by the Kissinger method, besides other kinetic parameters that govern each process of decomposition. The decomposition patterns of these solids were compared, to verify that during preparation of the catalyst by the ammonium-modified method, acuoamino nickel complexes are formed that bind tightly to the silica to form catalysts of the phyllosilicate nickel type.

Key words: temperature-Programmed Reduction (RTP), Study Thermal (TG-DSC and DTA), nickel, silica.

INTRODUCCIÓN

Un método para sintetizar filossilicatos de un metal M (M= Ni, Co, Fe), es el método del amonio, propuesto hace tiempo por Barbier y colaboradores. Este método consiste en contactar la sílice con una solución de nitrato del metal a la cual se le agrega una solución de amonio. El complejo del metal en la solución $[M(H_2O)_{6-n}(NH_3)_n]^{m+}$ (m= estado de oxidación del metal) con $n < 6$; reacciona con la superficie de la sílice, originando la formación de un compuesto del metal de dos dimensiones, como los filossilicatos que deben ser calcinados a alta temperatura para obtener el metal. La facilidad de formación y posterior destrucción del filossilicato para formar el catalizador soportado depende de la naturaleza del precursor metálico y del pH.¹

La diferencia fundamental entre el método del amonio y el método de impregnación estriba en el valor del pH utilizado. En el método de impregnación se usa un pH ácido que es fijado por la sal precursora.

Existen diferentes métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Entre los más importantes que proporcionan información química están el Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Térmico Diferencial (DTA), las cuales se han convertido en herramientas muy poderosas para caracterizar los cambios conformacionales inducidos por la temperatura en cualquier muestra. Son consideradas técnicas cuantitativas ya que permiten calcular la cantidad de muestra descompuesta, los cambios de energía y cantidad de calor involucrados en las diferentes reacciones de descomposición, además de las propiedades térmicas de la muestra.

Uno de los métodos diferenciales² más utilizados para el estudio y determinación de parámetros cinéticos es el Método de Kissinger³. Este método permite el cálculo de la energía de activación a diferentes velocidades de calentamiento y la ecuación que rige el proceso puede expresarse como:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_m} + C \quad (1)$$

Donde, R : constante universal de los gases ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), β : velocidad de calentamiento ($\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$), E_a : energía de activación ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), T_m : temperatura del pico (K) y C : es una constante. Con esta expresión se puede calcular el valor de la energía de activación al graficar $\ln(\beta/T_m^2)$ contra $1/T_m$, donde la pendiente de la recta obtenida tendrá un valor de $-E_a/R$, pudiéndose calcular la energía de activación.

Estudiando detenidamente la forma de un pico de análisis térmico se podrá ver que en algunos casos es simétrico y en otros no. La simetría del pico está relacionada directamente con el orden de reacción del proceso químico que ocurra. De estudios anteriores³ se determinó que cuando el orden de reacción ($n = 1$) el pico tiene una forma simétrica, el área tanto a la derecha como a la izquierda del máximo punto de inflexión (T_m) son iguales.

Cuando el orden de reacción decrece, la asimetría del pico aumenta. El área a la izquierda de T_m es mayor a la de la derecha. Por lo tanto, se puede tomar la forma del pico como una variable para determinar el orden de reacción a partir de un análisis térmico diferencial (DTA). Se define el índice de forma a la razón que existe entre las pendientes de las tangentes a la curva en los puntos de inflexión. Al graficar S vs n^2 se encontró que éstos se relacionan según la siguiente ecuación donde se puede calcular n si se conoce S , determinado gráficamente.²

$$S = 0,63n^2 \quad (2)$$

En este trabajo se caracterizará y estudiará la influencia que tienen el pH y la temperatura, por Difracción con Rayos X (DRX) y Reducción a Temperatura Programada (RTP), sobre la composición química y estructural de los catalizadores de níquel soportados sobre sílice, sintetizados en ambiente ácido y básico, además del estudio cinético de los catalizadores por los diferentes métodos de análisis térmico, TGA, DSC y DTA, con la finalidad de calcular los parámetros cinéticos involucrados en la termodegradación de las distintas fases presentes y relacionarlas entre sí.

