



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

Dirección de Postgrado Facultad de Ciencias Químicas

Obtención de nanopartículas de Rh- y Ni-modificadas como
catalizadores en reacciones de hidrogenación

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

Ruddy Andrés Morales Balvoa

Tutora: Dra. Gina Pecchi, Universidad de Concepción

Prof. Co-tutor: Dr. Marco Fraga, Instituto Nacional de Tecnología, Rio de
Janeiro, Brasil

Concepción, Octubre 2016



Dedicado a mí esposa Catherine Meza F.

*“When I look in your eyes
I see words I can't describe
And these words I'm tellin' you
And I tell you I love you”*

I love you-Ramones

AGRADECIMIENTOS

Ha sido un largo camino, lleno de alegrías y tristezas, de problemas y soluciones, que muestran que el camino del doctorado no es otro que el de la vida misma. Es así, que debo agradecer a mi madre, Marisol, quien me preparó para vivir y lograr lo que me proponga. De la misma forma, toda mi familia, mis abuelos, tíos y amigos, acompañaron este camino de formación. Agradezco cada momento, cada consejo, cada abrazo, cada palabra que ha llegado a mí en estos años, el apoyo incondicional que me ha hecho avanzar para lograr mis propósitos.

Aprovechar estas palabras para agradecer además, a quien me guió por este camino, dándome apoyo, libertades y responsabilidades que me ayudaron a crecer como profesional. A la Dra. Gina Pecchi, le agradezco sinceramente lo mucho que me ha enseñado, la confianza puesta en mí, y el cariño entregado en estos ya siete años bajo su guía.

Por último, agradecer a la persona más maravillosa que he tenido la suerte de conocer, mi esposa Catherine Meza F. Un abrazo, una mirada, una sonrisa tuya, son suficientes para que el resto del mundo desaparezca, tu apoyo y compañía han sido imprescindibles para alcanzar este logro. Son tantos los sentimientos que hay en mi mente y mi corazón para ti, que las palabras no alcanzan. Te amo para siempre, muchas gracias amor mío.

Ruddy Andrés Morales Balvoa

TABLA DE CONTENIDOS

Índice de tablas	vii
Índice de figuras	ix
Resumen	xiii
Abstract	xiv
1. Introducción	1
2. Hipótesis	15
3. Objetivos	16
3.1 Objetivo general.....	16
3.2 Objetivos específicos	16
4. Metodología	17
4.1 Síntesis de precursores y catalizadores.....	17
4.1.1 Método de autocombustión	17
4.1.2 Método del citrato	19
4.2 Técnicas de caracterización	22
4.2.1 Espectroscopía de absorción atómica (AAS)	22
4.2.2 Superficie específica (S_{BET}).....	22
4.2.3 Difracción de rayos X (DRX)	25
4.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	26
4.2.5 Reducción térmica programada (TPR).....	27
4.2.6 Quimisorción de H_2 y de CO	27
4.2.7 Desorción térmica programada de NH_3 (DTP- NH_3)	28
4.2.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	28
4.3 Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de xilosa	29

5.	Resultados y discusión	30
5.1	Efecto del contenido de Ce. Estructuras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{0.18}\text{Ni}_{0.82}\text{O}_3$. Contenido de Ni 20% y Al 2%; La en cation A. Serie LaNi	30
5.1.1	Espectroscopía de absorción atómica (AAS)	30
5.1.2	Reducción térmica programada (TPR).....	31
5.1.3	Difracción de rayos X (DRX)	33
5.1.4	Superficie específica (S_{BET}).....	35
5.1.5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	39
5.1.6	Quimisorción de H_2	40
5.1.7	Quimisorción de CO.....	42
5.1.8	Desorción térmica programada de NH_3 (DTP- NH_3)	45
5.1.9	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	47
5.1.10	Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de xilosa.....	54
5.2	Efecto del contenido de Ce. Estructuras $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{0.162}\text{Ni}_{0.838}\text{O}_3$. Contenido nominal Ni 20% y Al 2%; Nd en cation A. Serie NdNi.....	65
5.2.1	Espectroscopía de absorción atómica (AAS)	65
5.2.2	Reducción térmica programada (TPR).....	66
5.2.3	Difracción de rayos X (DRX)	68
5.2.4	Superficie específica (S_{BET}).....	71
5.2.5	Quimisorción de H_2	73
5.2.6	Quimisorción de CO.....	75
5.2.7	Desorción térmica programada de NH_3 (DTP- NH_3).....	77
5.2.8	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	79
5.2.9	Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de xilosa.....	84
5.3	Efecto del contenido de Ce. Estructuras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ga}_{0.898}\text{Rh}_{0.102}\text{O}_3$. Contenido nominal Rh 4% y Ga 24%; La en cation A. Serie LaRh.	91

