



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Químicas-Programa de Magister en Ciencias con Mención
en Química

**Efecto del método de preparación y contenido de Ni en
catalizadores de hidrogenación de ésteres alfa
insaturados**

Tesis para optar al grado de Magister en Ciencias con mención en
Química

Vicente Nicolás Rodríguez Arias

Profesora Guía: Dra. Gina Pecchi S.
Departamento de Físicoquímica
Universidad de Concepción

CONCEPCIÓN, CHILE
2016



DIRECCIÓN DE
POSTGRADO

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Programa de Magíster en Ciencias Mención Química

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

Alumno: Vicente Rodríguez Arias.

Tesis: Efecto del método de preparación y contenido de Ni en catalizadores de hidrogenación de ésteres alfa insaturados.

Fecha: 23 marzo 2016.

CALIFICACIÓN

Concepto:

Puntaje:

COMISIÓN EXAMINADORA:

Prof. Dra. Gina Pecchi S. Profesor Guía
Prof. Doris Ruiz V. Prof co-tutor
Dpto. de Físicoquímica - Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

Prof. Dr. Rafael García L
Dpto. de Físicoquímica - Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

Prof. Dr. Claudio Jiménez A.
Dpto. Química Orgánica- Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción

Prof. Dra. Ximena García C.
Dpto. Ing Química-Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Prof. Dr. Rafael García L.
Director de Programa

Pauta de Evaluación:

Concepto	Puntaje
Sobresaliente	6.7 – 7.0
Aprobado con Distinción	6.1 – 6.6
Aprobado	5.0 – 6.0

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profunda y sinceramente a todas las personas que colaboraron en la realización del presente estudio:

A mis estimados profesores tutores: Dra. Gina Pecchi, Dra. Doris Ruiz y Dr. Cristian Campos por apoyarme en comprender y aplicar los diversos principios teórico-prácticos de la catálisis heterogénea y la investigación en ciencias químicas.

A la comisión evaluadora: Dr. Claudio Jiménez, Dr. Rafael García y Dra. Ximena García por aportar con sus sugerencias en la revisión de los objetivos y resultados de la investigación.

A la beca de la Dirección de Postgrado de la Universidad de Concepción y al proyecto FONDECYT 1130005

A mis estimados compañeros de laboratorio Ruddy, Claudio y Robinson por su alegría, ejemplo e incondicional apoyo en resolver dudas y problemas.

A María José Soto, Marcelo Oportus, Lorenza Ruiz y Sra. Mónica Uribe por su apoyo en el análisis de las muestras a través de las distintas técnicas de caracterización.

A mi hijo Álvaro por dar vida a cada uno de mis días. A Tamara por su infinito apoyo, amor y confianza. A mi familia por todo.

RESUMEN

En esta investigación se estudió el efecto del método de preparación y del contenido de Ni y Ce en la actividad de catalizadores para reacciones de hidrogenación. Para ello, se prepararon dos series de catalizadores a través de métodos diferentes: 1) Reducción de óxidos mixtos de estructura tipo perovskita (ABO_3) sustituidos con Ce y Al (10% y 18% en masa, respectivamente), obtenidos por el método de autocombustión, y 2) Impregnación húmeda de sal precursora de Ni sobre soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificado con CeO_2 (0, 5, 10 y 15% en masa).

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados a través de adsorción de N_2 a 77K, Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS), Difracción de Rayos X (DRX), Reducción Térmica Programada (TPR) y Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). La actividad catalítica se evaluó en la reacción de hidrogenación de estireno y dimetilitaconato (DMI) en un reactor semi-Batch en relación nominal sustrato/metal 125:1 y exceso de H_2 , utilizando como disolvente hexano. Los productos se analizaron por cromatografía de gases (GC).

La caracterización mostró que la sustitución por Ce promueve la destrucción completa de la estructura perovskita a partir de la reducción del Ni^{3+} a menor temperatura y el aumento de la heterogeneidad de la distribución de las especies en la Serie 1. En cambio, el Ce favorece la reducción y dispersión metálica del Ni a partir de NiO al disminuir su interacción con el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el tamaño de las partículas de Ni de forma homogénea en la Serie 2.

El estudio de la actividad en la hidrogenación de estireno mostró que la sustitución con Ce y Al disminuye la actividad catalítica, observándose actividades similares a distintos % de Ni expuesto en la Serie 1. En cambio, se observó el significativo efecto positivo del contenido de Ce sobre la actividad catalítica en la Serie 2.

En la reacción de hidrogenación del DMI la sustitución con Ce disminuye la actividad en la Serie 1, presentando actividades similares a distintos % de Ni expuesto. En la Serie 2, la mayor actividad se obtuvo en el catalizador que no fue modificado con Ce. Un bajo porcentaje de Ce impregnado produce una disminución de la actividad, activando la reacción y aumentando su velocidad sobre el 5% en masa.

ABSTRACT

In this research the effect of the preparation method and the content of Ni and Ce in the activity of catalysts for hydrogenation reactions was studied.

For this purpose, two series of catalysts were prepared by different methods:
1) Reduction of mixed oxides of perovskite structure (ABO_3) substituted with Ce and Al (10% and 18% by mass, respectively), obtained by the method of self-combustion, and
2) wet impregnation precursor Ni on Al_2O_3 support γ -modified CeO_2 (0, 5, 10 and 15% by mass) salt.

The solids obtained were characterized by N_2 adsorption at 77K, Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), X-Ray Diffraction (XRD), Reduction Thermal Programmed (TPR) and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). The catalytic activity was evaluated in the hydrogenation reaction of styrene and dimethyl itaconate (DMI) in a semi-Batch reactor nominal ratio substrate/metal 125:1 and excess H_2 , using as solvent n-hexane. The products were analyzed by gas chromatography (GC).

The characterization showed that substitution by Ce promotes the complete destruction of the perovskite structure from Ni^{3+} reduction at lower temperature and increasing the heterogeneity of the distribution of species in Serie1. Instead, Ce helps reduce metal dispersion and Ni from NiO by decreasing its interaction with the γ - Al_2O_3 support and the size of Ni particles homogeneously in the Series 2.

The study of the activity in the hydrogenation of styrene showed that substitution with Ce and Al decreases the catalytic activity, observed similar activities at different% Ni exposed in Serie1. In contrast, significant positive effect of Ce content on catalytic activity in the Series 2 was observed.

In the hydrogenation reaction of DMI substitution with Ce decreases the activity in Series 1, presenting similar activities to various different% Ni exposed. In Series 2, the highest activity was obtained in the catalyst was not modified with Ce. A low percentage of Ce impregnated it produces a decrease in activity, activating the reaction and increasing its speed over 5 mass%.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. HIPÓTESIS.....	9
1.2. OBJETIVO.....	9
1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	9
2. MÉTODO EXPERIMENTAL.....	10
2.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES.....	10
2.1.1. Reactivos utilizados.....	11
2.1.2. Preparación de sólidos reducidos basados en óxidos mixtos tipo perovskita.....	12
2.1.3. Preparación por impregnación húmeda sobre γ -Al ₂ O ₃ modificado con CeO ₂	14
2.2. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	15
2.3. CARACTERIZACIÓN.....	17
2.3.1. Espectroscopía de Absorción atómica (AAS).....	17
2.3.2. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K.....	17
2.3.3. Difracción de rayos X (DRX).....	19
2.3.4. Reducción térmica programada (TPR).....	20
2.3.5. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).	20
2.3.6. Quimisorción selectiva de gases.....	21
2.3.6.1. Quimisorción de hidrógeno (Q-H ₂).....	21
2.3.6.2. Quimisorción de monóxido de carbono (Q-CO).....	21
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	23
3.1.1. Absorción Atómica AAS.....	23
3.1.2. Difracción de Rayos X (DRX) de Catalizadores Calcinados.....	23
3.1.3. Reducción Térmica Programada (TPR).....	30

3.1.4. Difracción de Rayos X (DRX) de Catalizadores Pasivados.....	34.
3.1.5. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77K.	41
3.1.6. Quimisorción de hidrógeno (Q-H ₂).....	44
3.1.7. Quimisorción de monóxido de carbono (Q-CO).....	47
3.1.8. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) ...	51
3.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA.	54
3.2.1. Cetopantolactona (CPL) y Piruvato de etilo (PE)	54
3.2.2. Hidrogenación de Estireno	55
3.2.3. Hidrogenación de Dimetilitaconato (DMI).	63
4. CONCLUSIONES	70
5. BIBLIOGRAFÍA	73



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reacción de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno.....	7
Figura 2. Reacción de hidrogenación de DMI.....	8
Figura 3. GC-MS Perkin Elmer para análisis de reacciones.....	16
Figura 4. DRX de precursores de la Serie 1 calcinados a 700 °C.....	24
Figura 5. Efecto del contenido de Ce en catalizadores calcinados a 700 °C con 25%Ni.....	25
Figura 6. Efecto del contenido de Ce en catalizadores calcinados a 700 °C con 20%Ni.....	25
Figura 7. Efecto del contenido de Al en catalizadores calcinados a 700 °C con 0%Ce.	25
Figura 8. Efecto del contenido de Al en catalizadores calcinados a 700 °C con 10%Ce.....	25
Figura 9. DRX de catalizadores de la Serie 2 calcinados a 500 °C.	26
Figura 10. Efecto del contenido de Ce en el tamaño de NiO de la Serie 2 calcinados a 500 °C.	29
Figura 11. Efecto del contenido de Ce en el tamaño de CeO ₂ de la Serie 2 calcinados a 500 °C..	29
Figura 12. TPR de catalizadores de Serie 1.	30
Figura 13. Efecto del contenido de Ce en la reducción catalizadores calcinados a 700 °C con 25%Ni.....	31
Figura 14. Efecto del contenido de Ce en la reducción catalizadores calcinados a 700 °C con 20%Ni.....	31
Figura 15. Efecto del contenido de Al en la reducción de catalizadores calcinados a 700 °C con 0%Ce.....	32
Figura 16. Efecto del contenido de Al en la reducción de catalizadores calcinados a 700 °C con 10%Ce.....	32
Figura 17. TPR de catalizadores de la Serie 2.....	33

Figura 18. DRX de catalizadores de la Serie 1 pasivados a 500 °C.....	35
Figura 20. Efecto del contenido de Ce en catalizadores pasivados a 500 °C con 20%Ni.....	36
Figura 21. Efecto del contenido de Al en catalizadores pasivados a 500 °C con 0%Ce.....	36
Figura 22. Efecto del contenido de Al en catalizadores pasivados a 500 °C con 10%Ce.	36
Figura 23. DRX de catalizadores de la Serie 2 reducidos a 500 °C.....	38
Figura 24. Efecto del contenido de Ce en el tamaño de Ni de la Serie 2 de catalizadores reducidos a 500 °C.....	40
Figura 25. Efecto del contenido de Ce en el tamaño de CeO ₂ de la Serie 2 de catalizadores reducidos a 500 °C.....	40
Figura 26. Tamaño de cristal de CeO ₂ en catalizadores de la Serie 2 calcinados y reducidos.....	41
Figura 27. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de la Serie 1.....	42
Figura 28. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de la Serie 2.....	42
Figura 29. Volumen de poro (v _p) para Serie 2 de catalizadores.....	44
Figura 30. Distribución del tamaño de poro para catalizadores de la Serie 2.....	44
Figura 31. Isotermas de Q-H ₂ de la Serie 1 de catalizadores.....	45
Figura 32. Isotermas de Q-H ₂ de la Serie 2 de catalizadores.....	45
Figura 33. Ni expuesto en catalizadores de la Serie 1 por QH ₂	46
Figura 34. Dispersión metálica en catalizadores de la Serie 2 por QH ₂	46
Figura 35. Q-CO en LaNiO ₃	48
Figura 36. Q-CO en La _{0,9} Ce _{0,1} NiO ₃	48
Figura 37. Q-CO en LaAl _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	48
Figura 38. Q-CO en La _{0,9} Ce _{0,1} Al _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	48
Figura 39. Efecto del contenido de Ce en catalizadores pasivados a 500 °C con 25%Ni.....	50

Figura 40. Efecto del contenido de Ce en catalizadores pasivados a 500 °C con 20%Ni.	50
Figura 41. Efecto del contenido de Al en catalizadores pasivados a 500 °C con 0%Ce.	50
Figura 42. Efecto del contenido de Al en catalizadores pasivados a 500 °C con 10%Ce.....	50
Figura 43. HR-TEM con 0%CeO ₂	51
Figura 44. HR-TEM con 5%CeO ₂	51
Figura 45. HR-TEM con 10%CeO ₂	52
Figura 46. HR-TEM con 15%CeO ₂	52
Figura 47. Distribución del tamaño de partícula para Ni/Al ₂ O ₃	53
Figura 48. Distribución del tamaño de partícula para Ni/5%Ce-Al ₂ O ₃	53
Figura 49. Distribución del tamaño de partícula para Ni/10%Ce-Al ₂ O ₃	53
Figura 50. Distribución del tamaño de partícula para Ni/15%Ce-Al ₂ O ₃	53
Figura 51. Hidrogenación de PE y CPL a 300 min., 40 °C, 40 bar en catalizador Ni/Al ₂ O ₃	54
Figura 52. Conversión de estireno para el catalizador modelo 10%Ni/Al ₂ O ₃	56
Figura 53. Determinación de k_{ap} para el catalizador modelo 10%Ni/Al ₂ O ₃	56
Figura 54. Efecto de la temperatura en la constante de velocidad aparente.....	56
Figura 55. Determinación de la energía de activación aparente ($E_{a_{ap}}$).....	56
Figura 56. Conversión de estireno en catalizadores de la Serie 1.....	57
Figura 57. Determinación de k_{ap} para cada catalizador de Serie 1.....	57
Figura 58. Constante de velocidad aparente obtenida para catalizadores de la Serie 1.	58
Figura 59. Conversión de estireno en catalizadores de la Serie 2.....	59
Figura 60. Determinación de k_{ap} para cada catalizador de Serie 2.....	59
Figura 61. Constante de velocidad aparente obtenida para catalizadores de la Serie 2.	60

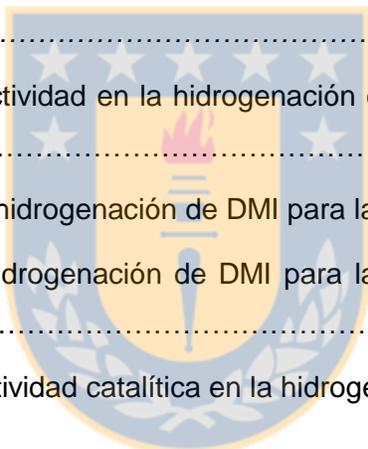
Figura 62. k_{ap} por mol de Ni expuesto en catalizadores de la Serie 1.....	62
Figura 63. k_{ap} por mol de Ni disperso en catalizadores de la Serie 2.....	62
Figura 64. Conversión de DMI en catalizadores de la Serie 1.....	64
Figura 65. Determinación de k_{ap} para cada catalizador de Serie 1.....	64
Figura 66. Constante de velocidad aparente obtenida para catalizadores de la Serie 1.	64
Figura 67. Conversión de DMI en catalizadores de la Serie 2.....	66
Figura 68. Determinación de k_{ap} para cada catalizador de Serie 2.....	66
Figura 69. Constante de velocidad aparente obtenida para catalizadores de la Serie 2.....	66
Figura 70. K_{ap} en DMI por mol de Ni expuesto en catalizadores de la Serie 1.....	68
Figura 71. k_{ap} en DMI por mol de Ni disperso en catalizadores de la Serie 2.....	68



ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Catalizadores de la Serie 1 basados en óxidos mixtos tipo perovskita. Efecto del contenido de Ce y Ni.....	10
Tabla 2. Catalizadores de la Serie 2. Efecto del contenido de Ce en catalizadores al 10% de Ni sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-xCeO}_2$	11
Tabla 3. Reactivos utilizados para la preparación de los catalizadores y soportes.....	12
Tabla 4. Masa de precursores utilizados en la síntesis de 5.0000 g de óxidos mixtos tipo perovskitas.....	13
Tabla 5. Masa de sólidos utilizados en la síntesis de 2.7778 g de catalizadores de Ni impregnados en $\text{xCeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	14
Tabla 6. Reactivos utilizados en la determinación de la actividad catalítica.....	15
Tabla 7. Resultados de absorción atómica para catalizadores de Serie 1 y Serie 2.....	23
Tabla 8. Fases cristalinas en los difractogramas de la Serie 1 calcinados a 700 °C....	24
Tabla 9. Fases cristalinas en los difractogramas de la Serie 2 de catalizadores con 10 % de Ni nominal, calcinados a 500 °C.....	27
Tabla 10. Tamaño de cristal para las fases cristalinas de la Serie 1 calcinadas a 700 °C.....	28
Tabla 11. Tamaño de cristal para fases cristalinas de catalizadores con 10% de Ni nominal, de la Serie 2, calcinados a 500 °C.....	29
Tabla 12. Proceso de reducción de LaNiO_3	31
Tabla 13. Fases cristalinas en los difractogramas de la Serie 1 de catalizadores pasivados a 500 °C.....	35
Tabla 14. Fases cristalinas en los difractogramas de catalizadores de la Serie 2, con 10% de Ni nominal, reducidos a 500 °C.....	38
Tabla 15. Tamaño de cristal Ni° de la Serie 1 de catalizadores pasivados a 500 °C....	39
Tabla 16. Tamaño de cristal de Ni y CeO_2 en catalizadores de la Serie 2, con 10% de Ni nominal, reducidos a 500 °C.....	40
Tabla 17. Superficie B.E.T y volumen de poro de la Serie 1 y 2.....	43

Tabla 18. Cantidad Ni expuesto en los catalizadores Serie 1 por Q-H ₂	45
Tabla 19. Dispersión metálica de Ni en los catalizadores con 10% de Ni nominal de la Serie 2 por Q-H ₂	46
Tabla 20. Capacidad de la monocapa para catalizadores de la Serie 1 por Q-CO.....	49
Tabla 21. Cantidad de Ni expuesto en catalizadores de la Serie 1 por Q-CO.....	49
Tabla 22. Resultados HR-TEM Serie 2 de catalizadores con contenido de 10% de Ni nominal.....	52
Tabla 23. Resultados de actividad catalítica en la hidrogenación de estireno con catalizador 10% de Ni nominal sobre Al ₂ O ₃	55
Tabla 24. Resultados de hidrogenación de estireno para la Serie 1.....	57
Tabla 25. Resultados de hidrogenación de estireno para la Serie 2 de catalizadores con 10% de Ni.....	59
Tabla 26. Resultados de actividad en la hidrogenación de estireno para las Series 1 y 2.....	61
Tabla 27. Resultados de la hidrogenación de DMI para la Serie 1.....	63
Tabla 28. Resultados de hidrogenación de DMI para la Serie 2 de catalizadores con 10% de Ni.....	65
Tabla 29. Resultados de actividad catalítica en la hidrogenación de DMI.....	67





1. INTRODUCCIÓN

En el último siglo la Industria Química ha tenido un enorme desarrollo con el objetivo de satisfacer eficientemente la demanda de diversos productos manufacturados para la sociedad. En este sentido, el desarrollo de catalizadores han sido uno de los avances más significativos, siendo responsables de más del 60% de la elaboración de todos los productos químicos actuales, considerando que cerca de un 90% de los procesos industriales en el mundo utilizan catalizadores en alguna de sus etapas[1,2]. Esto se debe a que aumenta la rapidez y selectividad de las reacciones, incrementando la productividad, evitando formación de productos secundarios y contribuyendo al medioambiente como uno de los principios de la “Química Verde” [3,4]. La ventaja de los catalizadores heterogéneos es su posible separación de los productos de la reacción, a través de procedimientos sencillos siendo reutilizados en diversos procesos químicos industriales [5]. Algunos sistemas estudiados en Catálisis Heterogéneas, son: metales (Pt, Ni, Fe, Cu, Ag en hidrogenaciones y deshidrogenaciones), óxidos y sulfuros metálicos (NiO, ZrO, V₂O₅, CuO, Cr₂O₃ en oxidaciones, reducciones y desulfuración), óxidos metálicos (Al₂O₃, SiO₃ en deshidratación e isomerización), Ag en epoxidación, Pt en reformado, Co en hidroformilación, Ti y Cr en polimerizaciones, entre otros muchos ejemplos [6]. En reacciones de oxidación y de hidrogenación, los catalizadores más utilizados están basados en metales nobles (Ni, Pd, Pt, Rh y Ag, principalmente) los cuales muestran una alta actividad catalítica [7]; sin embargo, presentan inconvenientes relacionados con su volatilidad y tendencia a la desactivación por el envenenamiento de compuestos que contienen azufre (H₂S, MeSH, Et₂SH, COS, SO₂ y SO₃) debido a la interacción o quimisorción sobre algún átomo o grupo de átomos del veneno en el sitio activo del catalizador o fase activa, provocando un decrecimiento de su actividad catalítica [8]. Otro inconveniente frecuentemente mencionado es el elevado costo de los metales nobles, que a pesar de que se compensa con la utilización de pequeños porcentajes de contenido metálico, encarecen el catalizador. Por ello, se han desarrollado numerosas investigaciones que buscan sustituir los catalizadores de metales nobles por sistemas de óxidos metálicos, debido a que éstos resultan ser materiales alternativos más abundantes y económicamente más atractivos para ser utilizados como catalizadores. Los óxidos metálicos mixtos de estructura tipo

perovskita han sido bastante estudiados desde 1970 [9,10] debido a que sus propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas pueden ser modificadas a partir de su composición. Adicionalmente, ellos poseen una alta estabilidad estructural y son utilizados ampliamente como catalizadores en diversos procesos como combustión de COVs [11], oxidación de CO, CH₄ y hollín [12], reformado de metano, oxidación parcial de gas de síntesis y de amoníaco [13], descomposición de diversos compuestos (NO, N₂O, 2-propanol y H₂O₂), reducción de cetonas, SO₂ y NO_x, procesos de electro y fotocátalisis [14,15], e hidrogenación de alquenos [16,17].

Los óxidos metálicos mixtos de estructura tipo perovskita son representados por la fórmula general ABC₃ donde A y B son cationes y C es un anión. El catión A suele ser de mayor tamaño y más electropositivo en comparación al catión B, mientras que el anión es comúnmente el ion O²⁻ o haluros (Cl⁻, Br⁻, F⁻)[18]. El sitio A usualmente es un metal alcalino, alcalino térreo o pertenece al grupo de los lantánidos y el sitio B corresponde a un elemento presente en la primera fila de los metales de transición, generalmente responsable de la actividad catalítica [19,20,21]. Debido a la gran cantidad de metales que pueden posicionarse en los sitios A y B, y a la posible sustitución parcial de estos cationes a una fórmula A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O₃ [22] la versatilidad de combinaciones es una propiedad muy importante de este tipo de materiales [23,24]. Una característica fundamental de las perovskitas es su elevada estabilidad térmica reportada recientemente en LnBO₃ (Ln: Lantánidos) en atmósfera reductora, ya que el tratamiento de reducción puede segregar el sitio metálico B en un alto grado de dispersión en la matriz del óxido Ln₂O₃ [25].

Considerando la importancia de los metales dispersos en Catálisis Heterogénea, la reducción total o parcial de perovskitas bajo condiciones controladas ofrece una metodología prometedora para la preparación de catalizadores altamente activos, ya que su reducción conduce a la formación de nanopartículas metálicas altamente dispersas del metal B que influyen en el tamaño metálico y determinan las propiedades catalíticas de los sólidos reducidos [26].

Los métodos de preparación de perovskitas influyen en su pureza, homogeneidad y características texturales definidas, encontrándose entre ellos, los métodos de: citrato [27], sol-gel de nitratos o *Pechini* [28] y de autocombustión [29]. La diferencia principal entre ellos es la temperatura de calcinación necesaria para estabilizar a la estructura, lo que influye en la superficie específica, y por lo tanto, en la actividad catalítica [30]. El método de autocombustión es bastante utilizado por sus resultados estructurales, texturales y catalíticos, ofreciendo la ventaja de ser exotérmico, rápido, sencillo de realizar en laboratorio, producir sólidos homogéneos y muy finamente cristalinos a bajas temperaturas de calcinación [31]. En este método se utilizan como precursores sales de nitrato de los cationes A y B, y glicina como promotor de combustión en proporción molar $\text{NO}_3^-/\text{NH}_2=1$.

En general, la actividad de los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita, es inferior a los catalizadores de metales nobles soportados, sin embargo, en reacciones redox, se han reportado perovskitas con actividad comparable a catalizadores de Pd soportado, que es el más activo en la combustión de metano. Las perovskitas de LaCoO_3 y LaMnO_3 presentan mayor actividad catalítica en reacciones de combustión de metano [32], tolueno [33] y compuestos clorados [34] que catalizadores de metales nobles soportados. Además se han reportado perovskitas puras e impregnadas (LaNiO_3 y $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) de elevada actividad catalítica en reacciones de oxidación [35]. De esta mayor actividad es en gran medida responsable el catión B, también con influencia del catión A. Algunos de los cationes con mayor potencialidad para un proceso catalítico determinado en el sitio A son La, Pr, Sm y en el sitio B con Fe, Co, Ni, Cr, Mn [36]. La sustitución con Ce se investiga como promotor de la actividad catalítica por su extraordinaria capacidad de almacenar oxígeno (OSC, *oxygen storage capacity*) que depende de la morfología del catalizador, forma, tamaño de los cristales y método de calcinación del material [37], pudiendo mejorarse con la adición de metales de menor estado de oxidación [38]. En óxidos mixtos con estructura tipo perovskitas con $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ se ha reportado un aumento de la actividad por la sustitución parcial del La como catión A por Ce en el cual predominan los estados de oxidación (E.O.) 3+ y 4+. Por otro lado, sus óxidos poseen estructuras similares lo que tiene como consecuencia una incapacidad para tomar o liberar oxígeno al cambiar su estado de oxidación. Esta disminución en el E.O. es compensada con la creación de

vacancias aniónicas de oxígeno [39]. El Ce también promueve la formación de fases segregadas de fácil reducción que forman nanopartículas del catión B altamente dispersas, las cuales modifican la capacidad de almacenar oxígeno del catalizador, su reducibilidad, estructura y grado de dispersión metálica [40]. Algunas reacciones estudiadas utilizando CeO_2 como catalizador o promotor son: reformado seco de metano [41,42], reformado de vapor de glicerol [43,44], producción de H_2 por reformado oxidativo de vapor de etanol [45], conversión de guayacol [46] y combustión de hollín [47]. En ellos se encuentra que el CeO_2 incrementa la actividad, la superficie S_{BET} y el tamaño de partícula de Ni. Además, que inhibe la formación de coque otorgando mayor resistencia a la desactivación, efectos observados a mayor contenido de CeO_2 y relacionados con la formación de una disolución sólida $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$. Bajos contenidos de Ce ($x < 0,3$) no modifican la estabilidad térmica en atmósfera reductora mientras que a mayor porcentaje no se observa la estructura perovskita, lo cual sugiere una alta dispersión de partículas de Ni^0 parcialmente insertadas en una disolución sólida de CeO_2 . En todos los estudios se reporta que la incorporación de Ce reduce la intensidad de las señales de DRX de la fase perovskita, desplaza los peaks de reducción del Ni a menores temperaturas y, promueve la formación de fases segregadas de la estructura como La_2NiO_4 , $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, CeO_2 y NiO , las que se reducen a óxidos de La (La_2O_3 y $\text{La}(\text{OH})_3$), de Ce (Ce_2O_3 , CeNiO_3 y CeOx) y nanopartículas de Ni^0 altamente dispersas.