PARTE EXPERIMENTAL

Los catalizadores soportados de níquel al 10% de tenor metálico se prepararon a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98% pureza, IQE) y sílice aerosil 200 (área superficial específica de $200\text{ m}^2/\text{g}$ Degussa). Estos compuestos fueron estudiados por TGA, DSC, DTA, RTP y DRX. Se compararon los patrones de descomposición térmica de los precursores con los del catalizador con la finalidad de establecer los cambios producidos por la síntesis con el método del amonio modificado, el cual consiste en disolver la sal precursora del metal en agua desionizada (18Ω). Dos a tres gotas de solución amoniaca, NH_4OH (30% NH_3 , Fischer Scientific Company) para precipitar el óxido del metal que luego se disuelve con un exceso de solución amoniaca (para el catalizador básico).

Después de 1 hora de agitación, se agrega la sílice y se agita por 24h. El sólido se secó en una estufa a 353K por 48h.

Los análisis TGA, DSC y DTA se realizaron simultáneamente en un analizador térmico TA Instrument, modelo SDT Q600 (1500°C) en flujo de aire ($100\text{ ml}/\text{min}$) usando un peso promedio de 10 mg de muestra con velocidades de calentamiento de $5, 10, 15$ y $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Los sólidos se estudiaron por DRX en un difractor de polvo marca Phillips PW1050/25. Las características en la toma de datos fueron: rango angular 2θ , tamaño de pasos $0,002^\circ$ y tiempo de conteo 10 s . Los estudios de caracterización de los catalizadores sintetizados fueron comparados con aquéllos de las sustancias precursoras a fin de establecer los cambios químicos producidos durante el proceso de síntesis.

Los análisis de reducción a temperatura programada (RTP) se realizaron en un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900. La muestra de catalizador con un peso promedio de 0,150 g se colocó en un reactor de cuarzo, y se realizó el pretratamiento bajo flujo de aire desde temperatura ambiente hasta 550°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Luego se efectuó la reducción a temperatura programada bajo un flujo de 30ml/min de hidrógeno en argón (10%) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 1100°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis térmicos TGA-DTG y DSC del nitrato de níquel hexahidratado, sin tratar y tratado con el método del amonio modificado, son mostrados en la figura 1, y en las figuras 2 y 3 los análisis DTA respectivos, realizados a una velocidad de calentamiento de 15°C/min, en un rango de temperatura que varía desde ambiente hasta 350°C. La sal fresca presenta cinco picos endotérmicos, acompañados de pérdidas de masa que equivalen a 70,8% de la masa inicial, debidas a la deshidratación y descomposición térmica de los nitratos que dan lugar a la formación de óxido de níquel (II). El residuo obtenido de 29,2% nos permite calcular la fórmula del compuesto de partida, a partir de la siguiente relación:

$$\% \text{ Residuo} = \frac{\text{P.M. NiO}}{\text{P.M. fórmula inicial}} \times 100 \quad (3)$$

Este resultado sugiere que la sal de partida contiene menos agua de hidratación que la reportada en el envase comercial. Esta pérdida de agua pudo ocurrir durante la manipulación de la sal.^{4,5}

Las dos primeras etapas que ocurren en el rango de 57-92°C corresponden a la pérdida de agua de hidratación; la diferencia en la temperatura de estas pérdidas se debe a que en la estructura de la sal, las moléculas de agua se encuentran enlazadas a grupos nitratos por diferentes tipos de enlace (semipolar, fuerza de Van der Waals y puente de hidrógeno)^[4,5,6,7,8].