5.3.1	Difracción de rayos X (DRX)	91
5.3.2	Superficie específica (S_{BET}).....	93
5.3.3	Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de xilosa.....	94
5.4	Efecto del contenido de Ce. Estructuras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{0.173}\text{Ni}_{0.82}\text{Rh}_{0.007}\text{O}_3$. Contenido nominal Ni 20% y Rh 0.03%; La en cation A. Serie LaNiRh.	96
5.4.1	Espectroscopía de absorción atómica (AAS)	96
5.4.2	Reducción térmica programada (TPR).....	97
5.4.3	Difracción de rayos X (DRX)	98
5.4.4	Superficie específica (S_{BET}).....	101
5.4.5	Desorción térmica programada de NH_3 (DTP- NH_3).....	104
5.4.6	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	106
5.4.7	Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de xilosa.....	112
6.	Conclusiones	122
7.	Referencias	125
Anexo 1		132
	Calculo de parámetros cinéticos.....	132
1.	Determinación de la constante global de reacción (kg)	132
2.	Determinación de constantes específicas de pseudo primer orden	134

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 a) Resultados de AAS de sólidos precursores calcinados a 700°C serie LaNi. .	30
Tabla 1 b) Resultados de AAS de catalizadores post-reacción serie LaNi.	31
Tabla 2: Superficie específica BET precursores calcinados a 700°C y catalizadores pasivados a 500°C serie LaNi.	38
Tabla 3: Distribución de acidez y acidez total catalizadores pasivados a 500°C serie LaNi.....	46
Tabla 4: Energías de ligadura catalizadores reducidos <i>in situ</i> a 500°C serie LaNi.....	48
Tabla 5: Razón $Ni^0/Ni^{2+/3+}$ y contenido de Ni reducido determinado por XPS catalizadores reducidos a 500°C serie LaNi.....	54
Tabla 6: Constante de velocidad global de pseudo primer orden, velocidad inicial, TOF y selectividad a 98 % conversión serie LaNi.	57
Tabla 7: Constante específica de velocidad pseudo primer orden serie LaNi.....	60
Tabla 8: Resultados de AAS precursores calcinados a 700°C y catalizadores post reacción serie NdNi.	65
Tabla 9: Consumo de H_2 y grado de reducción precursores calcinados a 700°C serie NdNi.	68
Tabla 10: Tamaño cristal de NiO para precursores calcinados a 700°C y Ni para catalizadores pasivados a 500°C serie NdNi.	71
Tabla 11: Superficie específica y porosidad precursores calcinados a 700°C serie NdNi.	73
Tabla 12: Acidez total precursores calcinados a 700°C y catalizadores pasivados a 500°C serie NdNi.	78
Tabla 13: Energía de ligadura catalizadores reducidos <i>in situ</i> a 500°C serie NdNi.....	79
Tabla 14: Contenido de Ni determinado por XPS catalizadores reducidos <i>in situ</i> a 500°C serie NdNi.....	83