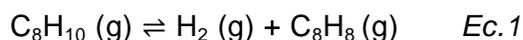
Otro tipo de catalizadores heterogéneos bastante utilizados, son los catalizadores soportados, en los que la fase activa metálica es dispersada en un sólido con características apropiadas para la reacción en estudio. Esto permite una mayor dispersión de la fase activa metálica en un material de elevada superficie específica y estabilidad en sus propiedades fisicoquímicas, específicamente, térmicas. Algunos ejemplos frecuentemente utilizados: Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 y $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. En general, catalizadores de Ni soportados sobre Al_2O_3 han sido estudiados en diversas reacciones, tales como: reformado y descomposición de CH_4 [48,49], hidrogenación de alquinos y alquenos [50], producción de gas de síntesis [51], desgasificación de CO_2 de biomasa [52], pirólisis de lignina bajo CH_4 [53], gasificación de biomasa en vapor [54], reformado de gas natural licuado (LNG) [55], deshidrogenación oxidativa (ODH) de

ciclohexano [56], hidrogenación de p-cloronitrobenceno [57], hidrogenación selectiva de ciclopentadieno [58], benzonitrilo [59], naftaleno [60], de anillos aromáticos [61] y grupos funcionales [62]. La impregnación de Ni sobre CeO_2 o, un soporte de alúmina modificado con Ce, se ha investigado en distintas reacciones, tales como: conversión de etanol a baja temperatura [63], metanación de CO [64,65,66] y gas de síntesis [67], hidrogenación de anhídrido maleico en fase líquida [68], reformado de tolueno [69], glicerol [70] y CH_4 [71], reformado en vapor de etanol [72,73], bioetanol [74] y acetona [75], reformado en fase acuosa (APR) de butanol [76] e hidrogenación selectiva de estireno [77]. La mayoría de estos estudios concluyen que catalizadores de Ni soportados en SiO_2 , ZrO_2 o CeO_2 , comparado con el sistema $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, muestran una mayor S_{BET} y mayor dispersión, lo cual proporciona mayor cantidad de sitios activos. La incorporación de Ce aumenta la conversión y la dispersión metálica del Ni^0 , disminuyendo la superficie S_{BET} y la temperatura de reducción. Este fenómeno se explica por la combinación de CeO_2 y Al_2O_3 que restringe la entrada de especies Ni^0 en el interior, incrementando la cantidad de metal en superficie y promoviendo su dispersión en el soporte. Un menor tamaño de cristal y elevada dispersión metálica aumentan la actividad catalítica, siendo mayor en $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que en $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}/\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{Ni}/\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con 10%Ni en masa de Ni. La actividad mejora a bajo contenido de Ce (5% en masa) explicado en un aumento en la estabilización de las partículas de Ni^0 favorecida por la formación adicional de especies Ni-CeO_2 de fuerte interacción. Además, se reporta que el contacto entre las fases de Ce y Ni inhibe la formación de coque, la sinterización, y produce una menor disminución de la superficie específica del metal en las condiciones de reacción, logrando una gran cantidad de sitios activos disponibles para la reacción en estudio. Esto se explica, también, por el efecto de añadir CeO_2 a Al_2O_3 que debilita la interacción de $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ y restringe la formación de especies menos reducibles, como NiAl_2O_4 a través del fortalecimiento de la interacción NiO-CeO_2 . Finalmente, esto promueve la reducción de las especies de Ni y el aumento de la cantidad de Ni metálico activo que permiten reacciones a temperatura inferiores y evitan la formación de depósitos de carbono sobre catalizadores de tipo $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. A mayores contenido de Ce (20% en masa) los catalizadores muestran bajos rendimientos debido a la tendencia del Ce a interactuar con Al_2O_3 en lugar de Ni, evitando la estabilización de especies de Ni

y la reducción de la superficie disponible para su dispersión sobre el soporte. Otro factor que disminuye la actividad de estos sistemas, es el incremento en la temperatura de calcinación que fortalece la interacción Ni-Al₂O₃ y disminuye la reducibilidad. Este último factor, junto con el tamaño de partícula y la dispersión de Ni, son afectados significativamente por los precursores usados, la carga o contenido, el método de preparación, el pre-tratamiento (secado, calcinación) y las condiciones de reducción (temperatura, rapidez de calentamiento, flujo de H₂ y tiempo de reducción). Un aumento de la carga de Ni (>15% en masa) debilita su interacción con Al₂O₃, mejorando la reducibilidad pero disminuyendo la dispersión de las partículas en superficie, lo cual afecta su actividad catalítica.

Las reacciones de hidrogenación son una de las transformaciones químicas básicas de los compuestos orgánicos y presentan una creciente importancia por sus aplicaciones industriales y de síntesis en alquenos, alquinos, compuestos aromáticos, aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, nitrocompuestos, nitrilos e iminas [78,79]. Algunos sustratos que pueden ser hidrogenados con interés industrial son el estireno y dimetilitaconato.

El estireno (vinil benceno o etenilbenceno, CAS 100-42-5) corresponde a un líquido viscoso y de olor penetrante, considerado como el producto más importante en la industria petroquímica por su extensivo uso como monómero para producir materiales como plásticos, gomas, resinas, elásticos e intermediarios de síntesis orgánica: poliestireno, terpolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, gomas de estireno-butadieno y copolímeros de estireno-acrilonitrilo [80]. El volumen de producción de estireno es mayor a 30 millones de toneladas al año en el mundo [81]. Desde 1940 se produce industrialmente a través del proceso de deshidrogenación de etilbenceno (EBDH) en presencia de calor y vapor, utilizando catalizadores de óxidos de Fe (hematita) y promotores como los óxidos de K, Cr o Ce [82,83]. La reacción se representa en la Ecuación 1.



La hidrogenación selectiva de hidrocarburos insaturados (alquinos, dienos y alquenal-aromáticos) basada en catalizadores heterogéneos es investigada por sus

potenciales aplicaciones en refinamiento y petroquímica hacia la obtención de intermediarios (oleofinas y alquil-aromáticos) de importancia en industria química, farmacéutica, alimentaria y de polímeros [84,85]. En este sentido, la reacción de hidrogenación selectiva de estireno se estudia como modelo de selectividad de catalizadores heterogéneos para dos tipos de enlaces insaturados C=C [86,87], y de actividad debido a la creciente importancia de hidrogenar selectivamente enlaces vinílicos que mantengan el anillo aromático para ser aplicados en química fina e industrial. Por ejemplo, el estireno es utilizado como molécula prueba y compuesto modelo de corrientes BTX (benceno, tolueno y xilenos) y gasolina de pirólisis (PyGas), un subproducto típico de la pirólisis a elevadas temperaturas de nafta y otros hidrocarburos. Se han investigado catalizadores de gran dispersión metálica para ser aplicados en minimizar la concentración de mono-oleofinas y dioleofinas presentes en la industria petroquímica de la gasolina y las corrientes de BTX procedentes del craqueo de fracciones de petróleo [88]. Estos compuestos son altamente reactivos y tienden a polimerizar al interior de tuberías, contaminando los catalizadores. Esta reacción se representa en la Figura 1.

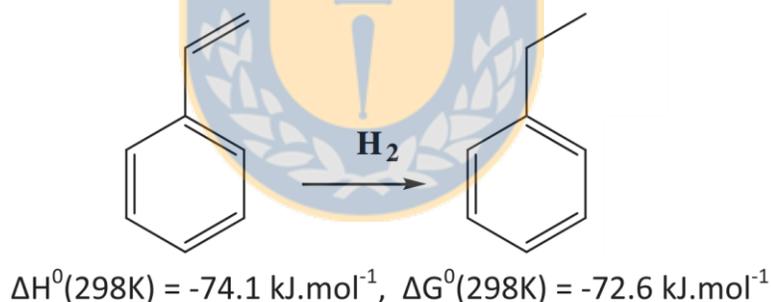


Figura 1: Reacción de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno.

Los sistemas reportados consisten en catalizadores monometálicos (orden de actividad Pd>Pt>Rh>Ru) y bimetálicos (Pt-Ni, Pt-W, Zn-Ni, Mo-Ni) soportados en Al_2O_3 en los cuales se estudia su actividad [89] respecto al efecto de la sal del precursor, la temperatura de reducción y la resistencia al envenenamiento del catalizadores [90,91,92]. De todos los metales empleados el Pd es el que presenta mejor comportamiento, pero su costo motiva a continuar investigando otro tipo de sistemas. Estudios alternativos se han realizado con metales soportados en SiO_2 obteniendo una actividad Pd>Rh>Ru>Pt>Ir>Ni>Co>Cu [93].

El dimetilitaconato (DMI, 2-metilidenbutanodioato de dimetilo, CAS 617-52-7) es un sólido incoloro a temperatura ambiente que presenta bajo punto de fusión (38 °C). Su estructura corresponde a un compuesto carbonílico de tipo diéster α - β -insaturado con un enlace C=C. El DMI es frecuentemente utilizado como molécula modelo para reacciones de hidrogenación para síntesis enantioselectivas de catálisis asimétrica. Es estudiado, además, a través de sistemas catalíticos homogéneos que demuestran ser eficientes y selectivos, pero que presentan problemas de estabilidad e inconvenientes en su separación de los productos de la reacción. Esto dificulta la recuperación del catalizador en su forma activa, disminuyendo la pureza del producto específico y su uso en industria química [94]. Como alternativa, desde hace décadas se investiga la opción de inmovilizar catalizadores homogéneos quirales en distintos soportes, logrando su heterogenización a través de nanopartículas metálicas (NPs) o clústers de bajo diámetro metálico con metales de transición como Pt, Ir, Rh, Cu, Pt, Ru, [95] o Ni para α o β -cetoésteres y α o β -hidroxiésteres inmovilizadas en soportes estables mediante ligandos o atrapamiento [96]. Sin embargo, para obtener enantioselectividad en estos sistemas, y no una mezcla racémica de enantiómeros, es fundamental la participación de modificadores o inductores de quiralidad, como por ejemplo los de tipo alcaloides cincona [97]. Los productos quirales resultantes son altamente específicos y de gran valor agregado, siendo utilizados en Química Fina para el estudio y síntesis de productos farmacéuticos, agroquímicos y fragancias [98]. Así como el sustrato DMI ha sido estudiado con sistemas previamente analizados y se pueden obtener valores de actividad catalítica referenciales, el presente trabajo plantea estudiar la hidrogenación de este sustrato mediante catalizadores heterogéneos de Ni con el objetivo de evaluar su aplicación mediante actividad catalítica y selectividad. La reacción se representa en la Figura 2.

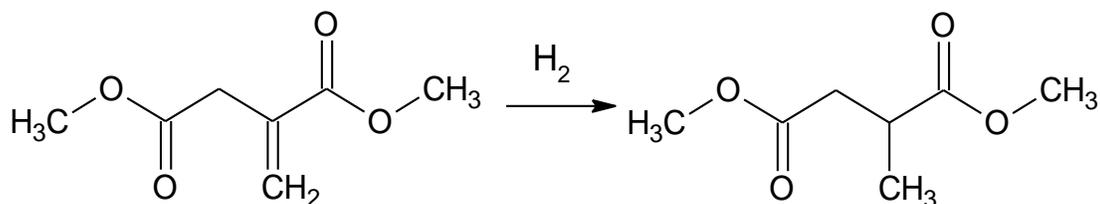


Figura 2: Reacción de hidrogenación de DMI.

1.1. HIPÓTESIS

1.- El tamaño y grado de reducción de las nanopartículas de Ni tendrán una directa relación en la actividad catalítica de catalizadores de Ni en reacciones de hidrogenación, siendo ésta mayor cuanto mayor sean dichos factores.

2.- La interacción de las nanopartículas de Ni con el soporte tendrán una directa relación en la actividad catalítica en reacciones de hidrogenación, siendo ésta mayor cuanto mayor sean este factor.

1.2. OBJETIVOS GENERAL

Preparar nanopartículas de Ni sobre una matriz de óxidos tipo $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, a partir de la reducción de óxidos mixtos con estructura tipo perovskita y de impregnación húmeda de Ni sobre un soporte para ser utilizados en reacciones de hidrogenación.

1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

1.- Estudiar el efecto del contenido de Ni y del Ce en óxidos mixtos con estructura tipo perovskita: puro - LaNiO_3 ; sustituido en el catión A - $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{NiO}_3$; sustituido en el catión B - $\text{LaAl}_{0.18}\text{Ni}_{0.82}\text{O}_3$; sustituido en el catión A y B - $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Al}_{0.18}\text{Ni}_{0.82}\text{O}_3$.

2.- Estudiar la interacción metal-soporte en catalizadores de Ni soportados con contenidos de 10% en masa de Ni en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura modificada con 5, 10 y 15% en masa de CeO_2 .

3.- Determinar las propiedades estructurales, texturales de los catalizadores y la dispersión metálica del Ni en cada uno de los sistemas preparados.

4.- Determinar la actividad de los catalizadores de Ni en la reacciones de hidrogenación.

5.- Relacionar el tamaño de partícula y grado de reducibilidad del Ni con las propiedades catalíticas de los catalizadores.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES.

En el presente estudio se sintetizaron dos series de catalizadores, ambas con el objetivo de generar nanopartículas de Ni.

Serie 1: Catalizadores basados en óxidos mixtos con estructura tipo perovskita representados en la Tabla 1. Posteriormente estos óxidos permitieron obtener nanopartículas de Ni a través de un proceso de reducción.

Tabla 1. Catalizadores de la Serie 1 basados en óxidos mixtos tipo perovskita. Efecto del contenido de Ce y Ni

Perovskita	%Ni nominal	%Ce nominal
LaNiO_3	25	0
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{NiO}_3$	25	10
$\text{LaAl}_{0.18}\text{Ni}_{0.82}\text{O}_3$	20	0
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Al}_{0.18}\text{Ni}_{0.82}\text{O}_3$	20	10

- El contenido de Ni (% en masa) es nominal y puede variar si el proceso de reducción no involucra a todo el Ni presente en la estructura.
- Se utiliza el Al como sustituyente considerándolo un elemento inerte difícil de reducir que permite obtener el porcentaje en masa de Ni requerido para comparar los catalizadores.

Serie 2: Catalizadores de Ni soportados por un proceso de impregnación húmeda sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificado con distinto contenido de CeO_2 , representados en la Tabla 2.

Tabla 2: Catalizadores de la Serie 2. Efecto del contenido de Ce en catalizadores al 10% de Ni sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-xCeO}_2$.

Catalizador	%Ce nominal
10%Ni/ Al_2O_3	0
10%Ni/5% $\text{CeO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	5
10%Ni/10% $\text{CeO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	10
10% Ni/20% $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	15

- Se utilizó una cantidad menor de Ni, ya que al agregarlo por impregnación se acepta que es prácticamente el mismo que el nominal, a diferencia de los sólidos de la Serie 1, lo cual permitirá compararlos.

2.1.1 Reactivos utilizados

La Tabla 3 muestra las características y propiedades de los principales compuestos utilizados para la síntesis de catalizadores y soportes.

Tabla 3: Reactivos utilizados para la preparación de los catalizadores y soportes.

	Compuesto	Fórmula química o Abreviación	Proveedor, Pureza	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
Precursores	Nitrato de Lantano hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6(\text{H}_2\text{O})$	Merck, 99%	-	-
	Nitrato de Cerio hexahidratado	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6(\text{H}_2\text{O})$	Merck, 99%	-	-
	Nitrato de Aluminio nonahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9(\text{H}_2\text{O})$	Merck, 99%	-	-
	Nitrato de Níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6(\text{H}_2\text{O})$	Merck, 99%	-	-
Soporte	Glicina	Gly	Aldrich, 99%	-	-
	Alúmina	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		312	0,44

2.1.2 Preparación de sólidos reducidos basados en óxidos mixtos tipo perovskita

En la Tabla 4 se muestran las cantidades, en masa, de los reactivos utilizados en la síntesis de sólidos para la Serie 1 de catalizadores de fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_3$.

Tabla 4: Masa de precursores utilizados en la síntesis de 5.0000 g de óxidos mixtos tipo perovskitas.

Perovskita	Masa de precursores (g)				
	La(NO ₃) ₃ ×6H ₂ O	Ce(NO ₃) ₃ ×6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ ×9H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ×6H ₂ O	Gly
LaNiO ₃	8,8151	0,0000	0,0000	5,9201	7,6407
La _{0,9} Ce _{0,1} NiO ₃	7,9296	0,8835	0,0000	5,9172	7,6370
LaAl _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	9,0249	0,0000	1,4073	4,9700	8,1042
La _{0,9} Ce _{0,1} Al _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	8,1183	0,9046	1,4066	4,9675	8,1001

Cada uno de los óxidos mixtos fue preparado por el método de autocombustión (AC), en el cual se utilizaron precursores solubles (nitratos) y combustible (glicina), en agua desionizada como disolvente. Se prepararon las disoluciones de los correspondientes nitratos en cantidades estequiométricas, agitando y disolviéndolos completamente. Simultáneamente, se disolvió una determinada cantidad de glicina con el fin de obtener una relación NO₃⁻/NH₂=1. Luego, se mezclaron ambas disoluciones y calentaron en una placa calefactora a temperatura de 100 °C, evaporando el disolvente y concentrando la muestra hasta la obtención de un gel. Formado el gel, se aumentó la temperatura de la placa calefactora sobre 250 °C con el fin de dar inicio a ignición de la glicina y producir la reacción exotérmica de autocombustión del gel. El polvo precursor obtenido se calcinó en una mufla en aire hasta 700 °C a una rapidez de calentamiento de 1 °C min⁻¹ por 5 h, logrando óxidos mixtos de estructura tipo perovskita.

Los sólidos en polvo tipo perovskita fueron sometidos a un proceso de reducción controlada, denominado proceso de pasivación, para producir las nanopartículas de Ni, antes de ser usados como catalizadores. El proceso de pasivación, una reducción *ex situ*, previo a la reacción, evita la re-oxidación de las muestras a través de una capa protectora. Para ello, se calentó la perovskita en reactor de vidrio bajo un flujo de H₂(g) de 30 mL min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 500 °C, manteniendo esta condición por 2 h. Luego, se enfrió hasta temperatura ambiente en igual flujo de N₂(g), momento en el cual se introdujo el reactor en una mezcla de N₂(l)/alcohol isopropílico a -170 °C hasta lograr equilibrio térmico. Posteriormente, se estabiliza el sistema a -170 °C en

flujo de una mezcla 5%O₂(g)/N₂(l) y se retira el baño frío para alcanzar temperatura ambiente.

2.1.3 Preparación por impregnación húmeda sobre γ -Al₂O₃ modificado con CeO₂.

La Tabla 5 muestra los sólidos y la relación en masa de precursores utilizados en la síntesis de la Serie 2 de catalizadores de fórmula general Ni/xCeO₂-Al₂O₃.

Tabla 5: Masa de sólidos utilizados en la síntesis de 2.7778 g de catalizadores de Ni impregnados en xCeO₂-Al₂O₃.

Catalizador	Masa de sólidos (g)		
	Ni(NO ₃) ₂ ×6H ₂ O	Ce(NO ₃) ₃ ×6H ₂ O	γ -Al ₂ O ₃
10%Ni/Al ₂ O ₃	1,2383	0,0000	2,5000
10%Ni/5%CeO ₂ Al ₂ O ₃	1,2383	0,3874	2,3750
10%Ni/10%CeO ₂ Al ₂ O ₃	1,2383	0,7748	2,2500
10% Ni/20%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	1,2383	1,1622	2,1250

Cada uno de los catalizadores mostrados en la tabla 5 fue preparado por el método de impregnación húmeda (IH) o método exceso de disolvente utilizando Ce(NO₃)₃×6H₂O como precursor. Inicialmente, distintas cantidades de CeO₂ fueron impregnadas sobre el soporte de γ -Al₂O₃, obteniendo 5, 10 y 15% en masa, lo cual se realizó en un rotavapor durante 2 h. Luego, las muestras se secaron en estufa a 100 °C durante 12 h, siendo impregnadas, posteriormente, con níquel en rotavapor por 2 h con el objetivo de obtener un 10% en masa de Ni para cada uno de ellos. Las muestras fueron calcinadas a 500 °C por 4 h a 10 °C min⁻¹. La activación de los precursores calcinados se realizó por reducción “*ex situ*”, previo a la reacción, para lo cual se calentó cada muestra en un reactor de vidrio con un flujo de H₂(g) de 30 mL min⁻¹ desde temperatura

ambiente hasta 500 °C, manteniendo esta condición por 2 h, a una rapidez de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

2.2. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

La actividad catalítica de los catalizadores se evaluó en la reacción de hidrogenación de los sustratos estireno y dimetilitaconato. La Tabla 6 muestra los reactivos utilizados en el estudio catalítico de los sólidos preparados.

Tabla 6: Reactivos utilizados en la determinación de la actividad catalítica.

Reactivo	Notación abreviada	Proveedor
Estireno, Fenil etileno		Sigma-Aldrich
Dimetilitaconato	DMI	Sigma-Aldrich
Hexano		Merck

La reacción de hidrogenación de estireno se realizó en un reactor semi-Batch, de acero inoxidable y recubierto con un vaso interior de vidrio conectado a un controlador de temperatura. Las condiciones de reacción se mantuvieron constantes, esto es, a una temperatura de 30 °C, presión de 4 MPa de H₂(g) y agitación magnética constante de 600 rpm. Se utilizó 50 mg de catalizador en relación nominal sustrato/metal 125:1, agregando 1220 µL de estireno o 1,6764 g de dimetilitaconato en 50 mL de hexano como disolvente para obtener una concentración 0,4 molL⁻¹. Los sólidos fueron previamente reducidos mediante activación *in situ*, evitando así tiempos de inducción.

El procedimiento experimental consistió en agregar la masa de catalizador con 50 mL de hexano bajo agitación magnética, a temperatura de 30 °C e hidrogenando previamente durante 30 min a presión de 4 MPa. Se agregó luego el sustrato, manteniendo temperatura y presión constantes durante el curso de la reacción. La

evolución de la reacción se siguió en función del tiempo tomando muestras a distintos intervalos de tiempo durante 4 h.

Cada muestra se analizó cuantitativamente por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer, modelo Clarus SQ 8 GC-MS, presentado en la Figura 3, utilizando He como gas portador y a condiciones de 120 °C por 12 minutos.

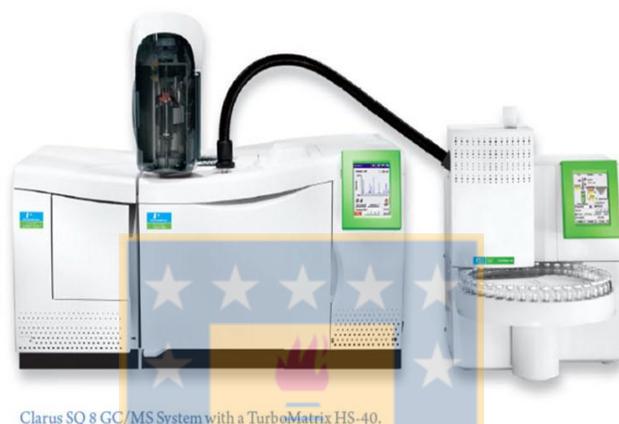


Figura 3. GC-MS Perkin Elmer para análisis de reacciones

La actividad catalítica se expresó en porcentaje de conversión, midiendo la desaparición del sustrato (S) según muestra la Ecuación 2.

$$\% \text{ Conversión} = \frac{[S]_0 - [S]_t}{[S]_0} \times 100 \quad \text{Ec. 2}$$

Sin embargo, la forma correcta de comparar actividad catalítica es calculando el número de turnover, frecuencia de repetición, actividad intrínseca o actividad por sitio (TOF) obtenida a partir de la Ecuación 3.

$$\text{TOF} = \frac{\text{mol productos}}{\text{mol catalizador} \times \text{tiempo}} \quad \text{Ec. 3}$$

Suponiendo una cinética de primer orden, las pseudo-constantes de velocidad se calcularon a partir de la pendiente de la gráfica $-\text{Log}[S]_t$ versus tiempo y luego

normalizadas por la masa de catalizador, concentración y volumen utilizado en la reacción.

2.3. CARACTERIZACIÓN

2.3.1 Espectroscopía de Absorción atómica (AAS)

A través de la técnica de absorción atómica se determinó el contenido de Ni y Al de los materiales sintetizados en un espectrómetro *Perkin Elmer modelo 3100* con lámpara de cátodo hueco y gases aire-acetileno. Esta técnica de caracterización permite determinar la composición *bulk*, es decir, la composición en el seno del sólido. Esta técnica consiste en disociar las combinaciones químicas posibles calentando la muestra en disolución acuosa sobre los 2000 °C, logrando nebulizar los átomos libres presentes. Luego, estos átomos atraviesan una fuente de excitación de electrones utilizando una longitud de onda específica que sea absorbida por los átomos de los distintos elementos a analizar. Esta energía corresponde a la energía necesaria para lograr la transición de electrones a un nivel de energía superior.