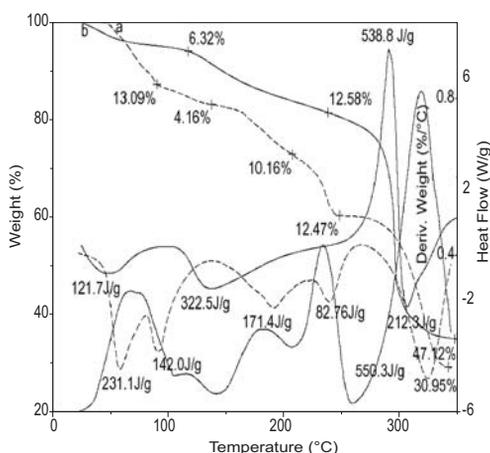


Fig.1. TGA-DSC Ni(NO₃)₂·6H₂O, sin tratar (a) y tratado con el método del amonio modificado (b), a una velocidad de calentamiento de 15°C/min en atmósfera de aire.

Para las dos etapas sucesivas que ocurren en el rango de 191-240°C ha sido propuesta^{7,8} para su explicación la formación de compuestos intermedios del tipo hidroxinitratos $\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2$ y oxinitratos de níquel $\text{NiO} \cdot \text{NiONO}_3$ con la pérdida contemporánea de H_2O y NO_x .

Las entalpías, reportadas en la tabla 1, para las tres primeras etapas de descomposición presentan valores entre 226,4 y 290,1 KJ/mol lo que sugiere que en estos casos se liberan moléculas de agua que presentan diferencias entre las distancias de enlace de los átomos⁶. La última etapa, corresponde a la descomposición de oxinitratos, en NO_x y O_2 para formar óxido de níquel estable. Estos resultados son similares a los obtenidos por Malecki⁷ y Zivkovic⁸ quienes reportaron patrones de descomposición para nitratos hidratados de la sal de níquel tratada con el método del amonio modificado, presenta un patrón de descomposición diferente al observado para la sal fresca; ocurren tres etapas, equivalentes a 66,02% de la masa inicial y presenta un residuo de 33,98%. metales de transición.

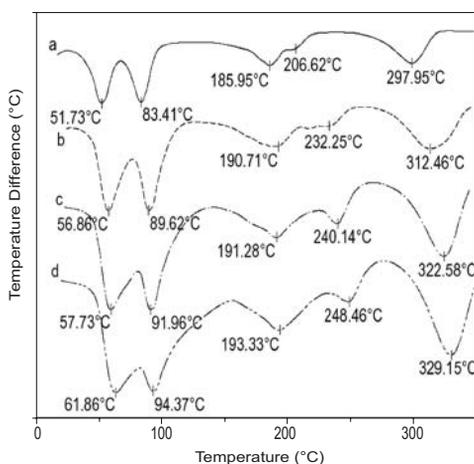
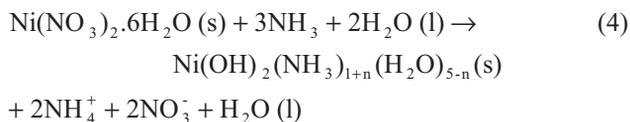
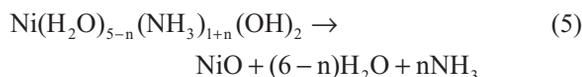


Fig. 2. DTA de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a temperaturas de 5(a), 10(b), 15 (c) y 20°C (d) en atmósfera de aire.

Se propone la siguiente reacción al tratar el nitrato de níquel hexahidratado con el método del amonio modificado:



Y la descomposición térmica viene dada por:



El peso molecular calculado es de 220,4 gr/mol, valor que resulta ser superior al esperado para el nuevo compuesto formado durante la síntesis, lo que sugiere que el pico endotérmico que ocurre a 40,7°C corresponde a humedad en el sólido o parte de la sal que quedó sin reaccionar, equivalente a 6,3% con un $\Delta H = 116,1$ KJ/mol. Las etapas siguientes que ocurren en el rango de 137-292°C, indican que la descomposición de 59,7% del acuoamino-complejo de níquel formado, ocurre en dos etapas. La exotermicidad del último pico observado puede ser debido a las reacciones (sólido \rightarrow sólido + gas) que ocurren simultáneamente con la descomposición del precursor del metal.