Tabla 15: Constante de velocidad global, velocidad inicial, TOF y selectividad a 20% conversión serie NdNi.	85
Tabla 16: Constante específica de velocidad pseudo primer orden serie NdNi.	87
Tabla 17: Catalizadores sintetizados serie LaRh.	91
Tabla 18: Superficie específica BET precursores calcinados a 600°C series LaRh Cit y LaRh AC.	94
Tabla 19: Resultados de AAS precursores calcinados a 700°C y catalizadores post reacción serie LaNiRh.	96
Tabla 20: Superficie específica precursores calcinados a 700°C y catalizadores pasivados a 500°C serie LaNiRh.	104
Tabla 21: Acidez total catalizadores pasivados a 500°C serie LaNi y LaNiRh.	106
Tabla 22: Energía de ligadura catalizadores reducidos <i>in situ</i> a 500°C series LaNi y LaNiRh.	107
Tabla 23: Contenido Ni y Rh determinado por XPS series LaNiRh.	111
Tabla 24: Constante de velocidad global, velocidad inicial, TOF y selectividad a 50% conversión series LaNi y LaNiRh.	115
Tabla 25: Constante específica pseudo primer orden series LaNi y LaNiRh.	119

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo propuesto de equilibrio de la xilosa en disolución.	11
Esquema 1: Esquema de reacción de xilosa propuesto por Mikkola.	12
Figura 2: Reducción térmica programada precursores calcinados a 700°C serie LaNi. .	32
Figura 3: Difracción de rayos X precursores calcinados a 700°C serie LaNi.	34
Figura 4: Difracción de rayos X catalizadores pasivados a 500°C serie LaNi.	35
Figura 5: Isotermas de adsorción-desorción N ₂ serie LaNi.	37
Figura 6: Superficie específica precursores calcinados a 700°C y catalizadores pasivados a 500°C serie LaNi.	39
Figura 7: Micrografías TEM catalizadores pasivados a 500°C serie LaNi.	40
Figura 8: Isotermas quimisorción H ₂ catalizadores reducidos <i>in situ</i> a 500°C serie LaNi.	41
Figura 9: Isotermas quimisorción CO precursores calcinados a 700°C y catalizadores reducidos <i>in situ</i> a 500°C serie LaNi.	43
Figura 10: Volumen CO quimisorbido en precursores oxidados, reducidos y la diferencia serie LaNi.	44
Figura 11: Desorción de NH ₃ precursores calcinados a 700°C y catalizadores pasivados a 500°C serie LaNi.	46
Figura 12: Espectros XPS catalizadores reducidos <i>in situ</i> a 500°C serie LaNi.	49
Figura 13: Relación atómica superficial catalizadores reducidos <i>in situ</i> a 500°C serie LaNi.	53
Figura 14: Curvas desaparición xilosa y aparición productos mayoritarios a distintas condiciones de reacción para el catalizador x _{Ce} =0.1 LaNi.	55
Figura 15: Curvas desaparición xilosa y aparición productos mayoritarios serie La Ni. (100°C, 25 bar de H ₂ agitación 600 rpm).	56

Figura 16: a) Conversión total xilosa, b) ajuste cinética de pseudo primer orden serie LaNi.....	56
Esquema 2: Esquema de reacción propuesto para catalizadores serie LaNi.	59
Figura 17: Correlación entre la acidez total y constante específica k_2 con el contenido de Ce serie LaNi.	61
Figura 18: Selectividad a 30 % conversión serie LaNi.	62
Figura 19: Difracción de rayos X catalizadores post reacción serie LaNi.	64
Figura 20: Reducción térmica programada precursores calcinados a 700°C serie NdNi.	66
Figura 21: Difracción de rayos X: a) precursores calcinados a 700°C; b) catalizadores pasivados a 500°C serie NdNi.	69
Figura 22: Isotermas adsorción-desorción N_2 precursores calcinados a 700°C serie NdNi.	72
Figura 23: Isotermas quimisorción H_2 catalizadores reducidos <i>in situ</i> a 500°C serie NdNi.	74
Figura 24: Isotermas quimisorción CO catalizadores oxidados y reducidos serie NdNi.	75
Figura 25: Volumen CO quimisorbido en precursores calcinados, catalizadores reducidos y la diferencia serie NdNi.	76
Figura 26: Desorción térmica programada de NH_3 precursores calcinados a 700°C y catalizadores pasivados a 500°C serie NdNi.	78
Figura 27: Espectros XPS catalizadores reducidos <i>in situ</i> a 500°C serie NdNi.	80
Figura 28: Relación atómica superficial catalizadores reducidos <i>in situ</i> a 500°C serie NdNi.	82
Figura 29: Curvas desaparición xilosa y formación productos mayoritarios serie NdNi.	84
Figura 30: Conversión total de xilosa y ajuste a una cinética de pseudo primer orden serie NdNi.....	85
Esquema 3: Esquema de reacción propuesto serie NdNi	86