2.3.2. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K

La determinación del área superficial y distribución de porosidad se realizaron por adsorción-desorción de N₂ a -196 °C. Se utilizó un equipo *Micromeritics TriStar II 3020*. El equipo cuenta con dos tubos de adsorción de igual volumen conectados cada uno a un sensor de presión. En uno de los tubos se ubica la muestra a analizar, permaneciendo vacío el otro tubo. Antes de efectuar la medida de adsorción la muestra se desgasifica para limpiar su superficie haciendo fluir una corriente de nitrógeno como gas de purga sobre la muestra calentada a 250 °C durante 1 h. Posteriormente, ambos tubos se llenan con N₂(g) a temperatura y presión ambiente y se enfrían a temperatura del N₂(l) de -196 °C. La adsorción del nitrógeno sobre la muestra provoca una diferencia de presión entre el tubo de referencia y el de la muestra, la cual es medida por el equipo que automáticamente compensa la diferencia de presión ingresando nitrógeno gaseoso al tubo de muestra y esperando 7 s para detectar la diferencia de presión, la cual es corregida hasta que las presiones de los tubos de muestra y de

referencia sean iguales. Los datos obtenidos del equipo son los cambios de presión en el tubo de muestra y el volumen adsorbido los que se emplean para evaluar la superficie de la muestra por la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (1938) que se muestra en la Ecuación 4.

$$\frac{P/P^0}{X(1-P/P^0)} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} \frac{P}{P^0} \quad \text{Ec. 4}$$

donde:

P^0 = presión de saturación del nitrógeno líquido a -196°C que corresponde a 760 mmHg.

P = presión experimental de equilibrio del gas adsorbido en mmHg.

X = cantidad experimental de N_2 adsorbido para una masa de catalizador (molec $\text{N}_2 \text{ g}^{-1}$).

X_m = capacidad de la monocapa (molec $\text{N}_2 \text{ g}^{-1}$).

Conocida la capacidad de la monocapa X_m , entendida como el número de moléculas requeridas para cubrir una masa unitaria con una monocapa de adsorbato, si se conoce el área cubierta por una molécula, se puede calcular S_{BET} con la Ecuación 5:

$$S_g = X_m \times N_0 \times \sigma_{\text{N}_2} \times 10^{-20} \quad \text{Ec. 5}$$

donde:

σ_{N_2} = sección transversal de la molécula de nitrógeno (\AA^2).

10^{-20} = factor de conversión de unidades ($\text{m}^2 \text{\AA}^{-2}$).

2.3.3. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas y el tamaño de cristal se realizó en un difractómetro de rayos X Bruker, modelo D4 Endeavor por el método de polvo. Las condiciones fueron un barrido normal a temperatura ambiente, con rango de θ 20-80° a una velocidad de 0,02° por 0,3 s utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1,512 \text{ \AA}$) y operado a 40 kV y 20 mA.

Este método promueve la formación de todos los planos de simetría que se exponen a los rayos X, aumentando la intensidad de cada señal y mejorando el parámetro señal/ruido. Las fases cristalinas presentes se identificaron por comparación de las distancias interplanares, d y la intensidad relativas de las líneas de difracción I/I° utilizando la base de datos JCPDS. Es importante mencionar la limitación de esta técnica en la detección de partículas pequeñas y/o amorfas, siendo su límite de detección restringido al intervalo de 3-50 nm. Para tamaños de cristal muy grande la banda queda reducida a una línea y si por el contrario el cristal es pequeño, la banda es ancha y puede ser confundida con la señal de fondo.

A partir de los difractogramas obtenidos, es posible determinar el tamaño de cristal utilizando la ecuación de Scherrer [99] y la relación de Warrens aplicada a la señal más cristalina y nítida que aparece al ángulo 2θ de la ecuación de Bragg, aplicando las Ecuaciones 6 y 7.

$$d_v = \frac{Ks\lambda}{\beta_{1/2} \cos \Theta} \quad \text{Ec. 6}$$

$$\beta_{1/2} = B_{1/2}^2 - b_{1/2}^2 = B_{1/2}^2 - 0.118^2 \quad \text{Ec. 7}$$

donde:

θ = ángulo de Bragg

$\lambda \approx 1.54$ = longitud de onda de la radiación

$Ks \approx 1.0$ = constante de Scherrer

$\beta_{1/2}$ = ancho a media altura del perfil de difracción puro

$B_{1/2}$ = ancho a media altura del patrón de difracción experimental

$b_{1/2}$ = extensión del ancho instrumental.

2.3.4. Reducción térmica programada (TPR)

La determinación de la estabilidad térmica y reducibilidad fue realizado por reducción térmica programada (TPR). El equipo utilizado fue un *Micromeritics TPD/TPR 2900* y el procedimiento consiste en aumentar la temperatura en forma gradual mientras el sólido es reducido con un gas reductor. Se agregan 100mg de muestra al reactor que se somete a desgasificación aumentando la temperatura en $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 min bajo atmósfera de Ar(g). Una vez enfriado el reactor hasta temperatura ambiente, se somete a un aumento de temperatura programada hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, mientras se hace pasar un flujo 50 mL min^{-1} de una mezcla 5% H_2/Ar . El equipo cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD) cuyo filamento posee una corriente de 50 mA, en el cual pasa una mezcla de H_2/Ar antes y después de circular por el reactor. La línea base del equipo indica que toda la mezcla H_2/Ar que entra al reactor sale de él, pero cuando comienza la reducción, la cantidad de hidrógeno disminuye a un mínimo, para después volver a la línea base produciendo los picos de reducción. Una mezcla de alcohol isopropílico en $\text{N}_2(\text{l})$ retiene el agua formada durante la reducción. Una vez alcanzada la temperatura final de reducción, la muestra es enfriada hasta temperatura ambiente y oxidada para un segundo ciclo de reducción con el mismo procedimiento anterior (TPR₂).

2.3.5. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Con el objetivo de analizar el tamaño de las partículas se realizó un análisis en HR-TEM a través de micrografías obtenidas en un equipo Jeol Modelo JEM-1200. Las muestras se dispersaron en redes de carbono después de sonificar las muestras en H_2O - etanol (50:50) por 0.5 h. El análisis incluyó el conteo de un número superior a 200 partículas metálicas individuales para cada catalizador, considerando que el límite de tamaño para la detección de las partículas de Ni en las muestras fue ca. 1 nm. El diámetro medio ponderado en superficie de las partículas Ni (d_p) se obtuvo ajustando los datos a una distribución de Gauss a través de un software estadístico (Origin).

2.3.6. Quimisorción selectiva de gases

Debido a la dificultad de determinar la dispersión metálica del Ni en catalizadores que contienen Ce, que también puede quimisorber hidrógeno, se realizaron isotermas de quimisorción de H₂ y de CO de acuerdo al siguiente procedimiento.

2.3.6.1 Quimisorción de hidrógeno (Q-H₂)

Para determinar dispersión metálica del Ni en catalizadores que contienen Ce, se realiza un procedimiento, recientemente reportado por Osorio-Vargas et al. [100]. Las isotermas se realizaron con 100 mg de catalizador en un equipo *Micromeritics ASAP 2010*. Previo al proceso de quimisorción, se realizó un pretratamiento de vacío por 3 h a 300 °C y luego reducción *in situ* a 700 °C por 1,5 h. Posteriormente se hizo vacío a 350 °C por 1h con el objetivo de remover la cantidad de H₂ adsorbido por la muestra, se enfría hasta temperatura ambiente y se realiza la quimisorción de H₂. Considerando una estequiometría (F) de adsorción Ni/H=1 [48,49,101] se determina la capacidad de monocapa V_m (cm³ g⁻¹) en cada caso por extrapolación a presión cero y, con ello, la cantidad atómica de Ni reducido en superficie, según la Ecuación 8:

$$\text{Áts. Ni} = \frac{V_m \times F \times N_A}{22,4 \times 10^3} \quad \text{Ec. 8}$$

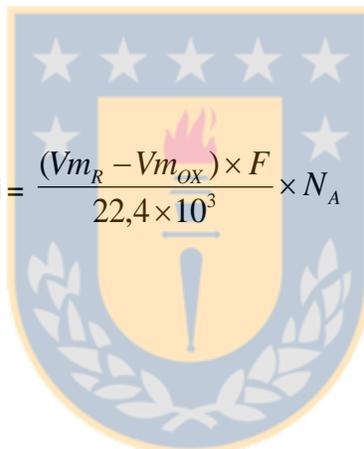
2.3.6.2. Quimisorción de monóxido de carbono (Q-CO)

Con el objetivo de encontrar otra forma de cuantificar la cantidad de átomos de Ni metálicos presente en los catalizadores sintetizados a partir de los precursores tipo perovskitas, se realizó la quimisorción de CO para los catalizadores reducidos y oxidados *in situ*. Se postula que la quimisorción de CO en la fase oxidada será mediante el Ce presente y en la fase reducida el Ni, como el Ce (Ni+Ce). La diferencia indicará una estimación de los átomos de Ni expuestos.

La quimisorción se realiza sobre 100 mg de catalizador en un equipo *Micromeritics ASAP 2010* sobre una muestra reducida y una muestra oxidada *in situ*. El procedimiento de limpieza de ambas isotermas consistió en introducir la muestra en un

tubo de cuarzo en forma de U y reducirla en $\text{H}_2(\text{g})$ a una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Posteriormente se hace vacío a la misma temperatura y se enfría hasta temperatura ambiente antes de comenzar la quimisorción de CO en el rango de presiones de equilibrio entre 30 y 200 torr sobre la muestra reducida. La quimisorción de CO sobre la muestra oxidada *in situ* se realiza a través del mismo proceso de limpieza anterior y seguido de la oxidación *in situ* en flujo de $\text{O}_2(\text{g})$ puro a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. El consumo de CO fue monitoreado usando un detector de conductividad térmica (TCD). La capacidad de monocapa V_m ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) se determina por extrapolación a presión cero, y la cantidad de átomos de Ni expuestos se calcula a partir de la diferencia entre la especie reducida a $500\text{ }^\circ\text{C}$ V_{m_R} y, reducida y oxidada *in situ* a $500\text{ }^\circ\text{C}$ $V_{m_{OX}}$, según la Ecuación 9. En la determinación de la cantidad de átomos de Ni presentes el factor (F) de relación estequiométrica considerado fue $\text{Ni}/\text{CO}=1$ [102,103].

$$\text{Át.Ni} = \frac{(V_{m_R} - V_{m_{OX}}) \times F}{22,4 \times 10^3} \times N_A \quad \text{Ec. 9}$$



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1.1. Absorción Atómica AAS

En la Tabla 7 se muestran los resultados de la Espectroscopía de Absorción Atómica para los catalizadores de las Serie 1 y 2. En ella se observa que los porcentajes obtenidos son muy cercanos a la cantidad nominal lo que indica que se perdió muy poca cantidad de metal durante la preparación o síntesis.

Tabla 7: Resultados de absorción atómica para catalizadores de Serie 1 y Serie 2.

% Ni nominal	Catalizador	%Ni	%Al
25	LaNiO ₃	24.0	--
	La _{0,9} Ce _{0,1} NiO ₃	23.0	---
20	LaAl _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	19.0	1.4
	La _{0,9} Ce _{0,1} Al _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	20.0	1.4
10	10%Ni/γ-Al ₂ O ₃	9.0	---
	10%Ni/5%CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	9.0	---
	10%Ni/10%CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	9.0	---
	10%Ni/15%CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	9.0	---

3.1.2. Difracción de Rayos X (DRX) de Catalizadores Calcinados

En la Figura 4 se muestran los DRX de las muestras calcinadas de la Serie 1. Se observa en todos los materiales formación de la estructura tipo perovskita, representado por las líneas de difracción a los valores de 2θ de 23°, 33°, 48° y 59° descritas en bibliografía para LaNiO₃ de celda romboédrica JCPDF 330711

[104,105,106] con la líneas de mayor intensidad a $2\theta=33^\circ$. En algunos de los difractogramas se observan otros picos de difracción identificados como CeO_2 JCPDF340964 ($2\theta= 28^\circ$) y NiO JCPDF780643 ($2\theta= 37^\circ, 43^\circ$ y 63°) [107,108], los que se informan en la Tabla 8.

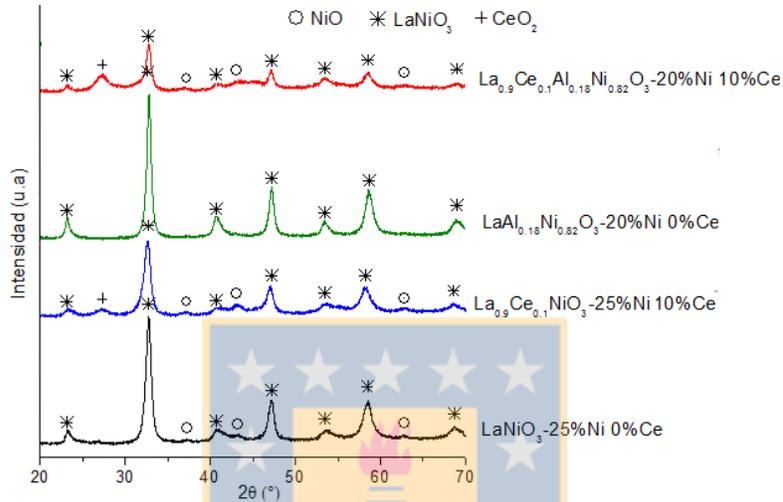


Figura 4: DRX de precursores de la Serie 1 calcinados a 700 °C.

Tabla 8: Fases cristalinas en los difractogramas de la Serie 1 calcinados a 700 °C.

Ni nominal	Ce Nominal	Catalizador	Fases cristalinas
25%	0%	LaNiO_3	$\text{LaNiO}_3, \text{NiO}$
	10%	$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$	$\text{LaNiO}_3, \text{NiO}, \text{CeO}_2$
20%	0%	$\text{LaAl}_{0,18}\text{Ni}_{0,82}\text{O}_3$	LaNiO_3
	10%	$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Al}_{0,18}\text{Ni}_{0,82}\text{O}_3$	$\text{LaNiO}_3, \text{NiO}, \text{CeO}_2$

Como una mejor forma de representar el efecto del contenido de Ni, Ce y Al en estos materiales, se muestra en las Figuras 5, 6, 7 y 8 los difractogramas de los materiales de la Serie 1 calcinados a 700 °C agrupados por contenido nominal de Ni y de Ce.

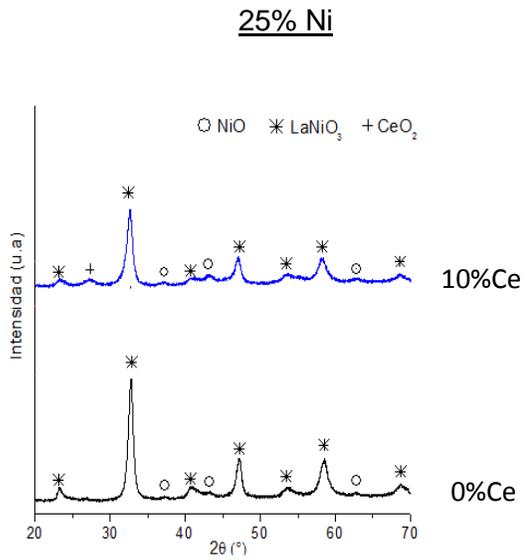


Figura 5: Efecto del contenido de Ce en catalizadores calcinados a 700 °C con 25%Ni.

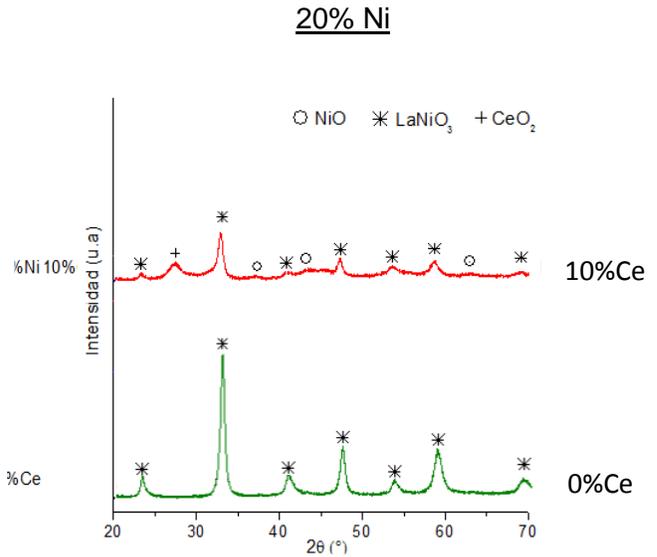


Figura 6: Efecto del contenido de Ce en catalizadores calcinados a 700 °C con 20%Ni.

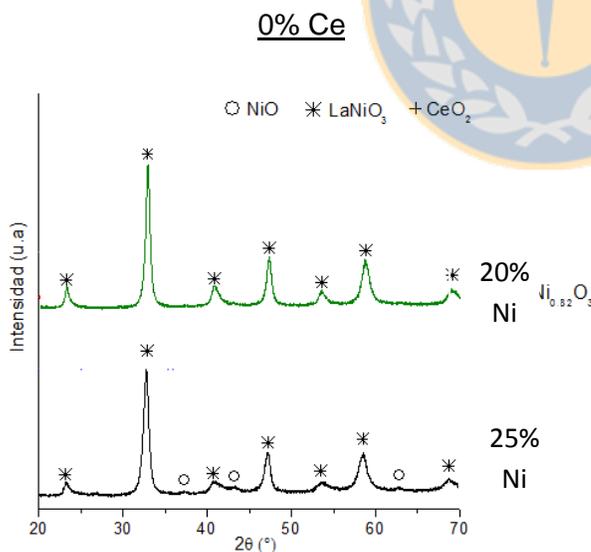


Figura 7: Efecto del contenido de Al en catalizadores calcinados a 700 °C con 0%Ce.

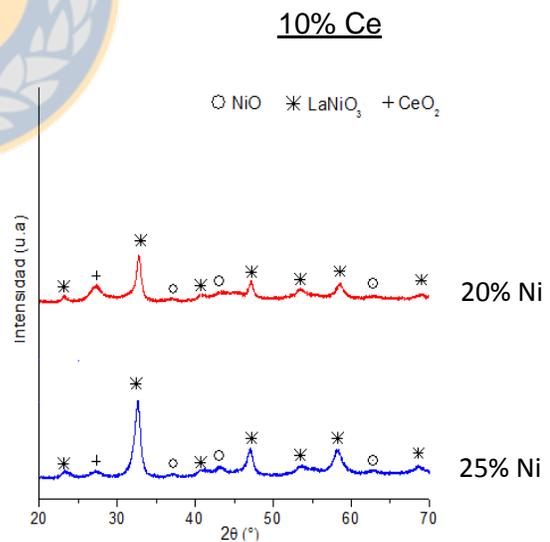


Figura 8: Efecto del contenido de Al en catalizadores calcinados a 700 °C con 10%Ce.

Se observa que el efecto del Ce es disminuir la intensidad de los picos de difracción sin modificar el ángulo de difracción, indicando que la estructura tipo perovskita no presenta una significativa distorsión. Este resultado es el esperable al considerar que los radios iónicos del La^{3+} y Ce^{3+} son bastantes similares; 0.136 y 0.134 nm respectivamente [26]. Por otro lado, la naturaleza de las fases segregadas tampoco muestra efecto con el contenido de Ni, tal como se muestra en la Tabla 8, comprobando que solamente aparece CeO_2 y NiO como fase segregada sin encontrarse fases relacionadas a óxidos simples o mixtos de La o Al, lo cual supone la formación de óxidos o partículas altamente dispersas, soluciones sólidas o fases amorfas [109,110]. En los resultados se observa que el Al estabiliza la formación de la estructura perovskita y evita la formación de fases segregadas, lo cual es afectado cuando el sólido presenta Ce.

El mismo análisis se aplicó a los catalizadores de la Serie 2. En la Figura 9 se muestran los DRX de las muestras calcinadas de la Serie 2.

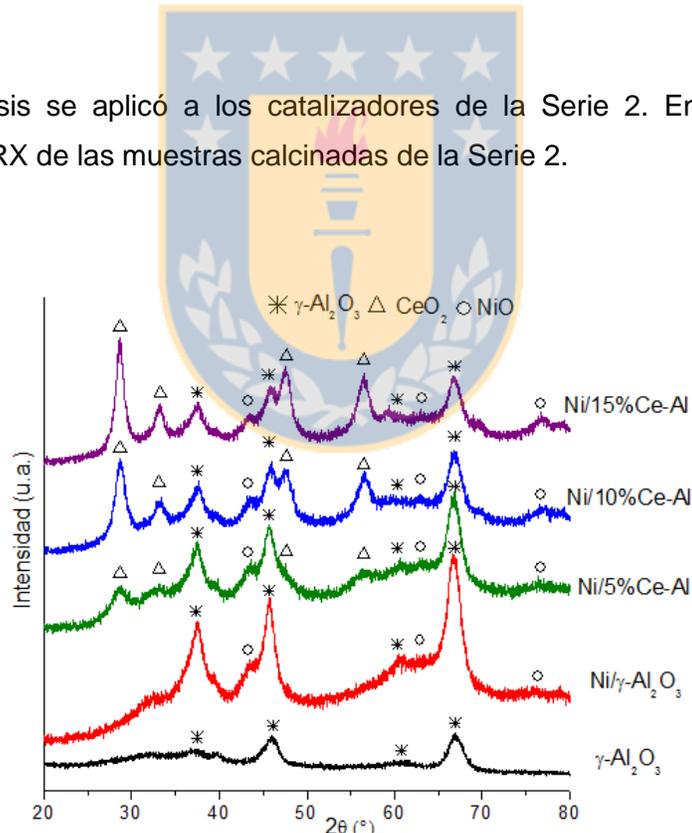


Figura 9: DRX de catalizadores de la Serie 2 calcinados a 500 °C.

Las fases detectadas para los catalizadores calcinados y reducidos de la Serie 2 se presentan en la Tabla 9. En todos se observan las mismas fases cristalinas: Al_2O_3 JCPDF 040877 ($2\theta= 37^\circ, 46^\circ, 62^\circ$ y 67°), CeO_2 JCPDF340964 ($2\theta= 28^\circ$) y NiO JCPDF780643 ($2\theta= 37^\circ, 43^\circ$ y 63°), sin modificación en el ángulo 2θ de difracción. Además se observa un aumento de la intensidad de la fase de CeO_2 según se incrementa el porcentaje en masa de Ce impregnado que disminuye la intensidad de las señales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [111,112].

Tabla 9: Fases cristalinas en los difractogramas de la Serie 2 de catalizadores con 10 % de Ni nominal, calcinados a 500°C .

Catalizador	Fases cristalinas
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{NiO}, \text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Ni}/5\%\text{CeO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2, \text{NiO}, \text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Ni}/10\%\text{CeO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2, \text{NiO}, \text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Ni}/15\%\text{CeO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2, \text{NiO}, \text{Al}_2\text{O}_3$

Con la información obtenida en los difractogramas, se determinó el tamaño de cristal (nm) utilizando la ecuación de Scherrer y la relación de Warrens [99] aplicada a la señal más cristalina y nítida que aparece en un ángulo 2θ de Bragg a una longitud de onda $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$ y constante de Sherrer $K_s \approx 1.0$.

En la Tabla 10 se resumen los valores del tamaño de partícula de la Serie 1 calculadas a partir de las ecuaciones descritas en el método experimental (Ec. 6 y 7) para el pico de difracción en el ángulo 2θ de 33° [113,114]. Se incluyen en la tabla los valores de S_{BET} con el objetivo de relacionar ambas propiedades.

Tabla 10: Tamaño de cristal para las fases cristalinas de la Serie 1 calcinadas a 700 °C.

Ni nominal	Perovskita	Tamaño cristal (nm)			S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
		LaNiO ₃	NiO	CeO ₂	
25%	LaNiO ₃	13	9	-	4
	La _{0,9} Ce _{0,1} NiO ₃	11	3	7	18
20%	LaAl _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	16	-	-	5
	La _{0,9} Ce _{0,1} Al _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	14	11	6	17

Se observa que el tamaño de cristal de las perovskitas es mayor en aquellas que presentan menor superficie. Este resultado es el esperado, ya que producto del mayor tamaño de cristal, se obtienen menores valores de superficie específica, que es inversamente proporcional al tamaño de cristal. Además, a partir de los datos, se deduce que la presencia de Ce disminuye el tamaño de cristal, comparado con la sustitución con Al, la que produce un aumento en el tamaño del cristal en relación con la perovskita LaNiO₃. Estos resultados se pueden relacionar con la sustitución del catión A por Ce, que al ser de mayor tamaño resulta más evidente su efecto en la estructura. Por el contrario, analizando el tamaño de cristal de las fases NiO ($2\theta=43^\circ$) y CeO₂ ($2\theta=28^\circ$), se observa que el Al aumenta el tamaño del cristal de NiO, sin modificar el tamaño de cristal de CeO₂ ni la superficie específica.

En la Tabla 11 se resumen los valores del tamaño de cristal de Serie 2 calcinados a 500 °C. Los cálculos fueron realizados considerando los picos de difracción de NiO ($2\theta=42^\circ$) y CeO₂ ($2\theta=28^\circ$) [115]. Los resultados se comparan con la superficie específica S_{BET} con el objetivo de relacionar ambas propiedades en cada uno de los sistemas catalíticos calcinados a 500 °C.

Tabla 11: Tamaño de cristal para fases cristalinas de catalizadores con 10% de Ni nominal, de la Serie 2, calcinados a 500 °C.

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)		S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)
	NiO	CeO ₂	
Ni/Al ₂ O ₃	11	-	173
Ni/5%CeO ₂ Al ₂ O ₃	8	5	158
Ni/10%CeO ₂ Al ₂ O ₃	9	7	149
Ni/15%CeO ₂ Al ₂ O ₃	10	9	142

Las Figuras 10 y 11 relacionan el tamaño de partícula de las fases presentes con el contenido de CeO₂ en los catalizadores de la Serie 2 calcinados a 500 °C.