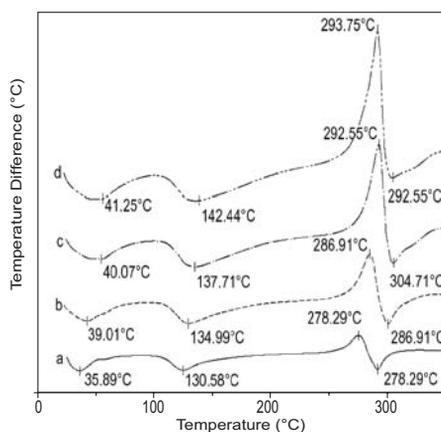


Fig.3. DTA del nitrato de níquel tratado con el método del amonio modificado a diferentes temperaturas de calentamiento: 5(a), 10 (b), 15 (c) y 20°C (d) en atmósfera aire.

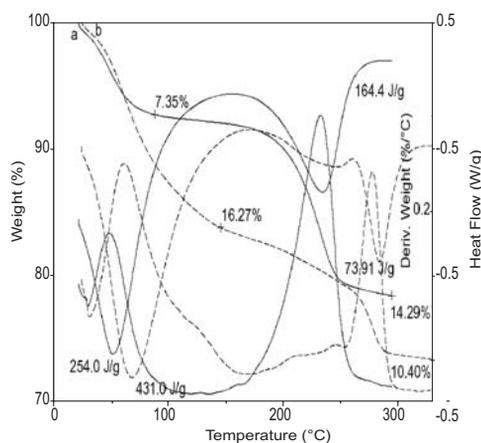
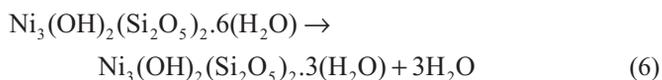


Fig. 4. TGA-DSC del catalizador Ni/Si₂O₃, en ambiente básico (a) y ácido (b), realizados a una velocidad de calentamiento de 15°C/min en atmósfera de aire.

Los resultados del análisis térmico TGA-DTG y DSC y del catalizador de níquel, sintetizados en ambiente básico y ácido, mostrados en la figura 4, y en las figuras 5 y 6 los análisis DTA respectivos; muestran que la descomposición térmica del catalizador básico origina dos etapas que alcanzan 21,7% de pérdida de masa y 78,4% de residuo, con la formación de $\text{Ni/Si}_2\text{O}_5$ a una temperatura más baja que en el caso de la sal tratada ($\Delta T = 59,7^\circ\text{C}$).

El catalizador de níquel sintetizado en ambiente ácido a $\text{pH} = 5,6$ presenta un patrón de descomposición similar al catalizador sintetizado en ambiente básico, pero sus temperaturas de descomposición son mayores y la sumatoria de sus pérdidas equivalen 26,7%.

La formación del filosilicato de níquel producto de la unión de los precursores ocurre de acuerdo a la siguiente reacción:



Y la descomposición viene dada por:

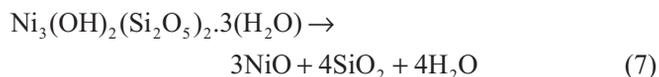


Tabla 1. Parámetros cinéticos obtenidos para los procesos de descomposición de cada uno de los sólidos estudiados.