Figura 31: Dependencia de: a) constante específica k_1 con tamaño de partícula de Ni; b) constante específica k_2 con la acidez total serie NdNi.	88
Figura 32: Selectividad a 20% conversión serie NdNi.....	89
Figura 33: Difracción de rayos X precursores calcinados a 600°C serie LaRh Cit.	92
Figura 34: Difracción de rayos X precursores calcinados 600°C serie LaRh AC.	93
Figura 35: Curvas desaparición xilosa y formación productos mayoritarios para el catalizador $x_{Ce}=0.0$ LaRh AC.....	95
Figura 36: Reducción térmica programada precursores calcinados a 700°C series LaNi y LaNiRh.	98
Figura 37: Difracción de rayos-X precursores calcinados a 700°C series LaNi y LaNiRh.	100
Figura 38: Difracción de rayos-X catalizadores pasivados a 500°C series LaNi y LaNiRh.	101
Figura 39: Isotermas adsorción-desorción N_2 serie LaNiRh.	103
Figura 40: Desorción térmica programada de NH_3 catalizadores pasivados a 500°C series LaNi y LaNiRh.....	105
Figura 41: Espectros XPS catalizadores reducidos <i>in situ</i> a 500°C. a) serie LaNi; b) serie LaNiRh.....	108
Figura 42: Relación atómica superficial catalizadores series LaNi y LaNiRh.....	109
Figura 43: Curvas desaparición xilosa y formación productos mayoritarios series LaNi y LaNiRh.	113
Figura 44: Conversión total xilosa a) serie LaNi; b) serie LaNiRh. Ajuste cinética pseudo primer orden c) serie LaNi; d) serie LaNiRh.	114
Figura 45: Selectividad a 50% conversión series LaNi y LaNiRh.....	117
Figura 46: Dependencia: a) constante específica k_1 con el contenido Ni; b) constante específica k_2 con acidez total series LaNi y LaNiRh.	120
Figura 47: Ajuste lineal de pseudo primer orden para el catalizador $x_{Ce}=0.0$ LaNi.	133

Figura 48: Relación de concentraciones de productos de catalizador $x_{Ce}=0.0$ LaNi. ...134



RESUMEN

La hidrogenación catalítica en fase líquida de la xilosa para producir xilitol, un endulzante natural de mayor capacidad endulzante que la sacarosa, se realiza en un reactor trifásico en presencia de níquel Raney. La ventaja de utilizar Ni Raney es su elevada actividad, selectividad y bajo precio, sin embargo, la mayor desventaja es su rápida desactivación por lixiviación de Ni en medio acuoso. Por esta razón, es una necesidad la preparación de catalizadores de Ni activos, selectivos y resistentes a desactivación por lixiviación.

En este contexto óxidos mixtos con estructura tipo perovskita de formula general ABO_3 , con níquel en el cation B son una posibilidad para ser utilizados como precursores, para la obtención de catalizadores de Ni metálico en estrecha relación con su soporte evitando de esta manera la lixiviación de la fase activa. Adicionalmente, la posibilidad de sustitución parcial en el sitio A (La, Nd, Ce) como en el sitio B (Al, Ni, Rh, Ga) pueden permitir modificaciones estructurales y electrónicas en el material de partida para la posterior obtención del catalizador de Ni.

En esta tesis se han preparado óxidos mixtos, con un % en masa nominal de Ni de 20% para ser utilizados como precursores de catalizadores de Ni metálico, activos, selectivos y resistentes a la lixiviación de Ni en medio acuoso en la reacción de hidrogenación de xilosa. Los catalizadores de Ni y/o Rh obtenidos muestran alta actividad en la conversión de xilosa y gran capacidad hidrogenante sin lixiviación de Ni.