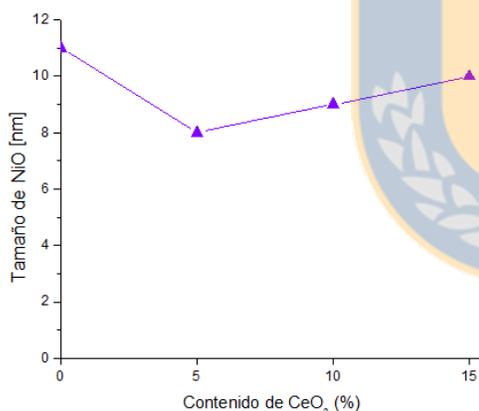


Figura 10: Efecto del contenido de Ce en el tamaño de NiO de la Serie 2 calcinados a 500 °C.

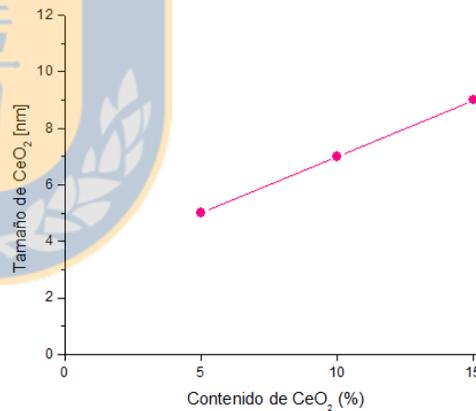


Figura 11: Efecto del contenido de Ce en el tamaño de CeO₂ de la Serie 2 calcinados a 500 °C.

Los resultados indican un aumento en el tamaño de cristal de CeO₂ con el contenido de Ce del soporte, generando una disminución en la superficie S_{BET} , en acuerdo con otros reportes de sistemas similares. [73,116,117]. Se observa que la inserción de CeO₂ no modifica considerablemente el tamaño de cristal del NiO. La pequeña

variación se suele atribuir a la heterogeneidad con la que ocurre su impregnación sobre el soporte formando una monocapa y luego *clusters* a medida que aumenta su contenido [118], comprobando que el porcentaje de Ce impregnado genera una relación inversa entre el tamaño de cristal y la superficie específica, siendo mayor el tamaño de cristal en la cantidad inferior de CeO_2 presente.

3.1.3. Reducción Térmica Programada (TPR)

Debido a que en la Serie 1 las perovskitas se van a utilizar como precursores de catalizadores de Ni, es fundamental conocer su estabilidad térmica en hidrógeno. Los perfiles de reducción de los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita se muestran en la Figura 12. Para LaNiO_3 se ha reportado que cada peak corresponde a los cambios de Ni^{3+} a Ni^{2+} para formar la especie $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ que se reduce a la fase intermedia de la perovskita La_2NiO_4 y $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ [119,120] y de Ni^{2+} a Ni^0 para obtener, La_2O_3 , nanopartículas de Ni^0 y agua como subproducto [35,121], tal como se representa en la Tabla 12. La aparición de una región intermedia es atribuida a fases segregadas de la estructura perovskita como Ni^{2+} (NiO) en el rango de 300-400 °C [122].

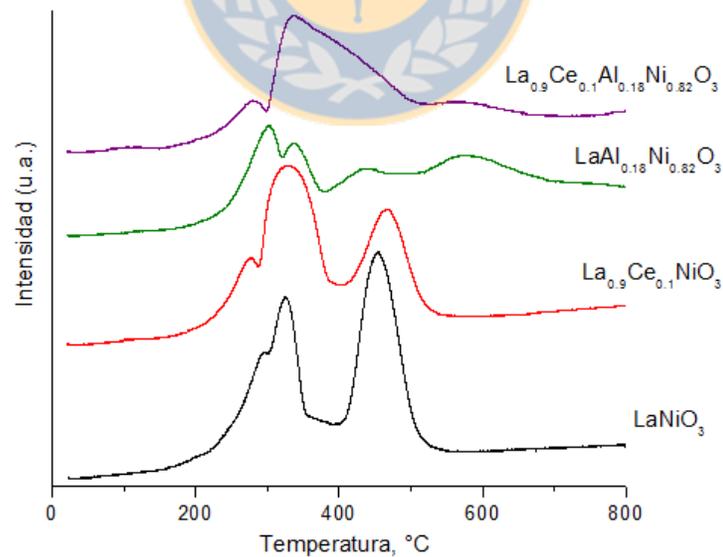


Figura 12: TPR de catalizadores de Serie 1.

Tabla 12: Proceso de reducción de LaNiO₃.

Reducción	Temperatura (°C)	Reacción
$Ni^{+3} \rightarrow Ni^{+2}$	~ 330	$2LaNiO_3 + H_2 \rightarrow La_2Ni_2O_5 + H_2O$
$Ni^{+2} \rightarrow Ni^0$	~ 476	$La_2Ni_2O_5 + 2H_2 \rightarrow La_2O_3 + 2Ni^0 + 2H_2O$

Según los resultados obtenidos, la reducción completa de LaNiO₃ a La₂O₃ y Ni⁰ ocurre alrededor de los 520 °C por lo cual, a igual o mayor temperatura, debe realizarse su reducción o activación como catalizador [31]. Para una mejor discusión, el efecto del contenido de Ni, Ce y de Al se analiza por separado en las Figuras 13, 14, 15 y 16.

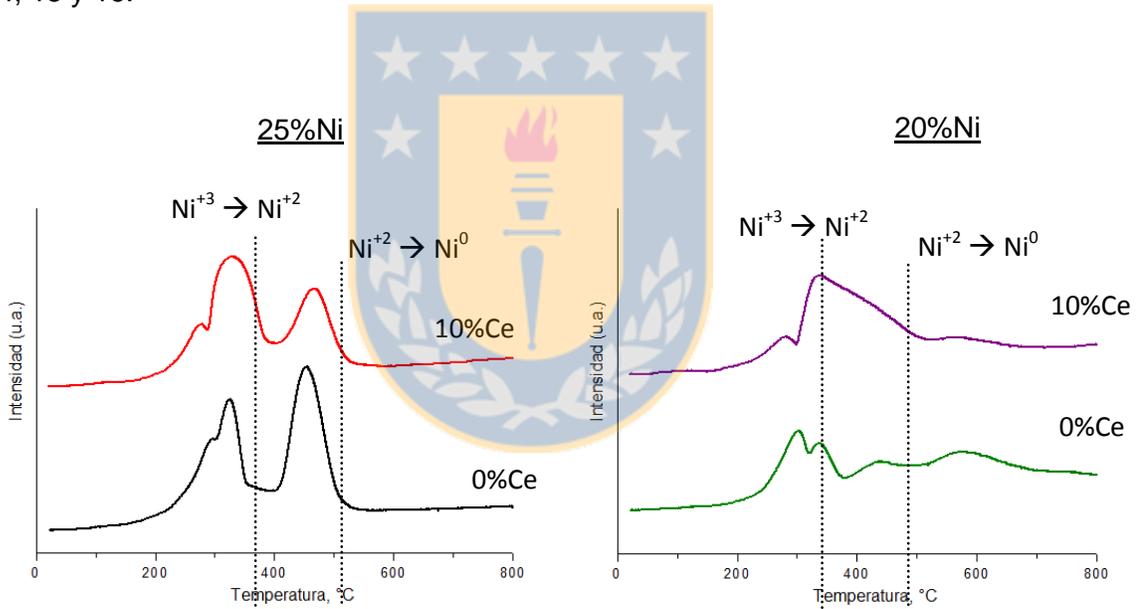


Figura 13: Efecto del contenido de Ce en la reducción catalizadores calcinados a 700 °C con 25%Ni.

Figura 14: Efecto del contenido de Ce en la reducción catalizadores calcinados a 700 °C con 20%Ni.

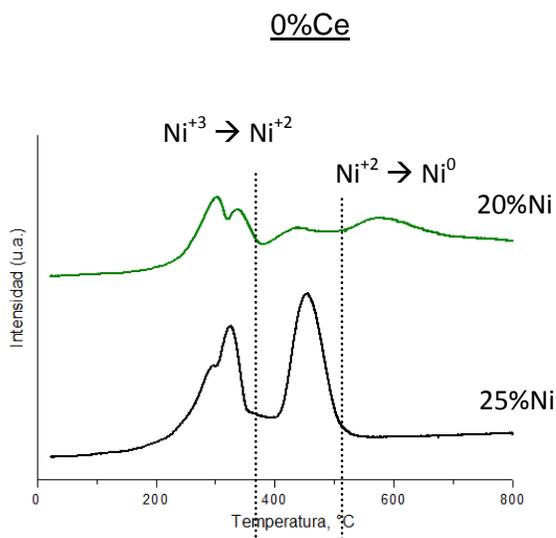


Figura 15: Efecto del contenido de Al en la reducción de catalizadores calcinados a 700 °C con 0%Ce.

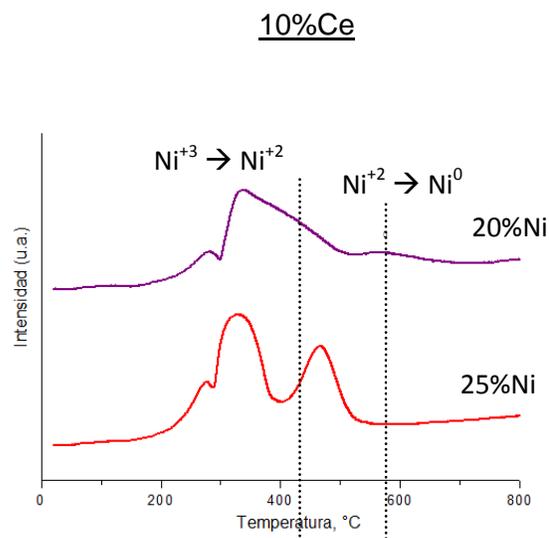


Figura 16: Efecto del contenido de Al en la reducción de catalizadores calcinados a 700 °C con 10%Ce.

De las figuras anteriores se observa que al incorporar Ce y Al se produce un desplazamiento de la temperatura de reducción y un cambio en la intensidad de las señales. Se presenta una región de reducción de especies intermedias y fases segregadas entre los dos peaks principales del LaNiO_3 . Estos cambios se atribuyen al efecto modificador o distorsionador de la especie incorporada en la estructura (Ce y/o Al) en promover o dificultar la reducción de la estructura, modificar la distribución de especies en superficie aumentando la heterogeneidad y la formación de fases intermedias y segregadas detectadas en DRX. El efecto del Ce es promover la reducción del Ni^{3+} a menor temperatura, la formación de fases segregadas (NiO) y el aumento de la heterogeneidad de la distribución de las especies. Estos efectos se reflejan en los peaks observados en el TPR de señales más débiles y anchas que dan cuenta de una menor presencia de estructura perovskita y concordantes con DRX. El Al también disminuye la intensidad de las señales al ser más anchas, pero aumenta la temperatura de reducción de Ni^{2+} que sugiere la distribución heterogénea de especies intermedias La_2NiO_4 y $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ en superficie. Cuando ambos elementos se presentan simultáneamente, los efectos se combinan y la modificación estructural observada es más significativa en relación con la referencia de la perovskita LaNiO_3 no sustituida

[65], sin embargo, debido a la necesidad de homogenizar la temperatura de reducción, a pesar de las diferencias, se define una única temperatura de reducción para la Serie 1 a 500 °C la cual será también utilizada para la Serie 2.

La Figura 17 muestra los perfiles de reducción de los catalizadores de las Serie 2 preparados por impregnación.

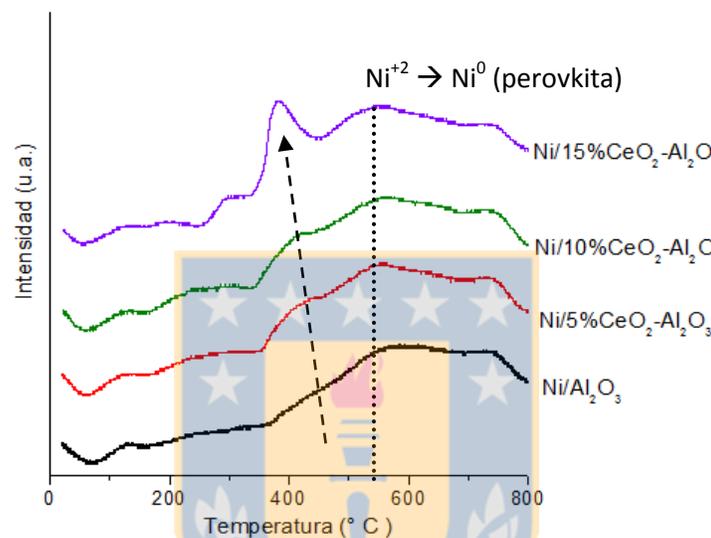


Figura 17: TPR de catalizadores de la Serie 2.

Se observan perfiles anchos con regiones de reducción atribuidos a la reducción de NiO amorfo [123,124]. Para el catalizador Ni/Al₂O₃, en cuyo soporte no fue modificado con Ce se observa un único pico de reducción bien definido a una temperatura aproximadamente de 560 °C correspondiente a la reducción de Ni²⁺ a Ni⁰ desde la fase NiO presente [125]. Esta elevada temperatura de reducción se atribuye a la formación de aluminatos amorfos y no-estequiométricos de elevada dispersión o fases de espinelas NiAl₂O₄ [126]. Este comportamiento se relaciona con la fuerte interacción del Ni con el soporte de Al₂O₃ y una parcial incorporación en sitios tetraédricos u octaédricos de su estructura [127,128]. Al incorporar Ce, el pico ancho de reducción anteriormente mencionado comienza a crecer en intensidad y se desplaza a menor temperatura con el contenido de Ce. Se observa además reducción de pequeños componentes a temperaturas inferiores (~220 °C y 290 °C) relacionados

con especies aisladas de Ce no detectadas en DRX y la reducción de Ce^{4+}/Ce^{3+} en el CeO_2 presente en los sólidos a temperatura aproximadamente de 750 °C. Iulianelli *et al.* atribuyen los picos de reducción observados a baja temperatura, a la reducción de especies de oxígeno adsorbidas y de fácil reducción [74]. Estos efectos aumentan con el contenido de Ce de lo cual se concluye que su incorporación favorece la reducción del Ni presente como NiO en los catalizadores al debilitar o disminuir su interacción con el soporte.

3.1.4. Difracción de Rayos X (DRX) de Catalizadores Pasivados

Los sólidos de la Serie 1 corresponden a perovskitas que fueron utilizadas como precursores de nanopartículas de Ni posterior a un tratamiento de reducción, por lo tanto, también se realizaron DRX sobre las muestras reducidas a 500 °C. La reducción fue realizada *ex situ* por lo cual fueron sometidos a un proceso de pasivación antes de ser utilizados como catalizadores.

En la Figura 18 se muestran los DRX de las perovskitas pasivadas a 500 °C. Se observa una gran cantidad de líneas de difracción, lo que indica aparición de nuevas fases cristalinas. La Tabla 13 resume las fases cristalinas detectadas por DRX para la Serie 1 pasivada. Tal como se realizó en los DRX de la serie calcinada, y con el objetivo de visualizar de mejor forma el efecto del contenido de Ni, Ce y Al en estos materiales, se muestra en las Figuras 19, 20, 21 y 22 los difractogramas de los materiales de la Serie 1 pasivados a 500 °C agrupados por contenido nominal de Ni y de Ce.

Tabla 13: Fases cristalinas en los difractogramas de la Serie 1 de catalizadores pasivados a 500 °C.

Ni nominal	Catalizador	Fases cristalinas
25%	LaNiO_3	La(OH)_3 , La_2O_3 , Ni, La_2NiO_4 ,
	$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$	La(OH)_3 , NiO, La_2O_3 , Ni
20%	$\text{LaAl}_{0,18}\text{Ni}_{0,82}\text{O}_3$	LaNiO_3
	$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Al}_{0,18}\text{Ni}_{0,82}\text{O}_3$	LaNiO_3 , CeO_2 , Ni

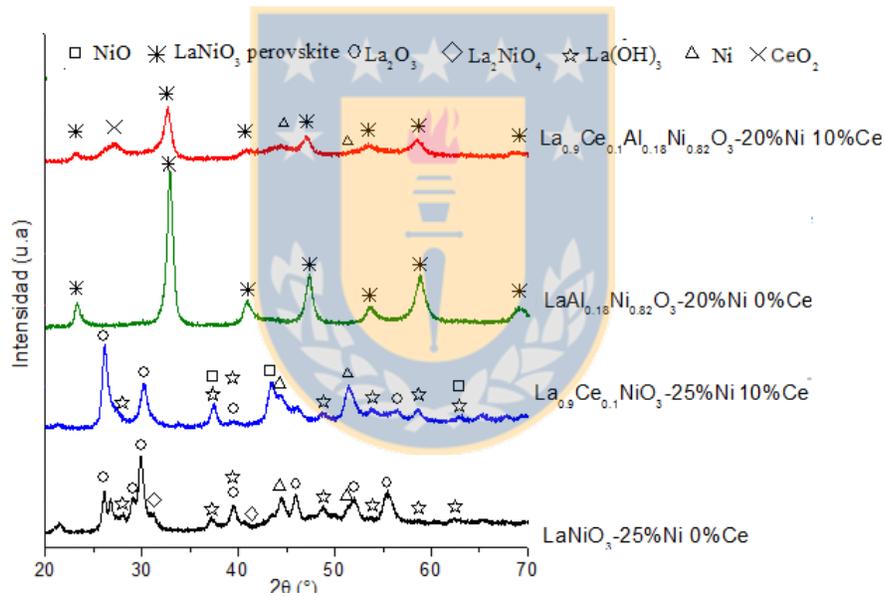


Figura 18: DRX de catalizadores de la Serie 1 pasivados a 500 °C.

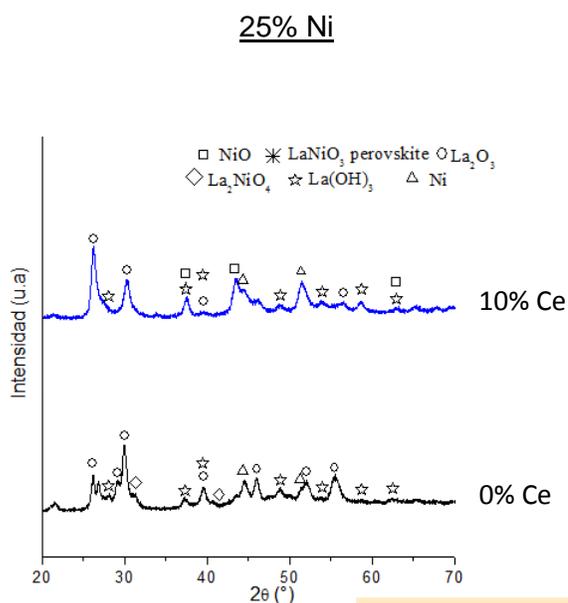


Figura 19: Efecto del contenido de Ce en catalizadores pasivados a 500 °C con 25%Ni.

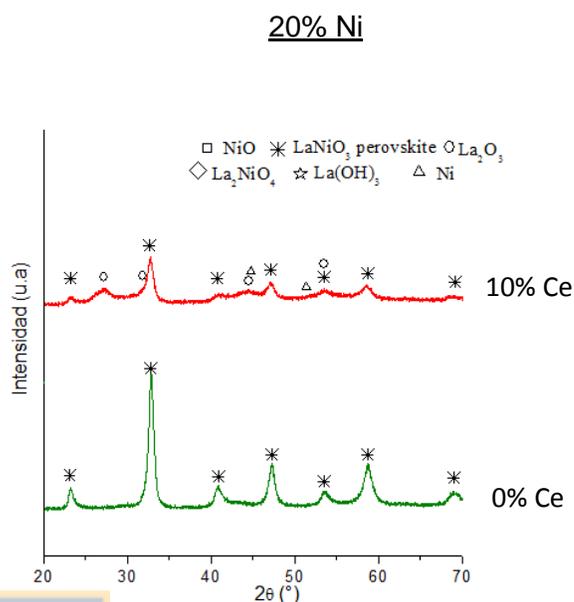


Figura 20: Efecto del contenido de Ce en catalizadores pasivados a 500 °C con 20%Ni.

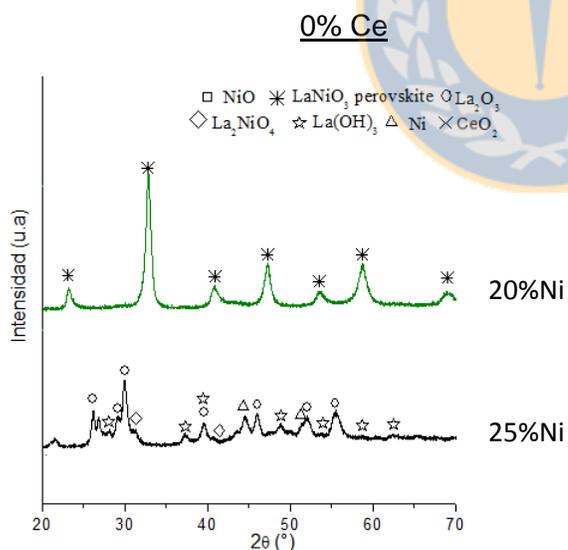


Figura 21: Efecto del contenido de Al en catalizadores pasivados a 500 °C con 0%Ce.

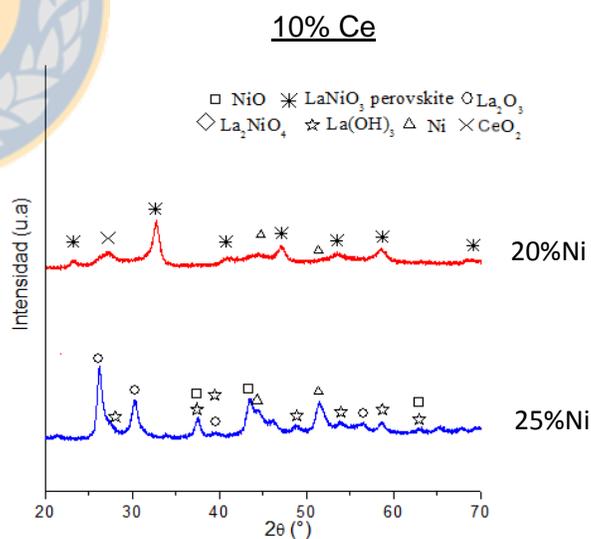


Figura 22: Efecto del contenido de Al en catalizadores pasivados a 500 °C con 10%Ce.

En los catalizadores pasivados se obtuvo fases segregadas distintas, lo cual permite plantear que las especies formadas dependen de la composición de la perovskita y de la interacción entre sus elementos. Se comprobó la presencia de Ni^0 (JCPDS 040850) [129,130] en todos los sistemas, excepto en aquel sustituido con Al en el catión B, en el cual la señal es observable en los patrones de difracción $2\theta=44^\circ$ y 52° . En el catalizador no sustituido se obtiene un gran número de fases, tales como La_2O_3 (JCPDS 050602) y Ni^0 y una completa ausencia de fase LaNiO_3 , lo cual comprueba la destrucción o pérdida de la estructura perovskita debido a su baja estabilidad en ambiente reductor. Por otro lado se obtiene una fase segregada del tipo La_2NiO_4 (JCPDS 01070-0509), considerada como intermedia en la reducción de LaNiO_3 a Ni^0 , y la fase $\text{La}(\text{OH})_3$ (JCPDS 361481) reportadas en bibliografía [131,132]. Esta última fase es considerada como la reacción del La_2O_3 a su exposición en aire húmedo [133].

Se observa que el efecto del Ce es mantener fases segregadas del tipo NiO , es decir evita la reducción a Ni^0 , además, la ausencia total de picos de la fase CeO_2 detectadas anteriormente plantea que el La^{3+} modifica su estructura cristalina, insertándose en ella como ocurre en sistemas que también presentan La con sustituciones de Ce [134,135,136]. En cambio, el efecto del Al fue estabilizar o mantener la estructura perovskita al lograr su destrucción o pérdida parcial y, promover la dispersión de las partículas de Ni^0 , además de la formación de soluciones sólidas o fases amorfas. Esto se comprueba con la obtención de difractogramas idénticos, comprobando que no se produjeron modificaciones estructurales detectables. La ausencia de fases de Ni^0 , óxidos simples o mixtos de La y Al suponen la formación de óxidos o partículas altamente dispersas, soluciones sólidas o fases amorfas como ocurre en la reducción de sistemas que también presentan La con sustituciones de Ce [47]. El ancho en las señales de Ni^0 sugiere un alto grado de dispersión similar al estudiado en otros sistemas similares [137].

Las fases cristalinas detectadas en la Serie 2 reducidos se resumen en la Tabla 14. En la Figura 23 se muestran los difractogramas obtenidos para los catalizadores impregnados luego del proceso de reducción a 500°C .

Tabla 14: Fases cristalinas en los difractogramas de catalizadores de la Serie 2, con 10% de Ni nominal, reducidos a 500 °C

Catalizador	Fases cristalinas
Ni/Al ₂ O ₃	Ni, Al ₂ O ₃
Ni/5%CeO ₂ Al ₂ O ₃	CeO ₂ , Ni, Al ₂ O ₃
Ni/10%CeO ₂ Al ₂ O ₃	CeO ₂ , Ni, Al ₂ O ₃
Ni/15%CeO ₂ Al ₂ O ₃	CeO ₂ , Ni, Al ₂ O ₃

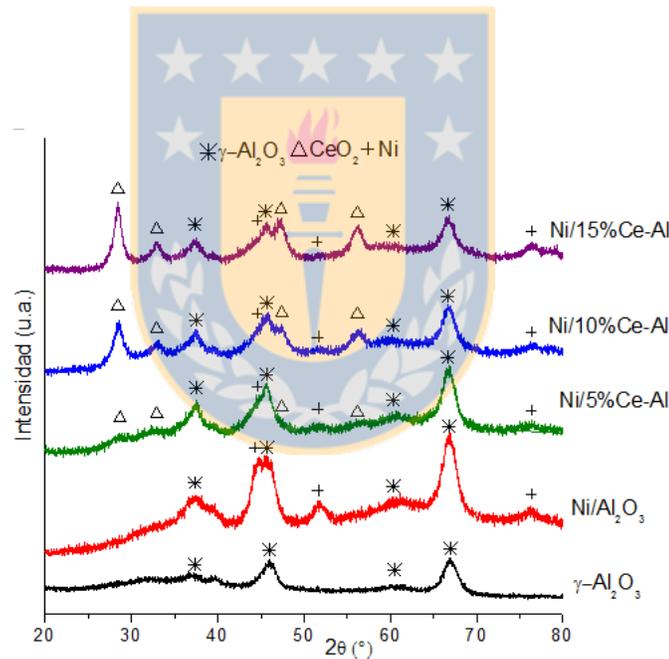


Figura 23: DRX de catalizadores de la Serie 2 reducidos a 500 °C.