Compuesto	Nº pérdidas	ΔH (KJ/mol)	S	n	Ea (KJ/mol)	Ln A	κ (s ⁻¹)
Ni/SiO ₂ pH= 12,9	1	292,1	1,12	1,33	48,92	21,00	15,63
	2	243,3	0,36	0,76	90,94	24,41	12,77
Ni/SiO ₂ pH= 5,6	1	431,0	1,6	1,6	33,3	14,0	9,0
	2	73,9	1,1	1,3	111,4	26,9	12,4
Complejo de Ni	1	116,1	1,28	1,42	57,13	24,42	18,51
	2	308,8	2,63	2,04	150,92	48,18	30,16
	3	-538,8 / 212,3	2,87	1,29	190,45	44,07	20,71
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1	290,1	2,30	1,91	125,37	49,23	37,89
	2	226,4	0,88	1,18	127,43	45,72	32,96
	3	278,1	0,81	1,13	235,57	64,93	37,74
	4	80,8	0,35	0,74	56,81	15,61	7,97
	5	691,8	0,63	1,00	115,08	25,93	11,40

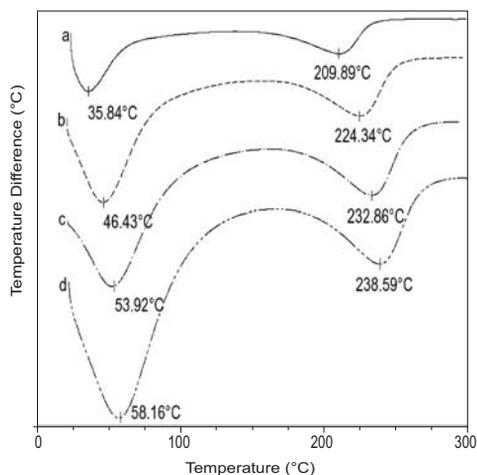


Fig. 5. DTA del catalizador básico (pH=13) NiO/SiO₂ a temperaturas de 5(a), 10 (b), 15 (c) y 20°C (d) en atmósfera aire.

De acuerdo a esta reacción se espera que el porcentaje de pérdida sea de 22,0% valor que es muy cercano al obtenido experimentalmente de 21,7%; ocurre en dos etapas a temperaturas de 54°C y 233°C y se atribuyen a la pérdida de agua y/o amoniaco del acuamino-complejo de níquel que se formó durante la preparación del catalizador, y es similar al patrón encontrado para la sal tratada con el método del amonio modificado, lo que implica la formación de un nuevo compuesto donde el acuamino-complejo de níquel se une a la sílice.

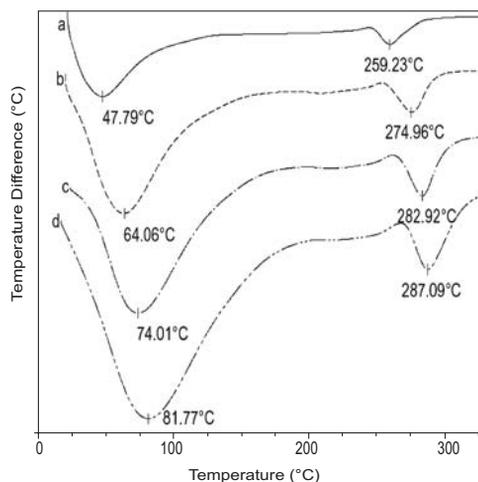


Fig. 6. DTA del catalizador ácido (pH=5,6) NiO/SiO₂ a temperaturas de 5(a), 10 (b), 15 (c) y 20°C (d) en atmósfera aire.

El análisis térmico diferencial (DTA) realizado a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10, 15 y 20°C) al catalizador de níquel y sus precursores fueron usados para determinar el índice de forma (S) y calcular el orden de reacción (n) con la forma de los picos aplicando la ecuación (2). En la figura 7 se muestra la obtención de las E_a mediante el método de Kissinger,^[3] a través de la pendiente de la curva; del catalizador de níquel y sus precursores. Conocida la energía de activación (E_a) y el valor de n , se calculó el factor de frecuencia y la constante de velocidad (k).