ABSTRACT

The aqueous phase catalytic hydrogenation of xylose to produce xylitol, a natural sweetener with a higher sweetener capacity than saccharose, is performed in triphasic reactors using Raney nickel as catalyst. The main advantages of Raney nickel are their high activity, selectivity, and low price, nevertheless, its major drawback is the rapid deactivation by Ni leaching in aqueous medium. For this reason, there is a need to obtain Ni based catalysts, active, selective, and resistant to deactivation by leaching.

In this context, perovskites type oxides, with ABO_3 general formula, using Ni in the B site rise as a possibility to be used as precursors to prepare metallic Ni catalysts with close interactions with its support, avoiding active phase leaching. Furthermore, the possibility to partially substitute both A site (La, Nd, Ce) and the B site (Al, Ni, Rh, Ga) allow modifying the starter material structurally and electronically, for the latter Ni catalysts production.

In this thesis, mixed oxides were prepared, with Ni nominal weight of 20% to be used as precursors of metallic Ni catalysts, and be further used as active, selective and aqueous medium Ni leaching resistant catalysts in the xylose hydrogenation reaction. The obtained Ni and/or Rh catalysts show high activity in the xylose conversion and a high hydrogenating capacity without Ni leaching.

1. INTRODUCCIÓN

El concepto de Química Verde o *Green Chemistry* introducido a principios de la década de los 90 ha sido adoptado como una forma de hacer química opuesta a la metodología de limpiar después de contaminar [1]. El actual énfasis en la Química Verde refleja un cambio en la forma histórica en que se aborda un problema ambiental, llevando a cabo tratamientos previos, control de desechos y mayor limpieza por medio de regulaciones nuevas, que evitan la contaminación desde su fuente. En lugar de aceptar, como algo inevitable la generación y liberación de desechos, la Química Verde busca nuevas tecnologías, que sean más limpias y económicamente competitivas. La catálisis es el pilar fundamental de la Química Verde, ya que el adecuado diseño de un catalizador permite realizar procesos químicos ambientalmente benignos, para reducir o eliminar sustancias contaminantes nocivas para la salud y el medio ambiente [2, 3].

En la industria, en prácticamente todos los procesos ocurre una reacción catalítica, lo que permite no sólo evitar la formación de productos contaminantes o nocivos, sino evitar formación de productos no deseados, mejorar la velocidad de producción y disminuir el costo energético necesario para llevar a cabo un determinado proceso [3]. En la actualidad disponer de un catalizador activo y selectivo es una necesidad primordial, y dos importantes aplicaciones es la producción industrial de *commodity products* a partir de materias primas crudas o subproductos, y la utilización de catalizadores como tecnología de limpieza de residuos líquidos o gaseosos dañinos tanto para el medio ambiente como para la salud [4].

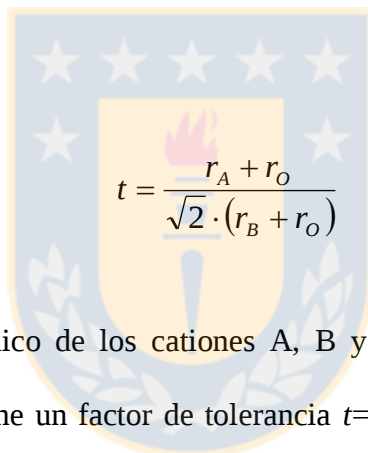
Debido al gran número de aplicaciones industriales es de gran importancia determinar las propiedades de un catalizador para un determinado proceso. La mayor ventaja de los catalizadores heterogéneos es que pueden ser separados del medio de reacción más fácilmente [5].

En los catalizadores heterogéneos másicos, toda la estructura del catalizador contiene sitios activos responsables de la actividad catalítica. Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita pertenecen a esta categoría, y han sido ampliamente utilizados en numerosas reacciones de interés industrial principalmente en reacciones de óxido-reducción, como la combustión catalítica de metano [6, 7], de compuestos orgánicos volátiles [8, 9] y eliminación de NO_x, hollín y material particulado [10]. Por otra parte, este tipo de estructuras cristalinas han sido últimamente utilizadas como precursores para la obtención de nanopartículas metálicas [11] con propiedades catalíticas definidas y controladas dependiendo de la composición química del material de partida. Roduner [12] reporta la importancia del tamaño de partícula en escala nanométrica en el comportamiento catalítico de los metales.