A partir de estos resultados se comprueba la estabilidad térmica y estructural de las fases de CeO₂ y Al₂O₃, ya que sus patrones de difracción no se alteran luego del proceso de reducción a 500 °C. Por otro lado, se observa la desaparición de la fase NiO y aparición de la fase Ni (JCPDS 040850) [129,130], sin formación de otras fases

segregadas. Se observa además una disminución en la intensidad de las señales de CeO_2 con relación a las oxidadas.

En la Tabla 15 se resumen los diámetros de partícula de los catalizadores pasivados de la Serie 1 (precursores tipo perovskita reducidos a $500\text{ }^\circ\text{C}$) para la fase de Ni^0 ($2\theta=44^\circ$ y 52°) en el ángulo $2\theta=44^\circ$ donde se obtuvo máxima intensidad. En el catalizador sustituido sólo con Al en el catión B no se detectó la fase Ni^0 , tal como se discutió mediante DRX.

Tabla 15: Tamaño de cristal Ni^0 de la Serie 1 de catalizadores pasivados a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Ni nominal	Ce nominal	Precursor	d Ni^0 (nm)
25%	0%	LaNiO_3	18
	10%	$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$	10
20%	0%	$\text{LaAl}_{0,18}\text{Ni}_{0,82}\text{O}_3$	-
	10%	$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Al}_{0,18}\text{Ni}_{0,82}\text{O}_3$	8

A partir de los resultados se observa que el tamaño de cristal de Ni^0 es mayor cuando los catalizadores reducidos no se encuentran sustituidos en sus cationes A y B, y disminuye con la incorporación de Ce y Al en su estructura.

Finalmente, en la Tabla 16 se resumen los valores del tamaño de partícula para las fases de Ni^0 y CeO_2 presentes en todos los catalizadores impregnados luego de ser reducidos a $500\text{ }^\circ\text{C}$, en sus ángulos de mayor intensidad ($2\theta=44^\circ$ y 28° , respectivamente). Los resultados obtenidos se representan gráficamente en las Figuras 24, 25 y 26.

Tabla 16: Tamaño de cristal de Ni y CeO₂ en catalizadores de la Serie 2, con 10% de Ni nominal, reducidos a 500 °C.

Catalizador Reducido	Tamaño de cristal (nm)	
	Ni	CeO ₂
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	12	-
Ni/5%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	11	5
Ni/10%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	10	8
Ni/15%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	9	9

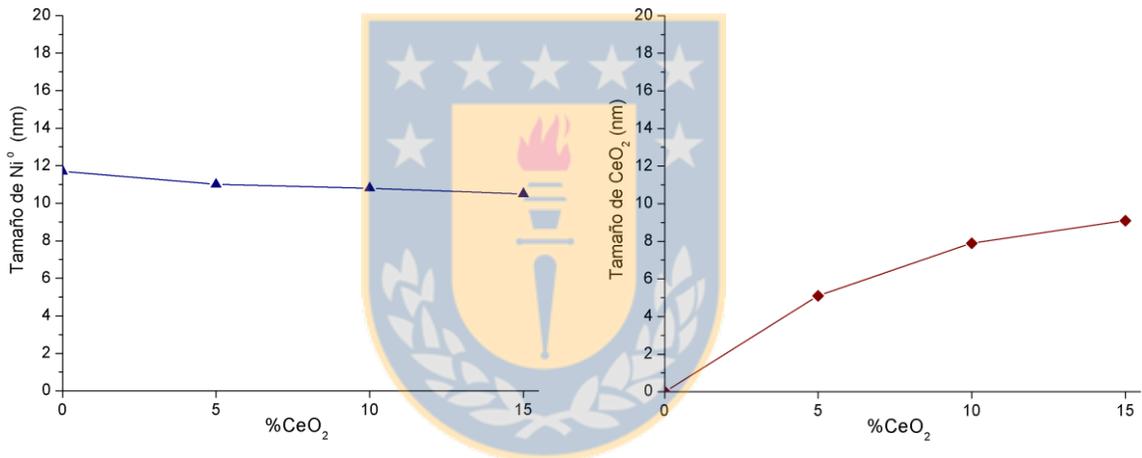


Figura 24: Efecto del contenido de Ce en el tamaño de Ni de la Serie 2 de catalizadores reducidos a 500 °C.

Figura 25: Efecto del contenido de Ce en el tamaño de CeO₂ de la Serie 2 de catalizadores reducidos a 500 °C.

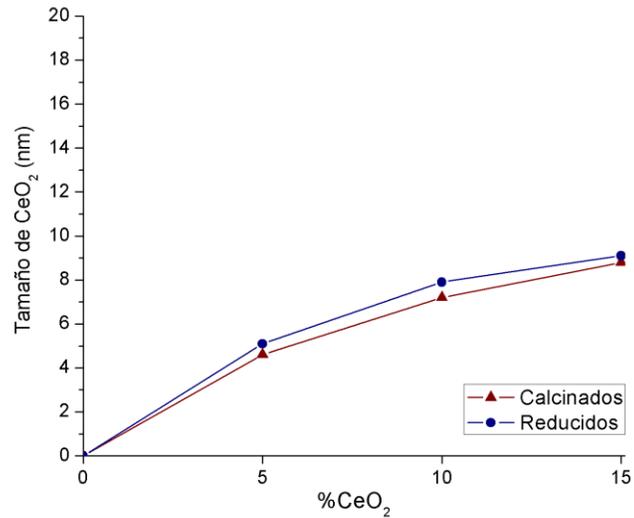


Figura 26: Tamaño de cristal de CeO₂ en catalizadores de la Serie 2 calcinados y reducidos.

Los resultados presentan un aumento poco significativo del tamaño de CeO₂ en función del contenido de Ce para los sólidos reducidos. No se observa un efecto del contenido de Ce en el tamaño de Ni. La ausencia de fases segregadas como óxidos de Ni o Al en la Serie 2 (Fig. 23), y la relación inversa entre las fases presentes, permite inferir que el tamaño de ambos cristales compite en el proceso de reducción ocurrido a la temperatura en estudio. Además, no se detectó alguna variación apreciable en el tamaño de cristal de CeO₂ en todos los catalizadores posterior al proceso de reducción.

3.1.5. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de las dos Series estudiadas se muestran en las Figuras 27 y 28. Se observan diferencias significativas en la forma y cantidad adsorbida. Las isotermas de la Serie 1 (Fig. 29) muestran una muy baja cantidad adsorbida, mientras que las de la Serie 2 (Fig. 30) una importante cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias y posterior llenado en multicapas, características de sólidos mesoporosos. La curva de desorción corresponde a una isoterma tipo IV, según la clasificación BDDT, coincidentes con lo reportado en bibliografía para este tipo de sistemas catalíticos [49,138]. La forma de los ciclos de histéresis corresponde al

tipo H1 característico de los poros del tipo cuello de botella en los cuales la entrada es más estrecha que el cuerpo del poro.

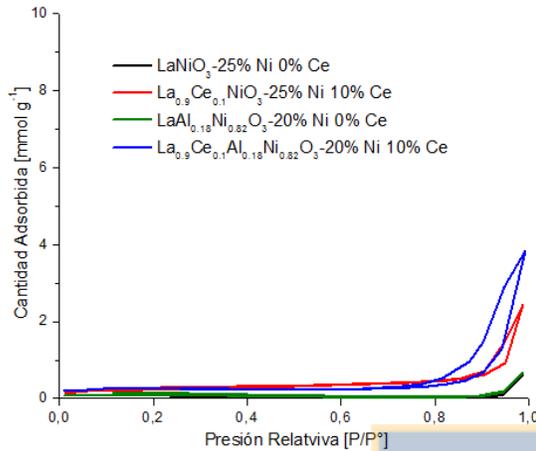


Figura 27: Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de la Serie 1.

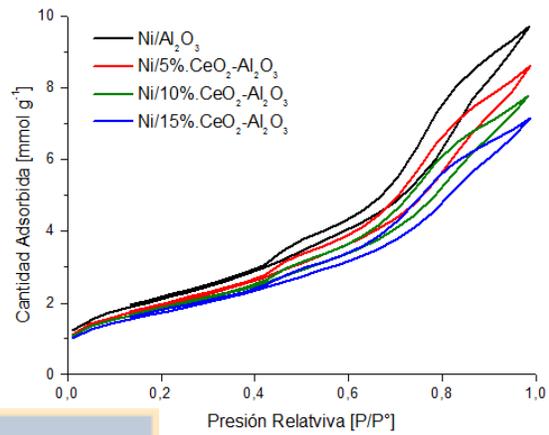


Figura 28: Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de la Serie 2.

La superficie específica (S_{BET}) y el volumen de poro (V_p) se muestran en la Tabla 17, con diferencias significativas entre las dos series estudiadas. Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita (Serie 1) presentan bajos valores de superficie, tal como es de esperar de un material cristalino, y muy baja porosidad. Cabe destacar que la escala utilizada en este gráfico y en los restantes de la tesis, se justifica solamente en el sentido que represente mejor las diferencias entre las dos series. Este resultado es el esperado, ya que las perovskitas presentan fases altamente cristalinas de baja superficie, la que se puede modificar por sustitución de alguno de sus cationes. Se observa que la sustitución con Ce produce un aumento de la superficie respecto a la perovskita pura de $LaNiO_3$, tanto en $La_{0,9}Ce_{0,1}NiO_3$, como en $La_{0,9}Ce_{0,1}Al_{0,18}Ni_{0,82}O_3$ [46]. Por otro lado, la superficie no se modifica con el contenido de Al.

Tabla 17: Superficie B.E.T y volumen de poro de la Serie 1 y 2.

%Ni nominal	%Ce nominal	Catalizador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)
25	0	LaNiO ₃	4	0,03
	10	La _{0,9} Ce _{0,1} NiO ₃	18	0,08
20	0	LaAl _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	5	0,03
	10	La _{0,9} Ce _{0,1} Al _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	17	0,15
10	0	Ni/ γ-Al ₂ O ₃	173	0,34
	5	Ni/5%CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	158	0,31
	10	Ni/10%CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	149	0,28
	15	Ni/15%CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	142	0,25

En las isotermas de los catalizadores impregnados (Serie 2) se observa una mayor superficie específica, cercana a la del soporte y que disminuye con el contenido de CeO₂. Este efecto indica que el Ce como promotor modifica las propiedades texturales del soporte de γ-Al₂O₃ bloqueando su estructura porosa [72,100,139].

La distribución del volumen y del tamaño de poros en los sólidos impregnados se muestra en las Figuras 30 y 31. Se observa presencia de mesoporos (2 a 50 nm), obteniendo máximos valores de volumen de poro en los diámetros 3,5 nm y 9 nm. Por lo tanto, el aumento de Ce impregnado no modifica significativamente el diámetro de los poros, y sólo disminuye la cantidad adsorbida. Para los sólidos con estructura tipo perovskita (Serie 1) no tiene sentido realizar esta distribución debido a la baja área superficial que presentan.

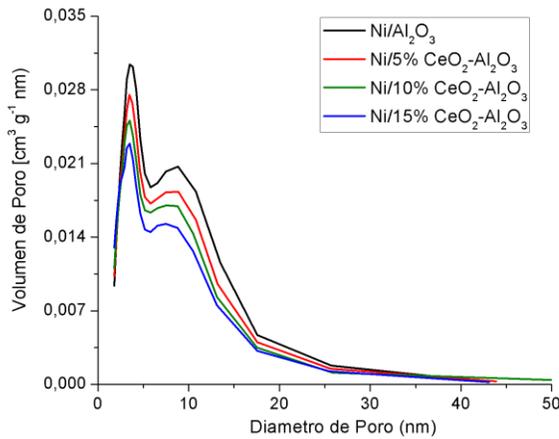


Figura 29: Volumen de poro (V_p) para Serie 2 de catalizadores.

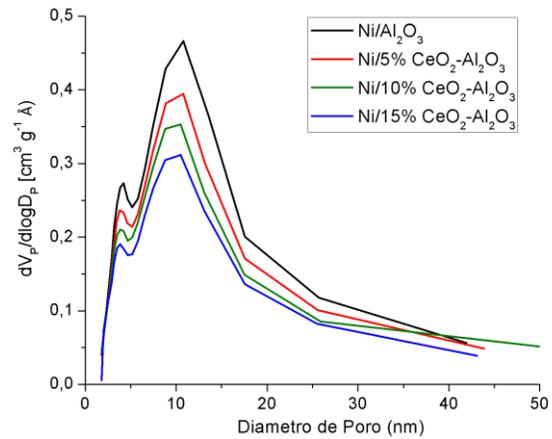


Figura 30: Distribución del tamaño de poro para catalizadores de la Serie 2.

3.1.6. Quimisorción de hidrógeno ($Q-H_2$)

Considerando una estequiometría (F) de adsorción $Ni/H=1$ [48,49,101] se determinó la capacidad de monocapa V_m ($cm^3 g^{-1}$) en cada catalizador por extrapolación a presión cero y, con ello, la cantidad de Ni expuesto en superficie, según lo descrito en el método experimental (Ec. 8). Las isothermas de los catalizadores de la Serie 1 y de la Serie 2 se muestran en las Figuras 31 y 32. En la Tabla 18 se informan los resultados obtenidos en la determinación del Ni expuesto en la Serie 1 y en la Tabla 19, la dispersión metálica del Ni en la Serie 2.

Cabe destacar que posterior al proceso de reducción, para los precursores de la Serie 1 no fue posible determinar la cantidad de níquel que sale de la estructura tipo perovskita, por lo tanto, para esta serie, al no conocer la cantidad total de Ni no será posible determinar dispersión metálica, y los resultados de quimisorción indican solamente la cantidad de Ni expuesto accesible para quimisorción.

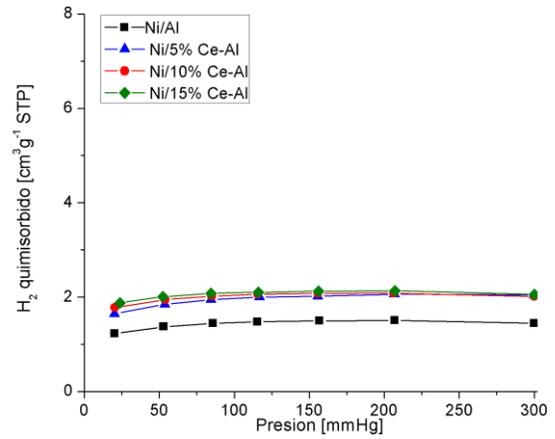
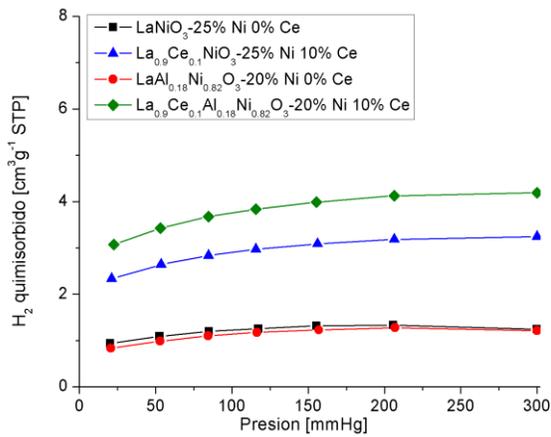


Figura 31: Isotermas de Q-H₂ de la Serie 1 de catalizadores.

Figura 32: Isotermas de Q-H₂ de la Serie 2 de catalizadores.

Tabla 18: Cantidad Ni expuesto en los catalizadores Serie 1 por Q-H₂.

Catalizador	%Ni nominal	Cap Monocapa ^a cm ³ g _{cat} ⁻¹	mmol Ni g _{cat} ⁻¹	% Ni expuesto ^b
LaNiO ₃	25	1,2	0,11	2,9
La _{0,9} Ce _{0,1} NiO ₃		2,9	0,26	6,5
LaAl _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	20	1,1	0,10	2,8
La _{0,9} Ce _{0,1} Al _{0,18} Ni _{0,82} O ₃		3,7	0,34	10,0

^a Capacidad Monocapa en cm³ por gramo de catalizador

^b % Ni expuesto respecto al nominal

Tabla 19: Dispersión metálica de Ni en los catalizadores con 10% de Ni nominal de la Serie 2 por Q-H₂.

Catalizador	%Ce	Cap. Monocapa ^a cm ³ g _{cat} ⁻¹	mmol Ni g _{cat} ⁻¹	Dispersión metálica (%)
Ni/Al ₂ O ₃	0	1,4	0,13	7,4
Ni/5%CeO ₂ Al ₂ O ₃	5	1,9	0,17	9,3
Ni/10%CeO ₂ Al ₂ O ₃	10	2,0	0,18	10,0
Ni/15%CeO ₂ Al ₂ O ₃	15	2,1	0,19	10,4

^a Capacidad Monocapa en cm³ por gramo de catalizador

En las Figuras 33 y 34 se representan los resultados obtenidos en la determinación del Ni expuesto y la dispersión metálica, respectivamente, con el objetivo de comparar gráficamente sus magnitudes.

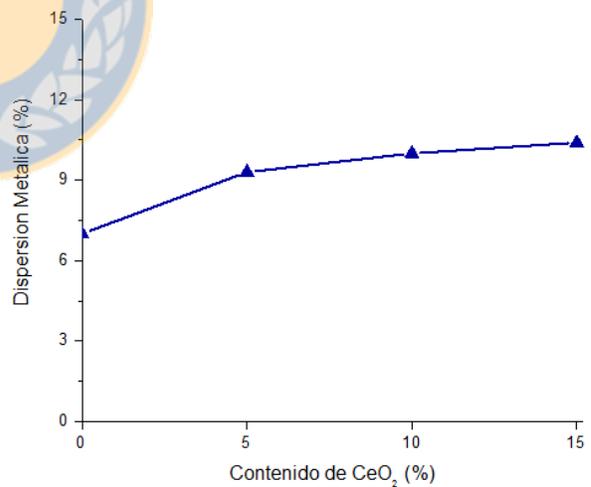
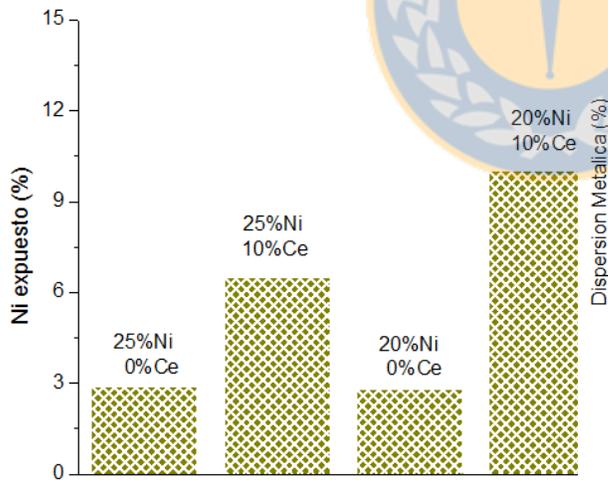


Figura 33: Ni expuesto en catalizadores de la Serie 1 por QH₂.

Figura 34: Dispersión metálica en catalizadores de la Serie 2 por QH₂.

A partir de los resultados es posible afirmar que entre ambas series de catalizadores, preparados a partir de precursores y métodos diferentes, es notable la similitud en los valores de mmol de Ni capaces de quimisorber hidrógeno por g de catalizador. A pesar que en la Serie 1 el contenido nominal de Ni es de 25 o 20%, y en la Serie 2 el contenido solamente es de 10% de Ni, los valores de la capacidad de monocapa son del mismo orden de magnitud e indican que en la Serie 1 probablemente se presenta una fracción de átomos de Ni en superficie parcialmente incorporados en la estructura tipo perovskita, capaces de quimisorber hidrógeno. La importancia de este resultado es que este valor se puede tomar como una fracción de los átomos de Ni que pueden presentar actividad catalítica. Por otro lado, la dispersión metálica de Ni de la serie 2 indica bajos valores, similares a los reportados en la bibliografía para Ni/CeO₂ [68] y para Ni/Al₂O₃ [72] lo que sugiere que se dispone de aglomerados grandes de átomos de Ni en la superficie relacionados a la saturación de los poros del soporte debido a la facilidad con que el Ce se adiciona sobre Al₂O₃ [140]. Se comprueba un leve aumento de la dispersión con la incorporación de Ce [141] y que el aumento en la cantidad de átomos superficiales de Ni se debe al contenido de Ce. Esto confirma su efecto como promotor de la reducción del metal, mejorando la reducibilidad de los sólidos preparados por IH en la Serie 2 y ligeramente la dispersión del Ni reducido.

3.1.7. Quimisorción de monóxido de carbono (Q-CO)

Desde la Figura 35 a la 38 se muestran las isotermas de quimisorción de CO sobre los precursores oxidados y reducidos para los catalizadores de la Serie 1.

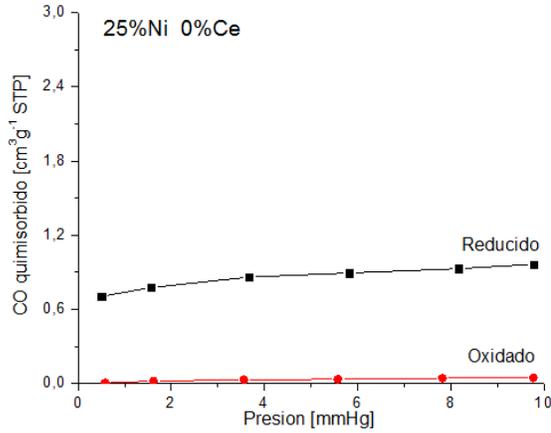


Figura 35: Q-CO en LaNiO₃.

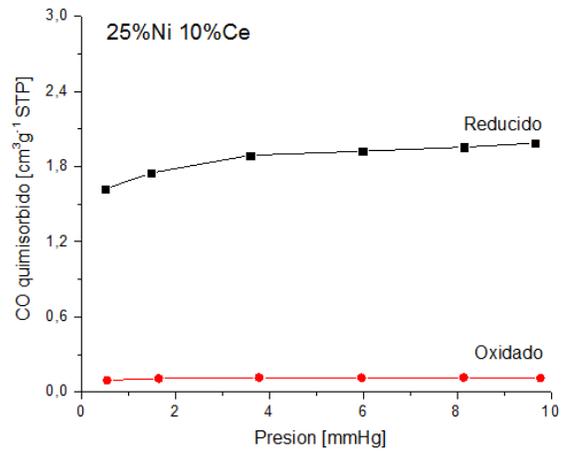


Figura 36: Q-CO en La_{0,9}Ce_{0,1}NiO₃.

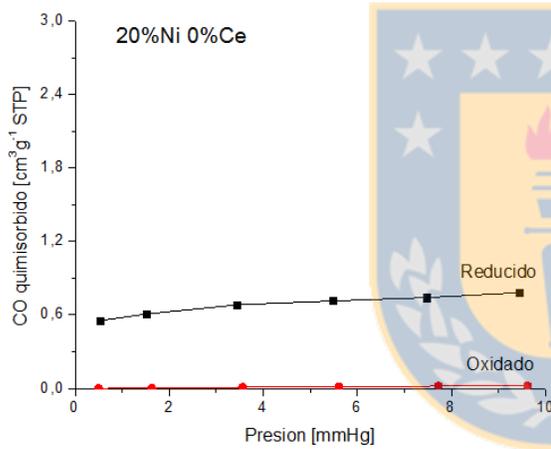


Figura 37: Q-CO en LaAl_{0,18}Ni_{0,82}O₃.

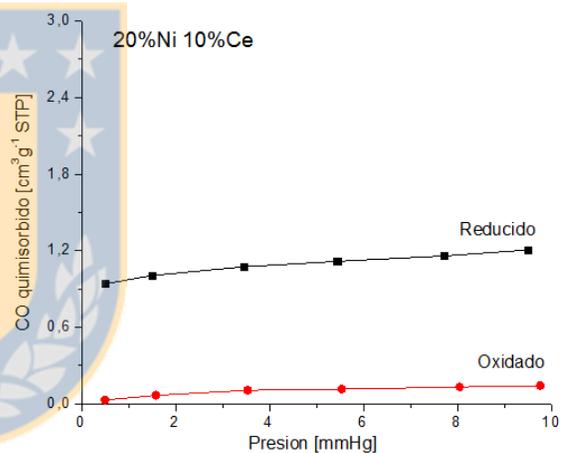


Figura 38: Q-CO en La_{0,9}Ce_{0,1}Al_{0,18}Ni_{0,82}O₃.

A partir de las isotermas de Q-CO obtenidas se observa que para ambos contenidos nominales de Ni (20% y 25%) el efecto de Ce es aumentar la cantidad de CO quimisorbido en la forma oxidada y reducida. En la Tabla 20 se muestran los resultados obtenidos en la determinación de la capacidad de la monocapa (V_m) y la Tabla 21 muestra los resultados de la fracción de Ni expuesto según Q-CO.

Tabla 20: Capacidad de la monocapa para catalizadores de la Serie 1 por Q-CO.