La energía de activación para el catalizador sintetizado es de 48,92 KJ/mol; para la primera etapa y está asociado a la pérdida de agua de hidratación y/o amoniaco. La etapa sucesiva tiene una energía de activación 1,85 veces mayor, indicando que el proceso no corresponde a la pérdida de “sustancias adsorbidas” sino a que el compuesto efectivamente se encuentra anclado a la sílice. Se observa que esta etapa no corresponde con la tercera etapa hallada en la descomposición de la sal de níquel tratada; la energía de activación de la etapa referida al catalizador (90,94 KJ/mol) es casi la mitad de la energía de activación de la etapa correspondiente a la sal tratada (190,45 KJ/mol), indicando que el compuesto no es el mismo y que se forma un nuevo compuesto al reaccionar el acuoamino-complejo de níquel con la sílice. En la figura 8 se observa el patrón de difracción de (a) sílice sin tratar, (b) sílice tratada con el método del amonio modificado y (c) Ni/Si₂O₅ pH= 5,6 y (d) Ni/Si₂O₅ pH= 13,0. Se observa para los cuatro patrones un lomo alrededor de $2\theta = 23^\circ$, característico de sustancias amorfas, por lo que se puede decir que el porcentaje de sílice transformada a Si₂O₅⁻² es muy pequeño.

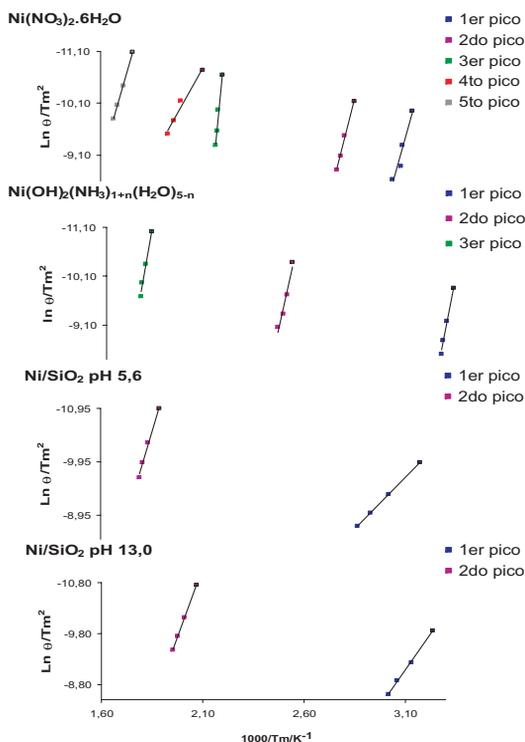


Fig. 7. Curvas para la obtención de las energías de activación mediante el método de Kissinger, a través de la pendiente para el catalizador de níquel y sus precursores.

En los patrones mostrados en las figuras 8c y 8d, se observan dos líneas de difracción poco definidas alrededor de 37° y 63° correspondientes a especies de níquel presentes bajo la forma de Ni^{+2} ; sin embargo estas líneas de difracción no son determinantes en el suministro de información de la composición química y estructural del catalizador, debido a que la sílice está enmascarando al metal. Se estudió el efecto de la temperatura sobre la composición estructural del catalizador por DRX.

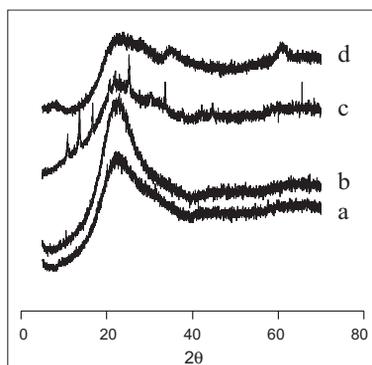


Fig. 8. Difractogramas de (a) Sílice sin tratar, (b) sílice tratada con MAM, (c) Ni/SiO_2 pH= 5,6 y (d) Ni/SiO_2 pH= 13,0.

La figura 9 muestra los patrones de difracción de los catalizadores calcinados por un lapso de 1h a hasta 1100°C , para compararlos luego con los catalizadores frescos.

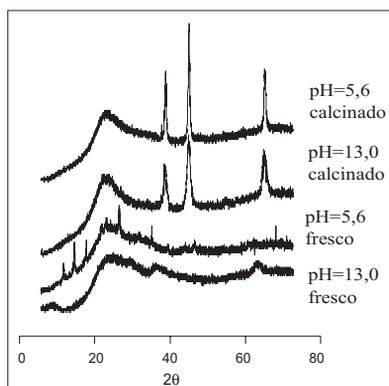


Fig. 9. Difractogramas de (a) Ni/SiO_2 fresco pH= 12,9; (b) Ni/SiO_2 fresco pH= 5,6; (c) Ni/SiO_2 pH= 13,0 calcinado a 1100°C y (d) Ni/SiO_2 pH= 5,6.

Se observa que se definen las líneas de difracción de 37° y 63° , siendo estas más intensas en el catalizador ácido. Estas líneas de difracción sugieren que estamos en presencia de Ni^{+2} ya que reflejan las intensidades y ángulos de difracción que se encuentra en la base de datos del ICDD (Internacional Center Diffraction Data) para este compuesto.

En la figura 10 se muestra la superposición de los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores sintetizados a diferentes valores de pH.

El perfil de reducción del catalizador Ni/SiO₂ sintetizado por el método de impregnación (pH ácido), presenta tres picos de reducción, atribuibles a la reducción de NiO presente en la superficie del soporte y especies NiO dentro del soporte,¹¹ siendo este tipo de interacción metal-soporte débil,¹² sin embargo se percibe que hay cierta heterogeneidad en las fases metálicas que contiene este sólido.

Una situación similar de heterogeneidad ocurre en el sólido sintetizado con el método del amonio modificado (ambiente básico); en su perfil de reducción se puede observar que existen dos fases principales de reducción.

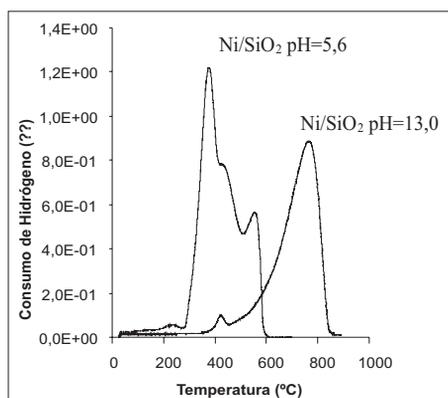
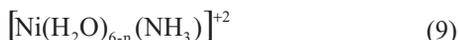


Fig. 10. Superposición de los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores Ni/SiO₂ sintetizado por el método de impregnación (pH=5,6) y por el método del amonio modificado (pH=13,0).

La primera ocurre aproximadamente a 430°C y fue observable en el sólido sintetizado en ambiente ácido, mientras que la segunda es una fase de alta temperatura (780°C) y es asignable a compuestos bidimensionales tipo filossilicato de níquel. Previamente, G.A. Martín et.al.¹⁰ le atribuyeron al amoniaco un doble rol: el primero era el de funcionalizar la sílice usada como soporte de acuerdo a la siguiente reacción:



Y el segundo era el de favorecer la formación de iones complejos de níquel del tipo:



Estos iones metálicos complejos sustituyen los grupos NH₄⁺ localizados sobre la superficie de la sílice y forman filossilicatos de níquel que son estructuras bidimensionales.

La evidencia experimental encontrada en este trabajo concuerda con esa suposición. En este tipo de estructuras el Ion complejo viene atrapado en forma de sandwich entre dos láminas de SiO₂ o Si₂O₅, por lo que en el resto de este trabajo se identificará con Ni⁺² la fase metálica de alta temperatura.