Catalizador	%Ni nominal	%Ce nominal	Vm (cm ³ g _{cat.} ⁻¹ STP)		
			Reducido ^a	Reducido y Oxidado ^b	Diferencia
LaNiO ₃	25	0	0,80	0,02	0,78
La _{0,9} Ce _{0,1} NiO ₃	25	10	1,84	0,12	1,72
LaAl _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	20	0	0,62	0,003	0,62
La _{0,9} Ce _{0,1} Al _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	20	10	0,99	0,082	0,91

^aReducido a 500 °C

^bReducido y Oxidado *In situ* a 500°C

Tabla 21: Cantidad de Ni expuesto en catalizadores de la Serie 1 por Q-CO.

Catalizador	%Ni nominal	mmol de Ni ^a g _{cat.} ⁻¹	% Ni expuesto ^b
LaNiO ₃	25	0,035	1,0
La _{0,9} Ce _{0,1} NiO ₃	25	0,077	2,3
LaAl _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	20	0,028	0,8
La _{0,9} Ce _{0,1} Al _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	20	0,042	1,2

^aCantidad de Ni en mmol por gramo de catalizador

^b % Ni expuesto respecto al nominal

Siguiendo el modelo de análisis y comparación utilizado en las técnicas de caracterización anteriores, de las Figuras 39 a la 42 se estudia el efecto del contenido de Ni, Ce y Al sobre el porcentaje de Ni expuesto según Q-CO.

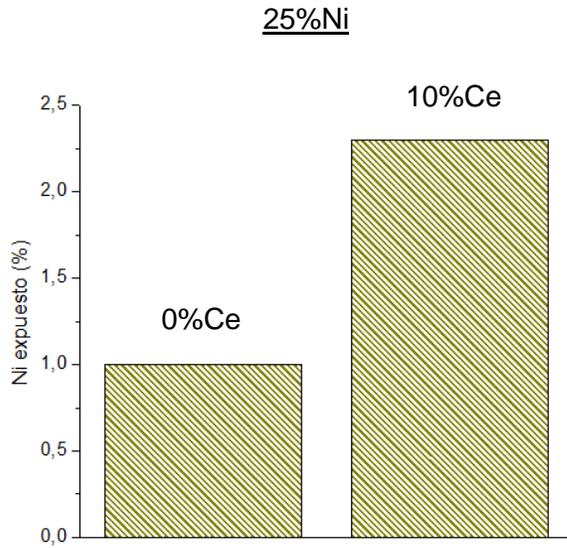


Figura 39: Efecto del contenido de Ce en catalizadores pasivados a 500 °C con 25%Ni.

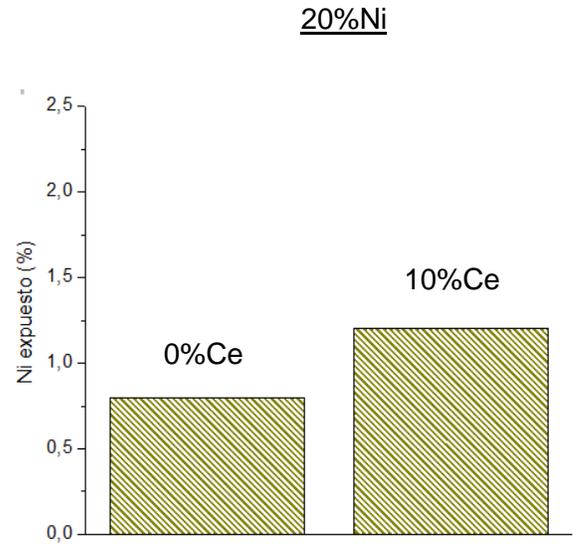


Figura 40: Efecto del contenido de Ce en catalizadores pasivados a 500 °C con 20%Ni.

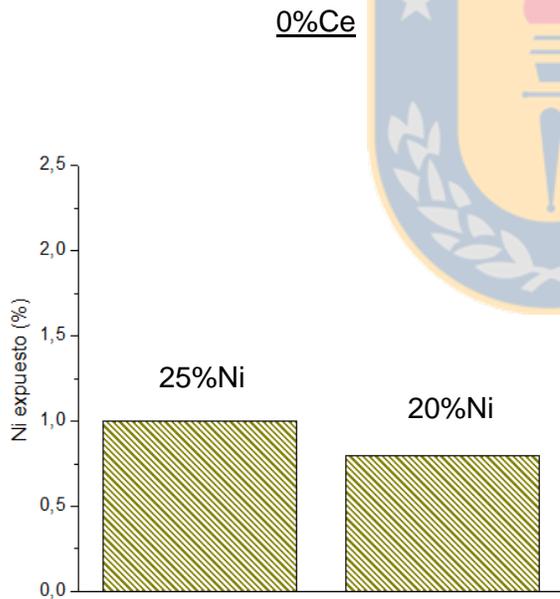


Figura 41: Efecto del contenido de Al en catalizadores pasivados a 500 °C con 0%Ce.

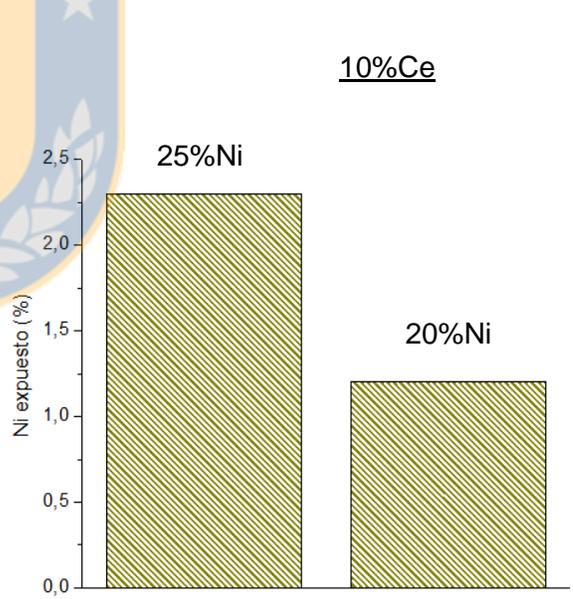


Figura 42: Efecto del contenido de Al en catalizadores pasivados a 500 °C con 10%Ce.

En la interpretación de los resultados se consideró el contenido de Ni obtenido a partir de AAS. En estos sistemas se observa que la cantidad de Ni expuesto depende de la sustitución realizada siendo mayor en aquel que sólo presenta Ce. El Ce produce un significativo aumento en la cantidad de Ni expuesto respecto de los catalizadores que no presentan este elemento, comprobando su efecto promotor de reducibilidad. En cambio, al incorporar Al se observa una disminución en la cantidad de Ni expuesto coherente a los análisis de DRX y TPR. Por lo tanto, el estudio de la perovskita pura y de la incorporación de los elementos por separado demuestra que es el Ce quien promueve una mayor reducción del Ni presente, lo que se comprueba en los resultados de TPR y DRX analizados anteriormente.

3.1.8. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

En las Figuras 43, 44, 45 y 46 se muestran las imágenes obtenidas para los sólidos de la Serie 2, a través de HR-TEM.

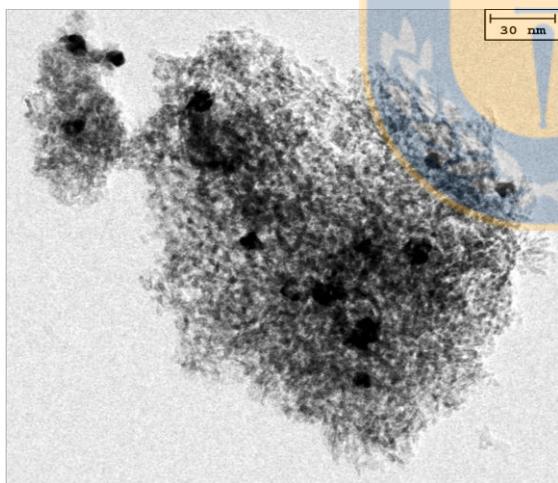


Figura 43: HR-TEM con 0%CeO₂.

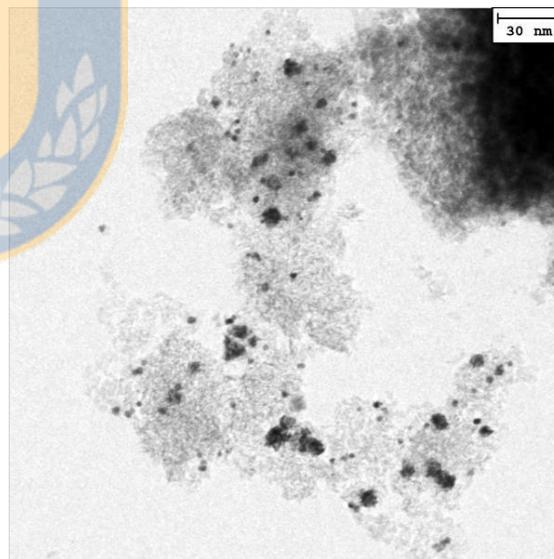
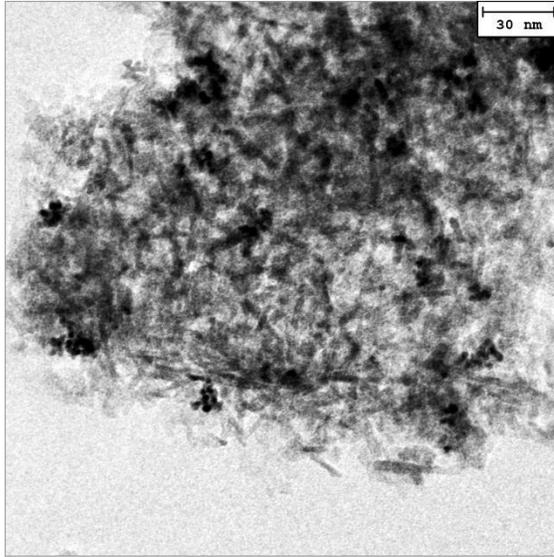
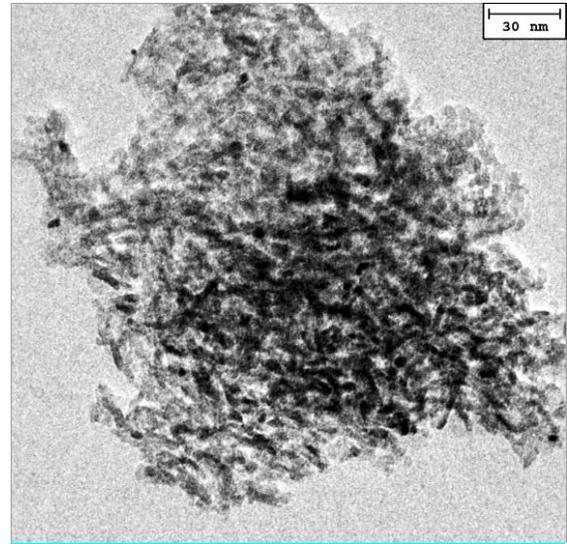


Figura 44: HR-TEM con 5%CeO₂.

Figura 45: HR-TEM con 10%CeO₂.Figura 46: HR-TEM con 15%CeO₂.

Los resultados fueron analizados a través del ajuste estadístico de sus datos a una distribución gaussiana, según lo descrito en el método experimental. La Tabla 22 informa los resultados del tamaño promedio de cada catalizador, con su respectiva desviación estándar. Estos datos comprueban que la modificación del soporte con Ce produce una disminución del tamaño promedio de las partículas de Ni coherente con el análisis de DRX.

Tabla 22. Resultados HR-TEM Serie 2 de catalizadores con contenido de 10% de Ni nominal

Catalizador %Ce nominal	d_p (nm)
0	$8,2 \pm 0,5$
5	$3,0 \pm 0,2$
10	$3,5 \pm 0,3$
15	$3,8 \pm 0,4$

De la Figura 47 a la 50 se muestra la distribución del tamaño de las partículas de Ni para cada catalizador de la Serie 2. Estos resultados plantean la forma homogénea en que el Ce impregnado en el soporte disminuye el tamaño de las partículas de Ni, debido a que la frecuencia se desplaza de forma casi-uniforme hacia los valores centrales o promedio.

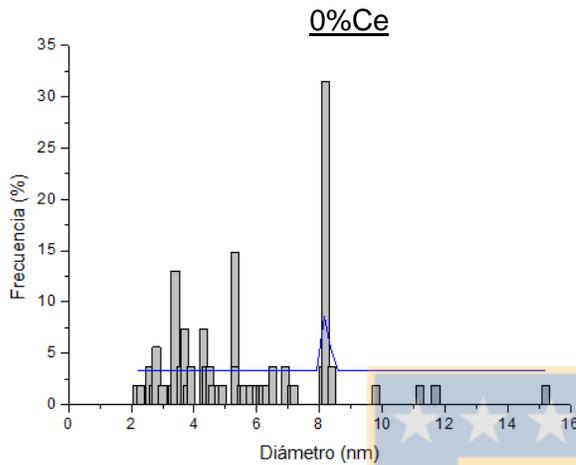


Figura 47: Distribución del tamaño de partícula para Ni/Al₂O₃.

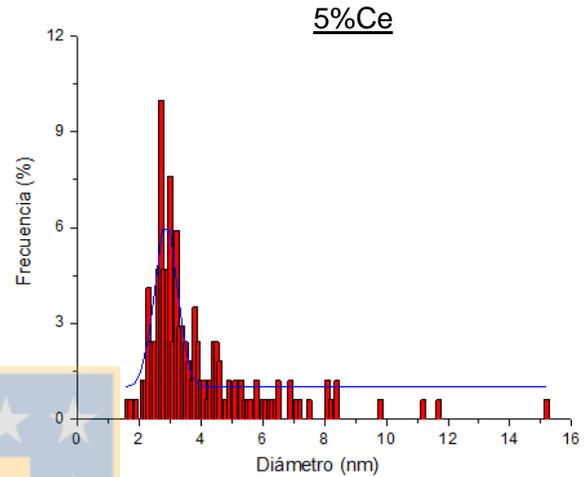


Figura 48: Distribución del tamaño de partícula para Ni/5%Ce-Al₂O₃.

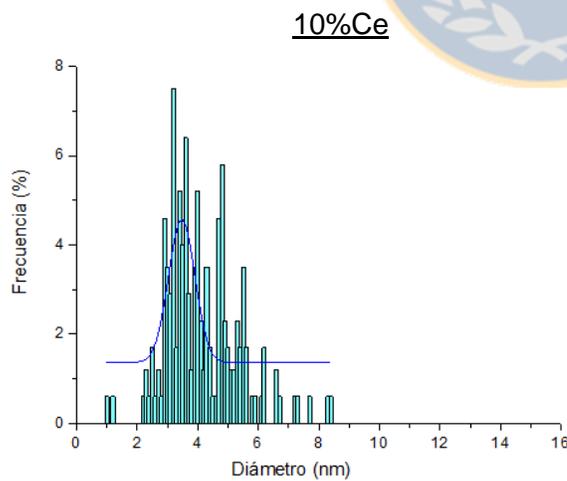


Figura 49: Distribución del tamaño de partícula para Ni/10%Ce-Al₂O₃.

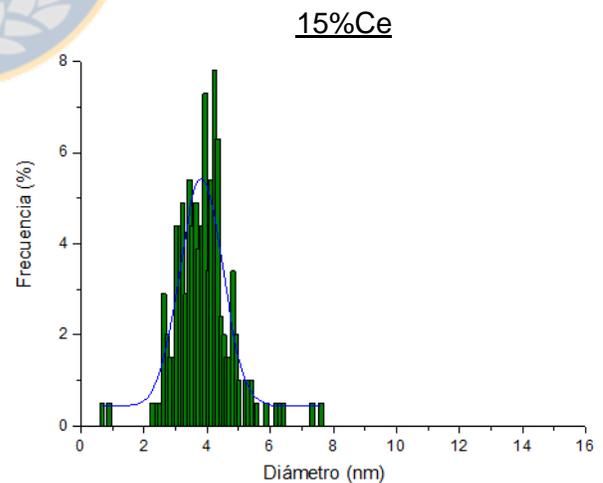


Figura 50: Distribución del tamaño de partícula para Ni/15%Ce-Al₂O₃.

3.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA

3.2.1 Cetopantolactona (CPL) y Piruvato de etilo (PE)

En la presente investigación se realizó un estudio preliminar de actividad de los catalizadores de Ni de ambas series en reacciones de hidrogenación de ésteres α -insaturados en el enlace C=O y, luego, en C=C, en los sustratos Cetopantolactona (CPL) y Piruvato de etilo (PE). Para ello, se hizo un *screening* utilizando como modelo el catalizador de 10%Ni/Al₂O₃ cuyo soporte no fue modificado con Ce y preparado por impregnación húmeda (serie 2).

La evaluación de la actividad catalítica se realizó en condiciones previamente estandarizadas [142,143,144], estudiando el efecto de la temperatura de reacción (30 y 40 °C), presión de H₂(g) (20 y 40 bar), volumen de tolueno como disolvente (25 y 50 mL) y distinta cantidad de sustrato. La máxima conversión para cada sustrato no superó el 4% a 300 min. En ninguna de las condiciones utilizadas, según se representa en la Figura 51 para los sustratos mencionados, a 40°C, 40 bar de H₂(g) y 0,4 mol L⁻¹.

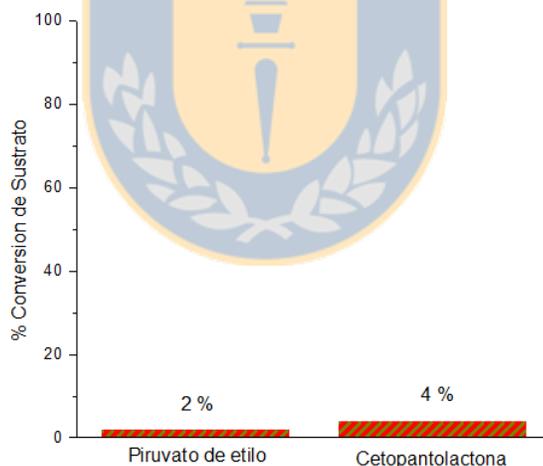


Figura 51: Hidrogenación de PE y CPL a 300 min., 40 °C, 40 bar en catalizador Ni/Al₂O₃.

Estos resultados indican que, en las condiciones operacionales utilizadas, el catalizador de 10%Ni/Al₂O₃ no es activo para la hidrogenación de enlaces C=O.

3.2.2. Hidrogenación de Estireno

A partir de los resultados de actividad catalítica de la sección 3.2.1, se decidió ensayar la actividad del catalizador de 10%Ni/Al₂O₃ en la hidrogenación de enlaces C=C, seleccionando la molécula de estireno por presentar enlaces C=C aromáticos y alifáticos que permiten evaluar la selectividad del catalizador.

Con el objetivo de trabajar en régimen cinético y catalítico [145,146], para esta molécula también se realizó un *screening* de las condiciones operacionales y experimentales que serán discutidas en los párrafos siguientes.

Se estudió el efecto de la temperatura de reacción para el catalizador 10%Ni/γ-Al₂O₃ sin adición de CeO₂ encontrándose elevados valores de conversión a todas las temperaturas estudiadas (Fig. 52) con selectividad hacia el etilbenceno de 100%. Los resultados obtenidos se ajustan a una cinética de pseudo primer orden (Fig. 53), con lo cual es posible obtener la constante de velocidad aparente (k_{ap}) para cada temperatura, las que se muestran en la Tabla 23. La dependencia de la k velocidad se muestra en las Figuras 54 y 55, en las que el gráfico tipo Arrhenius permite calcular la energía de activación aparente de 51,4 kJ mol⁻¹.

Tabla 23: Resultados de actividad catalítica en la hidrogenación de estireno con catalizador 10% de Ni nominal sobre Al₂O₃.

Temperatura °C	Conversión a 240 min	k veloc. ap. min ⁻¹ g cat. ⁻¹
30	99,4	0,18
40	100	0,30
50	100	0,53
60	100	1,12

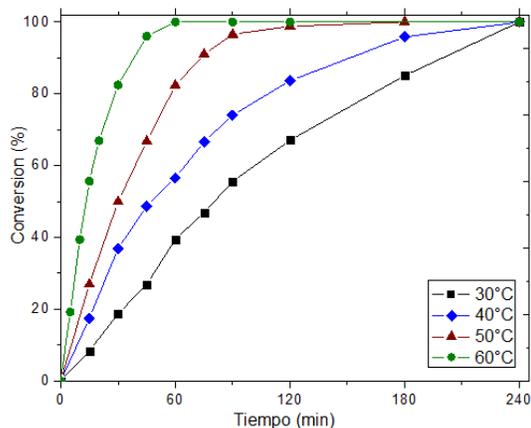


Figura 52: Conversión de estireno para el catalizador modelo 10%Ni/Al₂O₃.

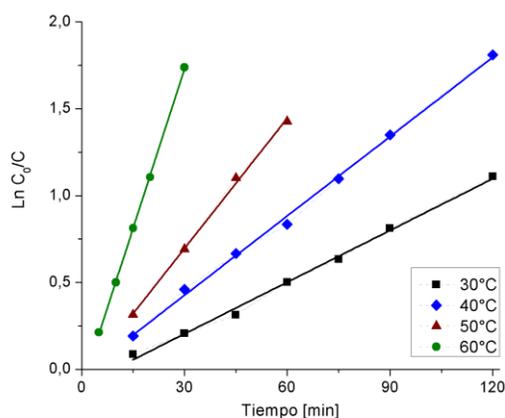


Figura 53: Determinación de k_{ap} para el catalizador modelo 10%Ni/Al₂O₃.

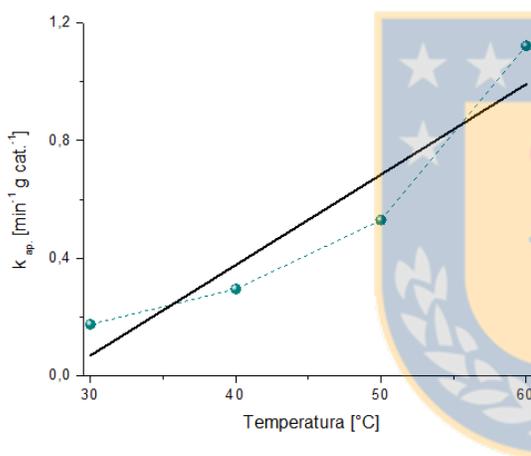


Figura 54: Efecto de la temperatura en la constante de velocidad aparente.

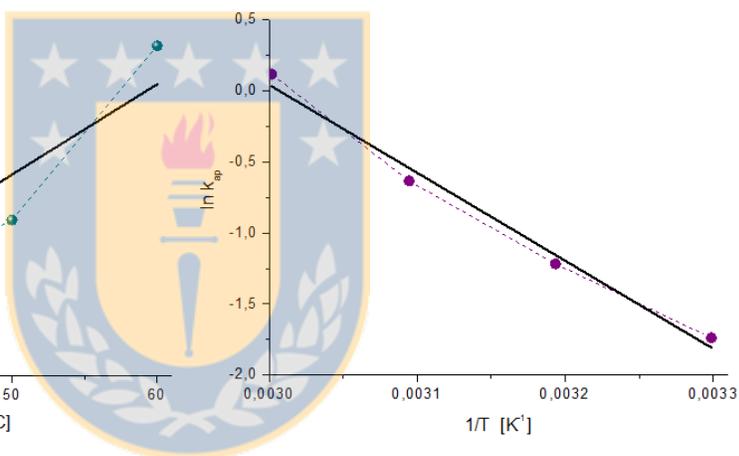


Figura 55: Determinación de la energía de activación aparente (E_{aap}).

A partir de estos resultados experimentales, se establecen las siguientes condiciones de reacción: concentración 0.4 mol L⁻¹, 50 mg de catalizador en relación nominal sustrato/metal 125:1 en hexano como disolvente, 4 MPa de H₂, 30 °C y agitación magnética de 600 rpm en un reactor semi-batch.

La Tabla 24 muestra los resultados obtenidos al evaluar la actividad catalítica para la hidrogenación de estireno en la Serie 1. Se observa que el catalizador que presenta mayor actividad catalítica es LaNiO_3 , el cual no contiene Ce en su composición, y el efecto del contenido de Al, para ese catalizador, es disminuir su actividad catalítica. Se observa que todos los catalizadores alcanzan un máximo de conversión sobre los 240 min de reacción con un 100% de selectividad hacia el etilbenceno. Los resultados de conversión (Fig. 56) se ajustan a una cinética de pseudo primer orden (Fig. 57) y permiten calcular la constante de velocidad aparente (k_{ap}) para cada catalizador, los que se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24: Resultados de hidrogenación de estireno para la Serie 1.

Ni nominal	Ce nominal	Catalizador	Conversión a 240 min	% Selectividad	k vel. ap. $\text{min}^{-1} \text{g cat.}^{-1}$
25%	0%	LaNiO_3	99,4	100	0,55
25%	10%	$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$	99,6	100	0,29
20%	0%	$\text{LaAl}_{0,18}\text{Ni}_{0,82}\text{O}_3$	89,7	100	0,13
20%	10%	$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Al}_{0,18}\text{Ni}_{0,82}\text{O}_3$	100	100	0,22

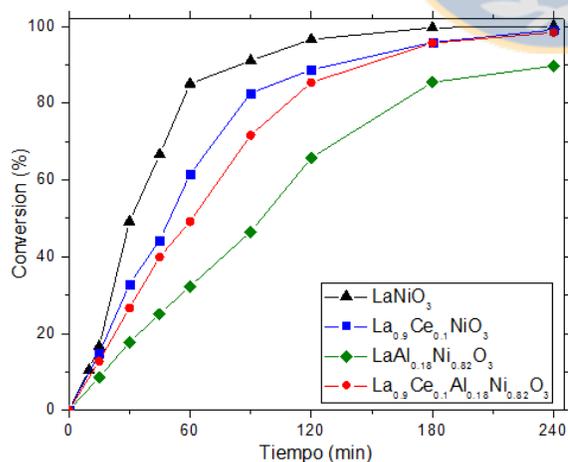


Figura 56: Conversión de estireno en catalizadores de la Serie 1.

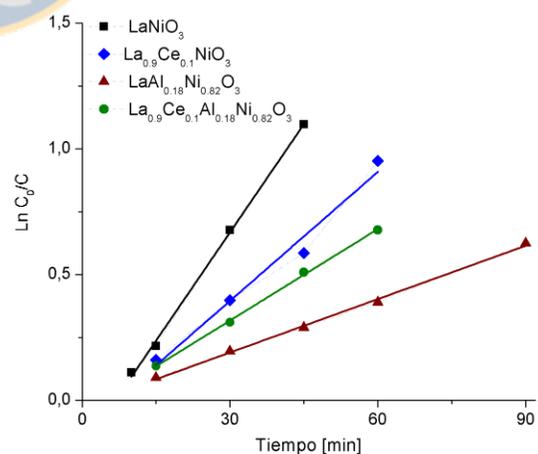


Figura 57: Determinación de k_{ap} para cada catalizador de Serie 1.

Para visualizar de mejor forma los resultados de la Tabla 24, la Figura 58 muestra el valor de la k de velocidad con distintos contenidos de Ni y Ce para los catalizadores de la Serie 1 en la hidrogenación de estireno. Se evidencia que el Ce produce un efecto diferente en la actividad, según el contenido de Ni en el catalizador, obteniendo que para estos sistemas promueve la actividad a mayor contenido de Ni.

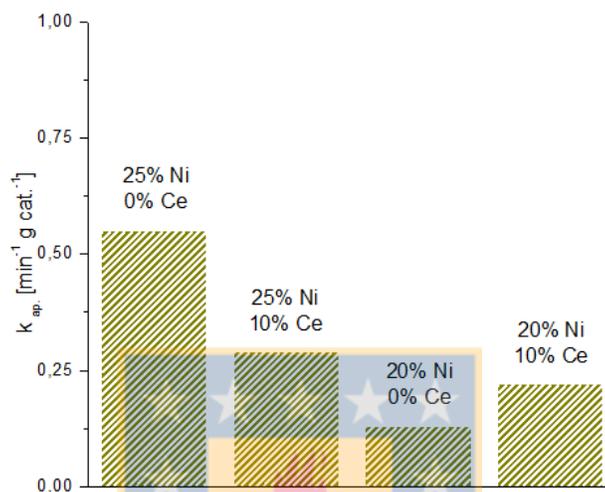


Figura 58: Constante de velocidad aparente obtenida para catalizadores de la Serie 1.

La Tabla 25 muestra los resultados obtenidos al evaluar la actividad catalítica para la hidrogenación de estireno en la Serie 2. Los resultados muestran un efecto positivo del contenido de Ce sobre la actividad catalítica de estos sistemas. En la Figura 59 se observa que a mayor $\% \text{CeO}_2$ aumenta no sólo la conversión, sino que también disminuye el tiempo en que se inicia la reacción. Los datos también se ajustan a una cinética de pseudo primer orden (Fig. 60), lo que permite calcular las constantes de velocidad que se muestran en la Tabla 25. El gráfico comparativo (Fig. 61) muestra claramente el aumento en la velocidad aparente de conversión con el contenido de CeO_2 . Estos resultados indican que la presencia de CeO_2 en íntimo contacto con la fase activa, promueve la capacidad del Ni en la activación del enlace $\text{C}=\text{C}$ alifático durante la reacción de hidrogenación de estireno en fase heterogénea manteniendo la selectividad en 100% con respecto al anillo de benceno y alcanzando el máximo de conversión sobre los 240 min.

Tabla 25: Resultados de hidrogenación de estireno para la Serie 2 de catalizadores con 10% de Ni.

Catalizador	% Ce	% Conversión a 240 min	% Selectividad	k veloc. ap. $\text{min}^{-1} \text{g cat.}^{-1}$
Ni/Al ₂ O ₃	0	99,4	100	0,18
Ni/5%CeO ₂ Al ₂ O ₃	5	99,6	100	0,23
Ni/10%CeO ₂ Al ₂ O ₃	10	100	100	0,35
Ni/15%CeO ₂ Al ₂ O ₃	15	100	100	0,94

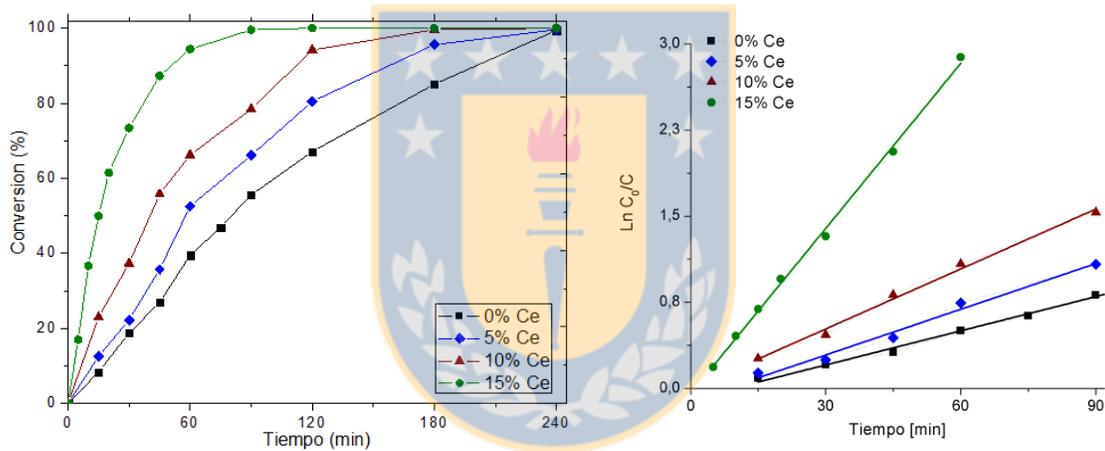


Figura 59: Conversión de estireno en catalizadores de la Serie 2.

Figura 60: Determinación de k_{ap} para cada catalizador de Serie 2.

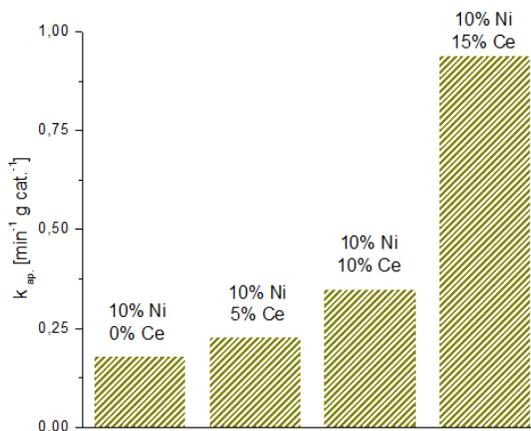


Figura 61: Constante de velocidad aparente obtenida para catalizadores de la Serie 2.

En Catálisis Heterogénea la forma correcta de comparar actividad catalítica es la conversión por sitio activo, denominado N_T (número de turnover o turnover frequency), para lo que es necesario conocer la dispersión metálica de la especie activa. Para proceder a este cálculo, es que aparece la mayor dificultad en los catalizadores de la Serie 1, que es la de conocer la dispersión del Ni reducido expuesto en la superficie, luego de la destrucción de la estructura en el tratamiento de pasivación. Debido a esta dificultad, para la Serie 1 se informa la estimación de átomos de Ni reducidos expuestos, ya que con las técnicas de caracterización utilizadas no es posible determinar su dispersión metálica. Sin embargo, para los catalizadores de la Serie 2 los cálculos se realizaron en base a la dispersión de Ni reducido en superficie. La Tabla 26 muestra los resultados de actividad catalítica referidos al sitio activo para la hidrogenación de estireno en ambas series utilizando los valores de Ni expuesto (Serie 1) y dispersión metálica (Serie 2) a partir de la quimisorción de H_2 (sección 3.1.6) y de CO (sección 3.1.7).

Tabla 26: Resultados de actividad en la hidrogenación de estireno para las Series 1 y 2.

%Ni nominal	%Ce nominal	Catalizador	k veloc. ap. s ⁻¹ mol de Ni expuesto ⁻¹	
			Q-H ₂	Q-CO
25	0	LaNiO ₃	83	261
	10	La _{0,9} Ce _{0,1} NiO ₃	19	63
20	0	LaAl _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	22	80
	10	La _{0,9} Ce _{0,1} Al _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	11	88
10	0	Ni/ γ-Al ₂ O ₃	23	---
	5	Ni/5%CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	23	---
	10	Ni/10%CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	32	---
	15	Ni/15%CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	82	---

Debido a que los resultados obtenidos a partir de ambas técnicas de quimisorción difieren significativamente, se decidió trabajar con los resultados de Q-H₂ recientemente reportado por Osorio et al. [100]. Los resultados de la Tabla 26 se muestran en forma gráfica en las Figuras 62 y 63. Cabe destacar, que a pesar de las dificultades para conocer o estimar la cantidad de Ni expuesto en los catalizadores de la Serie 1, se observa el mismo orden de magnitud en la constante de velocidad.

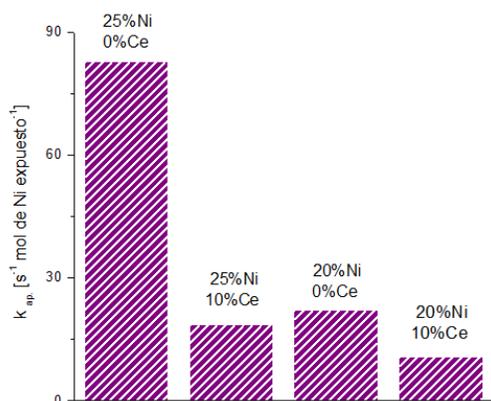


Figura 62: k_{ap} por mol de Ni expuesto en catalizadores de la Serie 1.

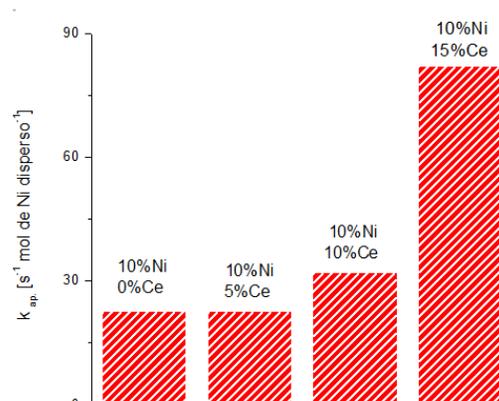


Figura 63: k_{ap} por mol de Ni disperso en catalizadores de la Serie 2.

En la Serie 1 se observa que el catalizador sin sustitución presenta una mayor actividad por sitio metálico de Ni expuesto y que el Ce disminuye la actividad por mol de Ni reducido, lo cual se debe a su efecto sobre la reducibilidad del sólido discutido anteriormente. Resulta evidente que la sustitución con Al disminuye la actividad por mol de Ni, lo cual se relaciona con la baja conversión detectada y su efecto estructural en el proceso de reducción, también discutido anteriormente. La menor actividad por mol de Ni expuesto se obtiene en el sistema con menor contenido de Ni, que está sustituido con Al y Ce y que presentó la mayor cantidad de Ni expuesto lo que sugiere que los efectos de los sustituyentes a nivel estructural y catalítico se encuentran estrechamente relacionados.

En la Serie 2 se encuentra que la actividad por mol de Ni disperso aumenta junto con el contenido de Ce. Esto se relaciona con los resultados de dispersión, conversión y la caracterización discutida anteriormente.

La mayor diferencia entre ambas series es en el catalizador que presenta la mayor actividad catalítica, que paradójicamente en la Serie 1 es el sin Ce ($LaNiO_3$) y para la Serie 2 es el con mayor contenido de Ce ($Ni/15\%CeO_2-\gamma-Al_2O_3$) sin embargo, las notables diferencias en el método de preparación justifican esta diferencia, y el efecto claro del Ce solamente se puede evaluar en la Serie 2, que actúa como promotor.

3.2.3. Hidrogenación de Dimetilitaconato (DMI)

El estudio de la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de DMI se realizó en las Series 1 y 2 bajo las mismas condiciones descritas anteriormente.

La Tabla 27 resume los resultados obtenidos en la hidrogenación de DMI en la Serie 1. Los resultados establecen que el catalizador que presenta mayor actividad catalítica es $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$ y $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Al}_{0,18}\text{Ni}_{0,82}\text{O}_3$, ambos con un contenido de 10%Ce en su composición, lo cual demuestra que la presencia de Ce favorece la reducción del Ni y por lo tanto la actividad catalítica. La Figura 64 muestra conversiones cercanas al 50% a los 240 min de reacción, que se mantiene con un 100% de selectividad hacia el dimetil 2-metilsuccinato o 2-metilbutanodioato de dimetilo (CAS 1604-11-1). El ajuste a una cinética de pseudo primer orden (Fig. 65) permite calcular la constante de velocidad aparente (k_{ap}) y la Figura 66 facilita la comparación de las k de velocidad aparente.

Tabla 27: Resultados de la hidrogenación de DMI para la Serie 1.

%Ni nominal	%Ce nominal	Catalizador	% Conversión a 240 min	% Selectividad	k veloc. ap. $\text{min}^{-1} \text{g cat.}^{-1}$
25	0	LaNiO_3	43,0	100	0,11
25	10	$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$	65,3	100	0,24
20	0	$\text{LaAl}_{0,18}\text{Ni}_{0,82}\text{O}_3$	39,5	100	0,10
20	10	$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Al}_{0,18}\text{Ni}_{0,82}\text{O}_3$	46,3	100	0,21

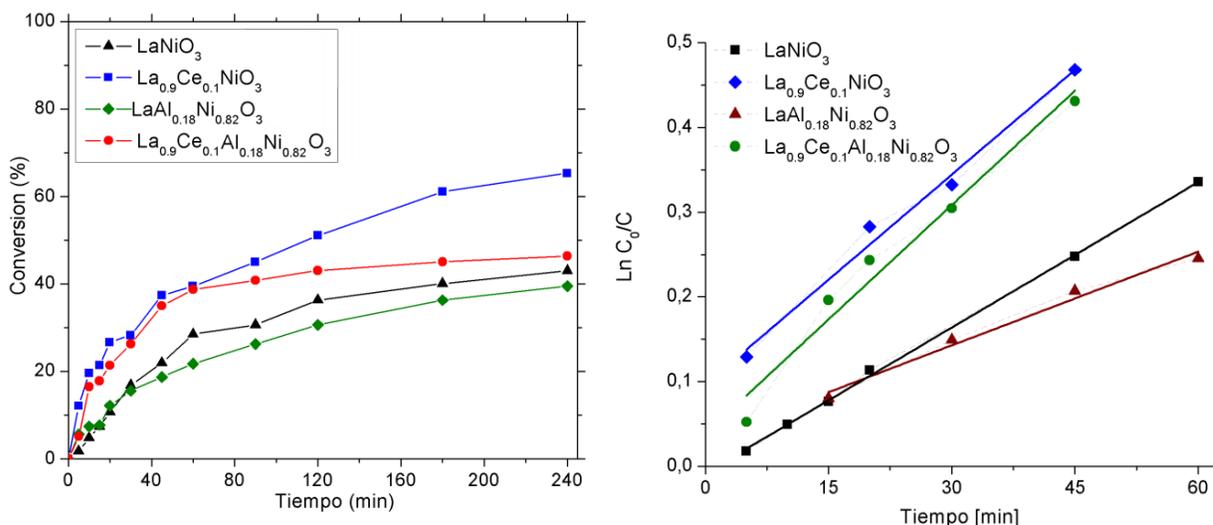


Figura 64: Conversión de DMI en Figura 65: Determinación de k_{ap} para cada catalizadores de la Serie 1.

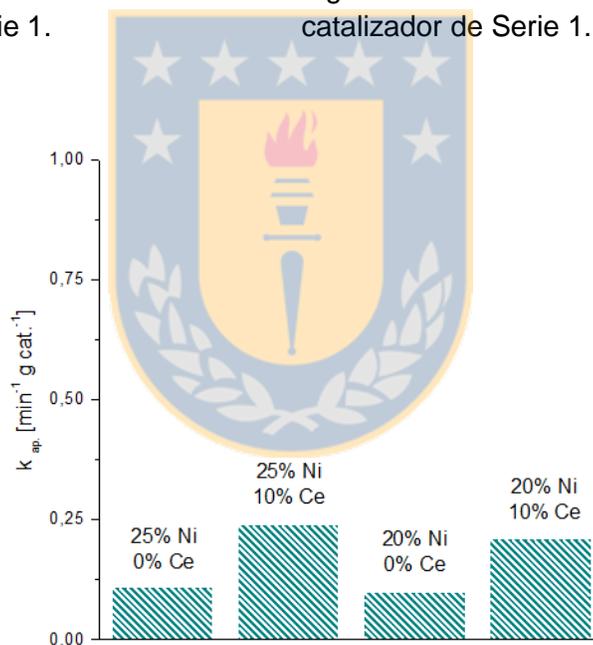


Figura 66: Constante de velocidad aparente obtenida para catalizadores de la Serie 1.

La Tabla 28 muestra los resultados obtenidos al evaluar el efecto del contenido de Ce en la actividad catalítica para la hidrogenación de DMI en la Serie 2. La Figura 67 muestra que un bajo porcentaje de Ce en el soporte disminuye la actividad, la que se ve favorecida a mayor contenido de Ce, sin superar a $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cuyo soporte no fue

modificado con Ce. En esta Figura también se observa que al inicio de la reacción la conversión es la misma para todos los catalizadores, independiente del contenido de Ce. La Figura 68 muestra el ajuste a una cinética de pseudo primer orden para informar la actividad catalítica como constante de velocidad aparente. La Figura 69 muestra en forma gráfica el aumento con el contenido de CeO₂ en la velocidad de conversión activando la reacción sobre un contenido de 5%Ce. Estos resultados nuevamente indican que la presencia de CeO₂ en íntimo contacto con la fase activa, promueve la capacidad del Ni en la activación del enlace C=C alifático durante la reacción de hidrogenación de DMI en fase heterogénea, de forma que a bajo contenido la rapidez es menor y la conversión inicial es la misma, sin efecto del contenido de Ce. La selectividad se mantiene en 100% hacia el 2-metilbutanodioato de metilo, con conversiones superiores al 50% a los 240 min.

Tabla 28: Resultados de hidrogenación de DMI para la Serie 2 de catalizadores con 10% de Ni.

Catalizador	% Ce	% Conversión a 240 min	% Selectividad	k veloc. ap. min ⁻¹ g cat. ⁻¹
Ni/Al ₂ O ₃	0	98,4	100	0,41
Ni/5%CeO ₂ Al ₂ O ₃	5	51,7	100	0,15
Ni/10%CeO ₂ Al ₂ O ₃	10	55,5	100	0,20
Ni/15%CeO ₂ Al ₂ O ₃	15	70,9	100	0,27

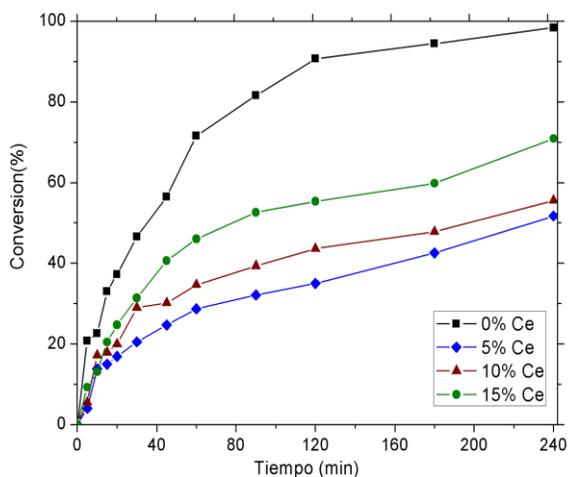


Figura 67: Conversión de DMI en catalizadores de la Serie 2.

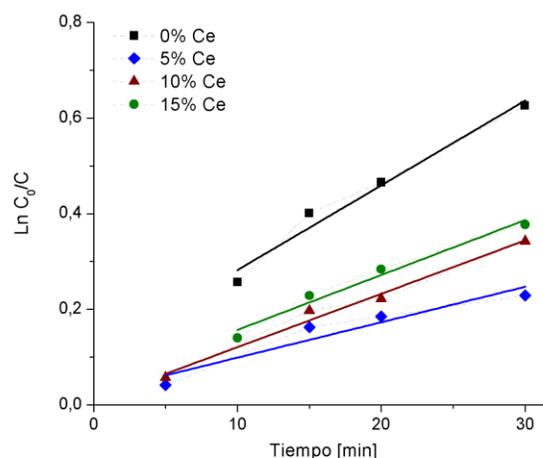


Figura 68: Determinación de k_{ap} para cada catalizador de Serie 2.

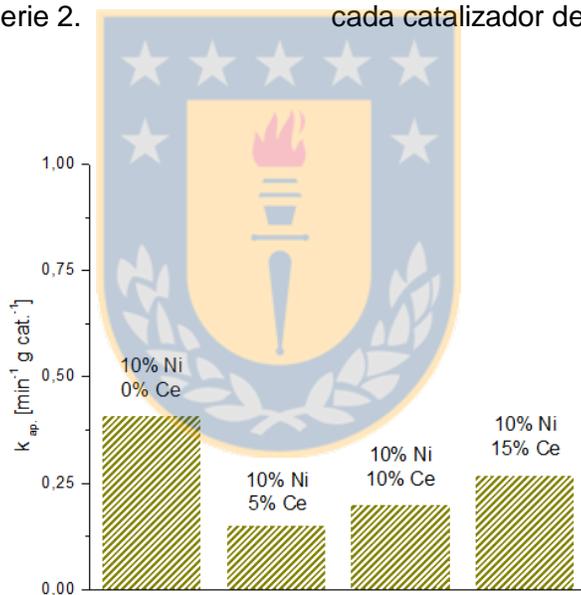


Figura 69: Constante de velocidad aparente obtenida para catalizadores de la Serie 2.

Para tener una visión comparativa de la actividad catalítica para ambas series, en la Tabla 29 se muestran los resultados de la determinación de k_{ap} por mol de Ni reducido para todos los catalizadores estudiados en la hidrogenación de DMI.

Tabla 29: Resultados de actividad catalítica en la hidrogenación de DMI

%Ni nominal	%Ce nominal	Catalizador	k veloc. ap. s ⁻¹ mol de Ni expuesto ⁻¹	
25	0	LaNiO ₃	17	53
	10	La _{0,9} Ce _{0,1} NiO ₃	15	52
20	0	LaAl _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	17	62
	10	La _{0,9} Ce _{0,1} Al _{0,18} Ni _{0,82} O ₃	10	83
10	0	Ni/ γ -Al ₂ O ₃	53	---
	5	Ni/5%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	15	---
	10	Ni/10%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	18	---
	15	Ni/15%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	24	---

Debido a que los resultados obtenidos a partir de ambas técnicas de quimisorción difieren significativamente, por la misma razón anterior (Sección 3.2.2.) se decidió trabajar con los resultados de Q-H₂. Las Figuras 70 y 71 muestran gráficamente los resultados de k_{ap} por mol de Ni reducido en superficie para ambas series de catalizadores. Nuevamente se observa el mismo orden de magnitud en las constantes de velocidad, indicando que la actividad de los sistemas es comparable, con tendencias diferentes a las descritas para la reacción de hidrogenación de estireno en la sección anterior.

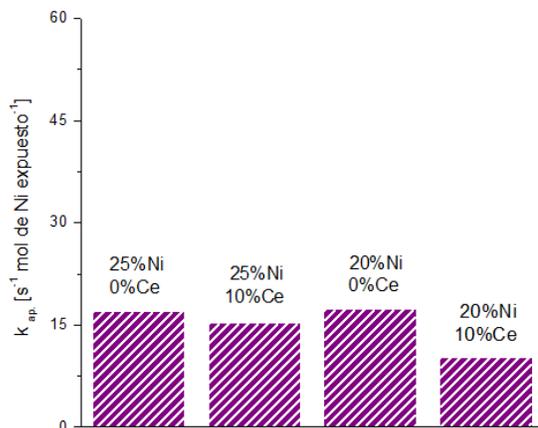


Figura 70: k_{ap} en DMI por mol de Ni expuesto en catalizadores de la Serie 1.

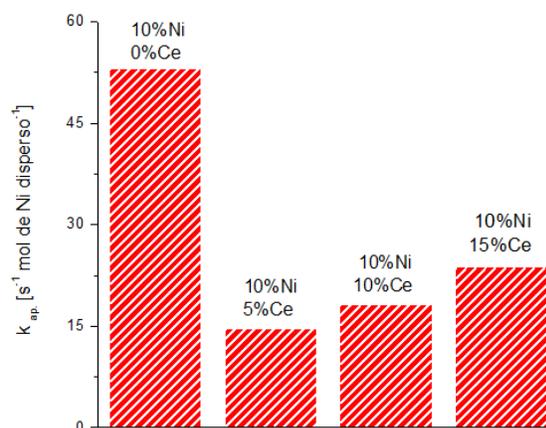


Figura 71: k_{ap} en DMI por mol de Ni disperso en catalizadores de la Serie 2.

En la Serie 1 la actividad por mol de Ni expuesto es bastante similar para todos los sistemas por lo cual es difícil establecer o atribuir una acción al efecto del contenido metálico en la estructura tipo perovskita. Por ejemplo, la actividad del catalizador sin sustitución y de 25% de Ni nominal es similar y levemente inferior a aquel que sólo posee sustitución de Al con 20% de Ni nominal. Estos resultados se pueden relacionar con que ambos catalizadores presentan similares datos de conversión y cantidad de Ni expuesto. Por otro lado, la menor actividad por mol de Ni expuesto se obtiene en aquel sistema con menor contenido de Ni, que está sustituido con Al y Ce, el que presentó la mayor cantidad de Ni expuesto. Esto sugiere que la suma de los primeros dos factores produce la disminución de la actividad observada en la conversión de DMI.

En la Serie 2, a diferencia de la reacción de hidrogenación de estireno (Sección 3.2.2), la mayor actividad por mol de Ni se obtiene en el sistema cuyo soporte no fue modificado con Ce y que además presenta la menor dispersión metálica. Sin embargo, para contenidos Ce mayores al 5% se produce un aumento en la actividad catalítica por mol de Ni, lo que se puede relacionar con un aumento en la dispersión del Ni con el contenido de Ce.