Es evidente que el método de preparación de los catalizadores de níquel produce sólidos de composición químico-estructural diferentes. Además, se evidencia que independientemente del método de preparación, una parte del metal se combina con la sílice para formar compuestos de temperatura intermedia. Efectivamente, en la zona alrededor de 480°C se encuentra el óxido de níquel dentro del soporte para ambos sólidos. El sólido sintetizado a pH básico, presenta un hombro bastante amplio entre 500 y 800°C, atribuible a la presencia de iones Ni^{+2} unos asociados a silicatos (600°C) y otros a filosilicatos (700°C)¹³

CONCLUSIONES

Los métodos del amonio y de impregnación se usaron para preparar catalizadores de níquel soportados sobre sílice. Las pruebas de caracterización indican que la composición química estructural de estos sólidos es diferente. La fase metálica predominante en el catalizador de impregnación es de baja temperatura y representa el NiO, mientras que el catalizador preparado por el método del amonio presenta una fase de metálica de alta temperatura asignable a un filosilicato de níquel.

Las técnicas de análisis térmico TGA-DTG, DSC y DTA fueron usadas satisfactoriamente tanto para la caracterización de los catalizadores de níquel y de sus precursores como para la determinación de los parámetros cinéticos que rigen la descomposición térmica de estos compuestos, usando el método de análisis diferencial conocido como Kissinger. Los resultados obtenidos por las diferentes técnicas usadas indican que la descomposición térmica de los sólidos estudiados ocurre en diferentes etapas hasta obtener como producto final óxidos de níquel (II) estables; en el caso del catalizador básico sintetizado este óxido queda soportado sobre la sílice (SiO_2). Durante la síntesis del catalizador se forma un acuoamino-complejo de níquel cuyo valor de entalpía supera al esperado, lo que sugiere que se une fuertemente a la sílice para formar el filosilicato de níquel. La temperatura de la última etapa de descomposición del catalizador no corresponde con ninguna de las observadas para sus precursores indicando que efectivamente se está formando un nuevo compuesto.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Barbier, A. Hanif, J. Dalmon, G. Martin. *Applied Catalysis A: General* 168 (1998) 333 – 343.
2. Glastone, S., Texto de fisicoquímica, segunda edición, Van Nostrand; New Cork, 1946.
3. H. E. Kissinger. *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702 -1706.
4. E. Mikuli, A. Migdal-Mikuli, R. Chyzy, B. Grand, R. Dziembaj. *Thermochimica Acta*. Vol. 370 (2001) 65-71.
5. M. A. A. Elmasry, A. Gaber and E. M. H. Khater. *Journal of Thermal Analysis*. Vol. 52 (1998) 489-495.
6. F. Bigoli, A. Braibanti, A. Tiripicchio and M. Tiripicchio Camellini. *Acta Cryst.* (1971). B-27 1427.
7. A. Malecki, R. Gajerski, S. Labus, B. Prochowska-Klisch and K. T. Wojciechowski. *J. of Thermal Analysis*, 60 (2000) 20.
8. Z.D. Zivkovic, D.T. Zivkovic and D.B. Grujicic. *J. of Thermal Analysis*, 53 (1998) 617
9. A. Loaiza-Gil, J. Arenas, M. Villarroel, F. Imbert, H. del Castillo, B. Fontal. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 228 (2005) 339 – 344.
10. G. A. Martin, B. Imelik, M. Pettre. *J Chim Phys* 66 (1969) 1682.
11. Jianzhong Li, Gongxuan Lu. *Applied Catalysis A. General* A 273 (2004) 163 – 170.
12. R. Hyun, D Wen, J. Ki, L. Zhong, P. Sang, O. Young. *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol. 23 No. 5 (2002) 669 – 673.
- 13.- K Hadjiivanov, M Myhaylov, D. Klissurski, P. Stefanov, N. Abadjieva, E. Vassileva, L. Mintchev. *Journal of Catalysis* 185 (1999) 314 – 323.