El intento de comparar los catalizadores con mayor actividad catalítica de cada serie no es conclusivo, y se hace evidente la necesidad de profundizar en el estudio del efecto del Ce y/o del Al en relación a distintos contenidos de Ni en lo que refiere a las propiedades estructurales y catalíticas y su estrecha relación observada en el estudio para los catalizadores preparados a partir de la destrucción de la estructura tipo perovskita.



4. CONCLUSIONES

En relación a las propiedades estructurales de los catalizadores preparados:

Serie 1

Para los catalizadores calcinados, la sustitución parcial de los cationes A y B por Ce y Al produce efectos estructurales que afectan su reducibilidad. El contenido de Ce aumenta la S_{BET} y promueve la formación de fases segregadas de Ni^{2+} (NiO) como partículas altamente dispersas. En cambio, el Al produce un aumento en la S_{BET} y en el V_{P} , estabilizando o manteniendo la estructura perovskita sin presencia de fases segregadas. Ambos elementos no modifican significativamente el tamaño de cristal de LaNiO_3 .

En los catalizadores pasivados, el Ce promueve la destrucción completa de la estructura perovskita a partir de la reducción del Ni^{3+} a menor temperatura, y aumenta la heterogeneidad de la distribución de las especies, produciendo un aumento en el porcentaje de Ni expuesto en relación con el sistema no sustituido y aquel sustituido con Al. En cambio, el Al demuestra una fuerte interacción con la estructura precursora manteniendo su difractograma y permitiendo sólo su destrucción parcial. Además, aumenta la temperatura de reducción de Ni^{2+} , distribuyendo de forma heterogénea especies intermedias, La_2NiO_4 y $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, en superficie. El Al no produce efectos significativos sobre la cantidad final de Ni expuesto.

Serie 2

La modificación del soporte de Al_2O_3 con distintos contenidos de Ce también produce efectos estructurales que se traducen en la reducibilidad. Por ejemplo, la modificación del soporte con Ce disminuye la S_{BET} y el V_{P} sin modificación significativa en el tamaño de cristal de NiO y de los ángulos de difracción. En los sólidos reducidos, su incorporación favorece la reducción del Ni presente como NiO en los catalizadores, al debilitar o disminuir su interacción con el soporte observado, en que el pico ancho de reducción del $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ comienza a crecer en intensidad y se desplaza a menor

temperatura con el contenido de Ce. Se observa, además, que disminuye el tamaño de las partículas de Ni de forma homogénea y la reducción de pequeños componentes a temperaturas inferiores ($\sim 220^{\circ}\text{C}$ y 290°C) relacionados con especies aisladas de Ce no detectadas en DRX y la reducción de $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ en el CeO_2 presente en los sólidos a temperatura $\sim 750^{\circ}\text{C}$. Esto produce que la dispersión metálica aumente junto con el contenido de Ce impregnado en el soporte modificado.

En relación a las propiedades catalíticas de los catalizadores preparados:

Serie 1

En la reacción de hidrogenación de estireno se obtuvo la mayor actividad catalítica en LaNiO_3 , el cual presentó una alta conversión a menor % de Ni expuesto que su sistema de comparación (25%Ni nominal). La sustitución con Ce y/o Al disminuye la actividad catalítica y se observan actividades similares a distintos % de Ni expuesto. Los resultados contrastan con lo esperado según S_{BET} y % de Ni expuesto, por lo cual es posible relacionarlos a factores estructurales propios de la reacción que no fueron analizados profundamente en el presente estudio. En todos los catalizadores se obtiene un 100% de conversión a 240 min y, un 100% de selectividad hacia el etilbenceno.

En la reacción de hidrogenación del DMI los catalizadores presentan actividades catalíticas similares a distintos % de Ni expuesto, S_{BET} y tipo de sustitución, descartando la posibilidad de relacionar este comportamiento a un factor específico según el estudio realizado. Al incorporar Ce y/o Al disminuye la actividad, aunque no significativamente, alcanzando conversiones cercanas al 50% a los 240 min y, un 100% de selectividad hacia el 2-metilbutanodioato de metilo.

Serie 2

En la reacción de hidrogenación de estireno se observó el significativo efecto positivo del contenido de Ce sobre la actividad catalítica a partir del aumento en la velocidad aparente de conversión con el contenido de CeO_2 . La presencia de CeO_2 en íntimo contacto con la fase activa promueve la capacidad del Ni en la activación del enlace C=C alifático durante la reacción de hidrogenación de estireno en fase heterogénea manteniendo la selectividad en 100% con respecto al anillo de benceno y alcanzando el máximo de conversión a los 240 min.

En la reacción de hidrogenación del DMI se obtuvo la mayor actividad en el $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ cuyo soporte no se encuentra modificado con Ce. Un bajo porcentaje de Ce impregnado produce una disminución de la actividad, activando la reacción y aumentando su velocidad de conversión sobre un contenido de 5%Ce. La selectividad se mantiene en 100% hacia el 2-metilbutanodioato de metilo con conversiones superiores al 50% a los 240 min en todos los catalizadores.



5. BIBLIOGRAFÍA

- [1].- American Chemical Society Report, Technology Vision 2020, the Chemical Industry, (1996)
Disponibile online <http://www.chemicalvision2020.com/pdfs/chemvision.pdf>
- [2].- Fechete I., Wang Y., Védrine J.C. *Catalysis Today* 189 (2012) 2–27.
- [3].- Anastas P. T., Warner J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, 1998, p.30.
- [4].- Liu Y., Zhao G. Wang D., Li Y. *National Science Review* 2 (2015) 150–166.
- [5].- Bell, A.T. *Science* 299 (2003) 1688–1691.
- [6].- Armor J.N. *Catalysis Today* 163 (2011) 3–9.
- [7].- B.S. Barros, D.M.A. Melo, S. Libs, A. Kiennemann, *Applied Catalysis A: General* 378 (2010) 69–75.
- [8].- Rezlescu N., Rezlescu E., Popa P.D., Doroftei C., Ignat M., *Romanian Reports in Physics* 65(4) (2013) 1348–1356.
- [9].- Meadowcroft D.B. *Nature* 226 (1970) p.847.
- [10].- Voorhoeve R.J.H., Remeika J.P., Freeland P.E., Mathias B.T. *Science* 177 (1972) p.353.
- [11].- Alifanti M., Kirchnerova J., Delmon B., Klavana D., *Applied Catalysis A* 262 (2004) 167-176.
- [12].- Liang Q., Wu X., Weng D., Lu Z. *Catalysis Communications* 9 (2008) p.202.
- [13].- Stojanovic M., Mims C., Moudallal H., Yang Y., Jacobson A.J. *Journal of Catalysis* 166:2 (1997) 324–332.
- [14].- Kiennemann A., Petit C., Roger A., Pitchon C., Curr V. *Topics in Catalysis* 3 (2002) p.147.
- [15].- Lombardo E.A., Ulla M.A. *Research on Chemical Intermediates* 24 (1998) p.581.

- [16].- Petunchi J.O., Ulla M.A., Marcos J.A., Lombardo E.A. *Journal of Catalysis* 70 (1981) p.536.
- [17].- Ichimura K., Inoue Y., Yasumori I. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 54 (1981) p.1787.
- [18].- Schlom D.G., Chen L.Q., Pan X., Schmehl A., Zurbuchen M.A. *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 2429–2454
- [19].- Barbero B.P., Gamboa J.A., Cadús L.E. *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 21–30.
- [20].- Krause T.R. *Applied Catalysis A: General* 334 (2008) 311–320.
- [21].- Zhu J., Li H., Zhong L., Xiao P., Xu X., Yang X., Zhao Z., Li J. *ACS Catalysis* 4 (9) (2014) 2917-2940.
- [22].- Arandiyán H.R., Parvari M. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 26(1) (2009) 63-74.
- [23].- Rui P., Xiaodong W., Chengzhe Q., Duan W. *Solid State Ionics* 176 (2005) p.965.
- [24].- Pecchi G., Reyes P., Zamora R., Campos C., Cadús L.E., Barbero B.P. *Catalysis Today* 133 (2008) 420–427.
- [25].- Tejuca L.G., Fierro J.L.G., Tascón J. *Advances in Catalysis* 36 (1989) 237–328.
- [26].- Escalona N., Aranzuez W., Leiva K., Martínez N., Pecchi G. *Applied Catalysis A: General* 481 (2014) 1–10.
- [27].- Courty P., Ajot H., Marcilly C., Delmon B. *Powder Technology* 7 (1973) 21.
- [28].- Leanza R., Rosetti I., Fabbrini L., Oliva C., Forni L. *Applied Catalysis B: Environmental* 28 (2000) 55.
- [29].- Toniolo J.C., Lima M.D., Takimi A.S., Bergmann C.P., *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 561–571.
- [30].- González A., Martínez Tamayo E., Beltrán A., Cortés V. *Catalysis Today* 33 (1997) 361.

- [31].- Huang L., Zhang F., Wang N., Chen R., Hsu A.T. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 1272-1279.
- [32].- Pecchi G., Reyes P., Figueroa A., J. Fierro *Catalysis Today* 62 (2000) 209-217.
- [33].- Irusta S., Pina M.P., Menéndez M., Santamaría J. *Journal of Catalysis* 179 (1998) 400-412.
- [34].- Sinqin G., Petit C., Hindermann J., Kiennemann A. *Catalysis Today* 70 (2001) 183–196.
- [35].- Santos J.C., Souza M.J., Ruiz J.A., Melo D.M., Mesquita M.E., Garrido A.M. *Journal of the Brazilian Chemistry Society* 23 (10) (2012)1858-1862.
- [36].- Chen M., Zheng X. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 221 (2004) 77–80.
- [37].- Van Bokhoven J.A. *ChemCatChem* 1 (2009) 363–364.
- [38].- Mamontov E., Egami T., Brezny R., Koranne M., Tyagi S. *The Journal of Physical Chemistry B (ACS Publications)* 104 (2000) 11110–11116.
- [39].- Adhikari S., Fernando S., Haryanto A. *Catalysis Today* 129 (2007) 355–364
- [40].- Zhang R.D., Luo N., Chen B.H., Kaliaguine S. *Energy & Fuels* 24 (2010) 3719-3726
- [41].- Lima S.M, Assaf, J.M, Pena M.A. y Fierro J.L.G. *Applied Catalysis A* 311 (2006) 94-104.
- [42].- Gallego G.S., Gallego Marín J., Batiot-Dupeyrat C., Berrault J., Mondragon F. *Applied Catalysis A* 369 (2009) 97-103.
- [43].- Cui Y., Galvita V., Rihko-Struckmann L., Lorenz H, Sundmacher K. *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 29–37.
- [44].- Franchini, C.A., Aranzuez W., Duarte de Farias A.M., Pecchi G., Fraga M.A. *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 193-202.
- [45].- De Lima, S.M., Da Silva A.M., Da Costa L.O., Assaf J.M., Mattos L.V., Sarkari R., Venugopal A., Noronha F.B., *Applied Catalysis B* 121-122 (2012) 1-9.

- [46].- Escalona N., Aranzaez W., Leiva K., Martínez N., Pecchi G. *Applied Catalysis A: General* 481 (2014) 1-10.
- [47].- Pecchi G., Morales R., Delgado E., Jiménez R., Fraga M. *Journal of the Chilean Chemistry Society* 59 (4) (2014) 2725-2730.
- [48].- Sengupa S., Ray K., Deo G. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 11462 - 11472.
- [49].- Ahmed W., Noor El-Din M.R., Aboul-Enein A.A., Awadallah A.E. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 25 (2015) 359-366.
- [50].- Wang R., Li Y., Shi R., Yang M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 344 (2011) 122–127.
- [51].- Ratchahat S., Kodama S., Tanthapanichakoon W., Sekiguchi H. *Chemical Engineering Journal* 278 (2015) 224–233.
- [52].- Ratchahat S., Kodama S., Tanthapanichakoon W., Sekiguchi H. *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 11809 -11822.
- [53].- Dong Ch., Jin L., Tao S., Li Y., Hu H., *Fuel Processing Technology* 136 (2015) 112–117.
- [54].- Mazumder J., De Lasa H. *Applied Catalysis B: Environmental* 168-169 (2015) 250–265.
- [55].- Bang Y., Park S., Ju Han S., Yoo J., Hwan Song J., Ho Choi J., Hyuk Kang K., Kyu Song I. *Applied Catalysis B: Environmental* 180 (2016) 179–188.
- [56].- AbdelDayem H.M., Faiz M., Abdel-Samad H.S., Hassan S. A. *Journal of Rare Earths* 33(6) (2015) 611-618.
- [57].- Cárdenas-Lizana F., Gómez-Quero S., Amorim C., Keane M.A. *Applied Catalysis A: General* 473 (2014) 41–50
- [58].- Feng Y., Hao J., Liu W., Yao Y. , Cheng Y. , Xu H. *Chinese Chemical Letters* 26 (2015) 709–713

- [59].- Cheng H., Meng X., Wu Ch., Shan X., Yu Y., Zhao F. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 379 (2013) 72–79.
- [60].- Li F., Yi X., Zheng J., Jin H., Fang W. *Catalysis Communications* 11 (2009) 266–271.
- [61].- Hu Sh., Xue M., Chen H., Sun Y., Shen J. *Chinese Journal of Catalysis* 32 (6) (2011) 917–925.
- [62].- Shi T., Li H., Yao L., Ji W., Au Ch. *Applied Catalysis A: General* 425–426 (2012) 68–73
- [63].- Moraes T.S., Rabelo R.C., Ribeiro M.C., Mattos L.V., Kourtelesis M., Ladas S., Verykios, Noronha F.B. *Catalysis Today* 242 (2015) 35–49.
- [64].- Meng F., Li Z., Liu J., Cui X., Zheng H. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 23 (2015) 250-258.
- [65].- Konishcheva M.V., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Zyryanova M.M., Pakharukova V.P., Simonov P.A., Sobyandin V.A. *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 14058-14063.
- [66].- Zeng Y., Ma H., Zhang H., Ying W., Fang D. *Fuel* 162 (2015) 16–22.
- [67].- Ding M.Y., Tu J.Y., Wang T.J., Ma L.L., Wang C.G., Chen L.G.. *Fuel Processing Technology* 134 (2015) 480–486
- [68].- Liao X., Zhang Y., Hill M., Xia X., Zhao Y., Jiang Z. *Applied Catalysis A: General* 488 (2014) 256-264.
- [69].- Zhang R., Wang H., Hou X., *Chemosphere* 97 (2014) 40–46.
- [70].- Iriondo A., Barrio V.L., Cambra J.F., Arias P.L., Guemez M.B., Sanchez-Sanchez M.C., Navarro R.M., Fierro J.L.G. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11622-11633.
- [71].- Yang R., Xing Ch., Lva Ch., Shi L., Tsubaki N. *Applied Catalysis A: General* 385 (2010) 92–100.
- [72].- Osorio-Vargas P., Flores-González N., Navarro R.M., Fierro J.L.G., Campos C.H., Reyes P. *Catalysis Today* 259 (2015) 27–38.

- [73].- Zhang Ch., Li Sh., Wu G., Gong J. *Catalysis Today* 233 (2014) 53-60.
- [74].- Iulianelli A., Liguori S., Vita A., Italiano C., Fabiano C., Huang Y., Basile A. *Catalysis Today* 259 (2016) 368–37.
- [75].- Navarro R.M., Guil-Lopez R., Ismail A.A., Al-Sayari S.A., Fierro J.L.G., *Catalysis Today* 242 (2014) 60-70.
- [76].- Roy B., Sullivan H., Leclerc C.A. *Journal of Power Sources* 196 (2011) 10652–10657.
- [77].- Betti C., Badano J., Maccarrone M.J., Mazzieri V., Vera C., Quiroga M. *Applied Catalysis A: General* 435–436 (2012) 181–186
- [78].- Chen, B., Dingerdissen U., Krauter J.G.E., Rotgerink L., Mobus K., Ostgard D.J., Panster P., Riermeier T.H., Seebald S., Tacke T., Trauthwein H., *Applied Catalysis* 280 (2005) 17-46.
- [79].- Nakagawa Y., Tomishige K. *Catalysis Communications* 12 (2010) 154–156.
- [80].- Liu B.S., Rui G., Chang R.Z. *Applied Catalysis A: General* 335 (2008) 88–94.
- [81].- Shekhah O., Ranke W., Schlögl R. *Journal of Catalysis* 225 (2004) 56–68.
- [82].- Oliveira A.C., Valentini A., Nobre P.S.S., Rangel M.C., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 75 (2002) 1–4.
- [83].- Kovacevic M., Agarwal S., Mojet B.L., Van Ommen J.G., Lefferts L. *Applied Catalysis A: General* 505 (2015) 354–364
- [84].- Ma X., Jiang T., Han B., Zhang J., Miao S., Ding K., An G., Xie Y., Zhou Y., Zhu A. *Catalysis Communications* 9 (2008) 70.
- [85].- Cheng Y.M., Chang J.R., Wu J.C. *Applied Catalysis A: General* 24 (1986) 273.
- [86].- Anderson J.A., Falconer S.E., Galán-Fereres M. *Spectrochimica Acta Part A* 53 (1997) 2627–2639.
- [87].- Gao S., Li W., Cao R. *Journal of Colloid and Interfaces Science* 441 (2015) 85-89.

- [88].- Molnár A., Sárkány A., Varga M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 173 (2001) 185–221.
- [89].- Qian Y., Liang S., Wang T., Wang Z., Xie W., Xu X. *Catalysis Communications* 12 (2011) 851–853
- [90].- Badano J., Lederhos C., Quiroga M., L'Argentièrre P., Coloma-Pascual F. *Quimica Nova* 33(1) (2010) 48–51.
- [91].- Betti C., Badano J., Maccarrone M.J., Mazzieri V., Vera C., Quiroga M. *Applied Catalysis A: General* 435–436 (2012) 181–186.
- [92].- Badano J.M., Quiroga M., Betti C., Vera C., Canavese S., Coloma-Pascual F. *Catalysis Letters* 137 (2010) 35–44.
- [93].- Corvaisier F., Schuurman Y., Fecant A., Thomazeau C., Raybaud P., Toulhoat H., Farrusseng D., *Journal of Catalysis* 307 (2013) 352-361.
- [94].- Ahna S.H., Park Y.H., Jacobs P.A., *Studies in Surface Science and Catalysis* 159 (2006) 349.
- [95].- RajanBabu T. V., Radetich B., You K.K., Ayers T.A., Casalnuovo A.L., Calabrese J .C. *Journal of Organic Chemistry* 64 (1999) 3429-3447.
- [96].- Augustine R.L., Goel P., Mahata N., Reyes C., Tanielyan S.K. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 216 (2004) 189–197.
- [97].- Blaser H.U., Jalett H.P., Muller M., Studer M. *Catalysis Today* 37 (1997) 441.
- [98].- Ohkuma T., Koizumi M., Yoshida M., Noyori R. *Organic Letters* 2(12) (2000) 1749-1751.
- [99].- Bradford M., Vannice M., *Applied Catalysis A: General* 142 (1996) 73.
- [100].- P. Osorio-Vargas, C. Campos, R. Navarro, J. L.G. Fierro, P. Reyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 407 (2015) 169–181.
- [101].- Wei J, Iglesia E. *Journal of Catalysis* 224(2) (2004) 370–383.

- [102].- Shah V., Li T., Cheng H., Baumert K., Sholl D.S. Fuel Chemistry Division Preprints 47(1) (2002) 217-218.
- [103].- Geyer R., Hunold J., Keck M., Kraak P., Pachulsk A., Schödel R. Chemie Ingenieur Technik 1-2(84) (2012) 160–164.
- [104].- Martinelli D.M., Melo D.M., Garrido-Pedrosa A.M., Martinelli A.E., Melo M.A, Batista M.K., Bitencourt R.C. Materials Sciences and Applications 3 (2012) 363-368.
- [105].- Pecchi G., Reyes P., Zamora R., Cadus L.E., Fierro J.L.G. Journal of Solid State Chemistry 181 (2008) 905-912.
- [106].- Yoshii K., Journal of Solid State Chemistry. 159 (2001) 204-208.
- [107].- Kuras M., Roucou R., Petit C. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 265 (2007) 209–217.
- [108].- Rivas M.E., Fierro J.L.G., Guil-López R., Peña M.A., La Parola V., Goldwasser M.R. Catalysis Today 133–135 (2008) 367–373.
- [109].- Wu G., Li S., Zhang C., Wang T., Gong J. Applied Catalysis B: Environmental 144 (2014) 277-285.
- [110].- Da Silva A.A., Da Costa L.O., Mattos L.V., Noronha F.B. Catalysis Today 213 (2013) 25–32.
- [111].- Siqueira-Moraes T., Rabelo-Neto R., Ribeiro M., Veiga-Mattos L., Kourtelesis M., Ladas S., Verykios X., Noronha F.B. Applied Catalysis B: Environmental 181 (2016) 754–768.
- [112].- Dongil A.B., Pastor-Pérez L., Sepúlveda-Escribano A., Reyes P. Applied Catalysis A: General 505 (2015) 98–104.
- [113].- Moradi G.R., Khosravian F., Rahmanzadeh M. Chinese Journal of Catalysis 33 (2012) 797-801.
- [114].- Wang N., Yu X., Wang Y., Chu W., Liu M. Catalysis Today 212 (2013) 98–107.

- [115].- Su Y.J., Pan K.L., Chang M.B. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 4917-4925.
- [116].- Jha A., Jeong D.W., Jang W.J., Lee Y.L., Roh H.S. *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 9209-9216
- [117].- Koo K.Y., Roh H.S., Jung U.H., Yoon W.L.. *Catalysis Today* 185 (2012) 126–130.
- [118].- Álvarez-Solar C.L.. Tesis para optar al Grado de Licenciado en Química (2015) 34-36.
- [119].- Provendier H., Petit C., Estournes C., Libds S., Kienemann A. *Applied Catalysis A: General*. 180 (1999) 163-173.
- [120].- Falcon H., Carbonio E.E., Fierro J.L. *Journal of Catalysis* 203 (2001) 264-272.
- [121].- Batiot-Dupeyrat C., Valderrama G., Meneses A., Martínez F., Barrault J., Tativouet J.M. *Applied Catalysis A: General* 248 (2003) 143-151.
- [122].- De Lima S.M., Da Silva A.M., Da Costa L.O., Assaf J.M., Jacobs G., Davis B.H., Mattos L.V, Noronha F.B. *Applied Catalysis A: General* 377 (2010) 181–190
- [123].- Yang R., Wu J., Li X., Zhang X., Zhang Z., Guo J. *Applied Catalysis A: General* 383 (2010) 112–118.
- [124].- Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Kerzhentsev M.A., Yashnik S.A., Prosvirin I.P., Mota N., Navarro R.M, Fierro J.L.G., Ismagilov Z.R. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 20992–21006.
- [125].- Dhanala V., Maity S.K., Shee D. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 27 (2015) 153–163.
- [126].- Koo K.Y., Rah H., Seo Y.T., Seo D.J., Yoen W., Park S.B., *Applied Catalysis A: General* 340 (2008) 183-190.
- [127].- Seo J.G., Youn M.H., Bang Y., Song I.K. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) p.12174.

- [128].- Juan-Juan J., Román-Martínez M.C., Illán-Gómez M.J. *Applied Catalysis A: General* 355 (2009) 27-32.
- [129].- Tientong J., Garcia S., Thurber C.R., Golden T.D. *Journal of Nanotechnology* 2014 (2014) p.6.
- [130].- Chen R. Y., Zhou K.G. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16(5) (2006) 1223–1227.
- [131].- Nguyen T.H., Łamacz A., Beaunier P., Czajkowska S., Domanski M., Krzton A., Van Le T., Djéga-Mariadassou G. *Applied Catalysis B: Environmental* 152–153 (2014) 360–369.
- [132].- Moradi G.R., Rahmanzadeh M., Khosravian F. *Journal of CO₂ Utilization* 6 (2014) 7–11.
- [133].- Norman A.K., Morris M.A. *Journal of Materials Processing Technology* 92–93 (1999) 91–96.
- [134].- Perez-Alonso F.J., Melián-Cabrera I., López Granados M., Kapteijn F., Fierro J.L.G. *Journal of Catalysis*, 239 (2006) 340-346.
- [135].- De Farias A.M., Nguyen-Thanh D., Fraga M.A. *Applied Catalysis B: Environmental* 93(2010) 250-258.
- [136].- Bueno-López A., Krishna K., Makkee M., Moulijn J.A. *Journal of Catalysis* 230(2005) 237-248.
- [137].- De Lima S.M., Da Silva A.M., Da Costa L.O., Assaf J.M., Mattos L.V., Sarkari R., Venugopal A., Noronha F.B.. *Applied Catalysis B: Environmental* 121-122 (2012) 1-9.
- [138].- Zhang J, Zhao Y, Zhao X, Liu Z, Chen W. *Scientific Reports*. 4 (2014) p.6005.
- [139].- Garbarino G., Wang C., Valsamakis I., Chitsazana S., Riani P., Finocchio E., Flytzani-Stephanopoulos M., Busca G. *Applied Catalysis B: Environmental* 174–175 (2015) 21–34.
- [140].- Damiadova S., Perez C.A., Schmal M., Bueno J.M. *Applied Catalysis A: General* 234(1–2) (2002) 271–282.

[141].- Sánchez-Sánchez M.C., Navarro R.M., Fierro J.L.G. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 1462 – 1471.

[142].- Reyes P., Campos C., Fierro J. L. G. Journal of the Chilean Chemical Society 52:3 (2007) 1249-1253.

[143].- Marzioletti T., Oportus M., Ruiz D., García Fierro J. L., Reyes P. Catalysis Today 133 (2008) 711-719.

[144].- Mella C., Avila M., Sanchez A., Marzioletti T., Reyes P., Ruiz D. Journal of the Chilean Chemical Society 58:4 (2013) 2125-2130.

[145].- Ruiz D., Reyes P. Journal of the Chilean Chemical Society 53:4 (2008) 1740-1742.

[146].- Ruiz D., Fierro J.L.G., Reyes P. Journal of the Brazilian Chemical Society, 21:2 (2010) 262-269.