Entre los catalizadores de metales nobles soportados, tales como Pt, Pd y Rh, se puede desatacar la mayor actividad y selectividad del Rh en reacciones tales como: hidrogenación, hidroformilación, reformado, oxidación-reducción, entre otras [13].

La actividad de un catalizador metálico está determinada por la naturaleza del metal, la estructura y morfología de las partículas metálicas, la asociación en la superficie de dos o más metales u otros componentes, presencia de ligandos, naturaleza del soporte así como también la distribución metálica en la matriz porosa del soporte [14, 15].

Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita tienen una formula general ABO_3 , donde A y B son cationes cuyos estados de oxidación suman +6. La gran diversidad que exhiben estos compuestos se deriva del hecho que alrededor del 90% de los metales de la tabla periódica son estables en este tipo de estructura. Otra característica importante de este tipo de estructuras es que permite sintetizar perovskitas multicomponentes por sustitución parcial de los cationes en las posiciones A y B, por otros cationes debidamente escogidos, en que la restricción está determinada por el tamaño de los cationes. La relación entre el radio iónico de los metales y la estructura de la celda, se representa por el factor de tolerancia (t) introducido por Goldschmidt y definido por la ecuación:



$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)}$$

donde: r es el radio iónico de los cationes A, B y del oxígeno. La estructura de perovskita pura ideal tiene un factor de tolerancia $t=1$, pero se puede encontrar esta estructura para valores más bajos ($0.75 < t < 1$). Otro aspecto importante de las perovskitas está relacionado a la estabilidad de estados de oxidación mixtos o inusuales en la estructura cristalina y posibilidad de variar las dimensiones de la celda unitaria por sustitución del ion A, y por tanto la covalencia en el enlace O-B en la estructura ABO_3 . Una sustitución parcial en el sitio A puede afectar fuertemente la actividad catalítica debido a la estabilización de estados de oxidación inusuales del componente B y a la formación simultanea de defectos estructurales, los cuales son responsables de la actividad catalítica y la movilidad del oxígeno en la red cristalina [16].

Pecchi et al [17] estudiaron el efecto del catión metálico en el sitio A, intercambiando La por iones metálicos más pequeños como Er e Y, lo que se traduce en una modificación de la microestructura debido al cambio en la distancia y el ángulo de enlace entre los iones. Esta modificación, altera la capacidad de formación de la estructura, y por consiguiente la pureza de la fase cristalina y aparición de fases segregadas, lo que se ve reflejado en la superficie específica como también en la actividad catalítica del material. Niu et al [9] por otra parte, encuentran que una sustitución parcial en el sitio A con iones de distinto estado de oxidación, (La^{3+} por Sr^{2+}) produce deformación en la estructura que modifica la cantidad de oxígeno de la red. Dependiendo de la naturaleza del ion metálico en el sitio B (Mn^{3+} o Co^{3+}), se modifican también las propiedades redox por formación de pares redox, $\text{Co}^{3+}\text{-Co}^{2+}$ y $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$.

Debido a sus interesantes propiedades redox, la utilización de Ce en forma industrial está dada principalmente como promotor o soporte de un catalizador [18]. La capacidad redox del Ce puede ser aumentada por efecto de sustituciones con iones trivalentes o tetravalentes [19, 20]. Leanza et al [21] utilizando perovskitas de $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ en reacciones de oxidación de metano, reportan que la incorporación de Ce favorece la presencia de oxígenos- α (definidos como oxígenos superficiales lábiles, responsables de la actividad catalítica) en la estructura y por lo tanto, aumenta su actividad catalítica. Kirchnerova et al [22] comparan la actividad catalítica en la combustión de metano de perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ con mezclas físicas de LaCoO_3 y CeO_2 , y observan que al aumentar el grado de sustitución de Ce, se obtiene una mezcla de fases perovskita y CeO_2 , las que presentan mayor actividad que la mezcla

física de ambos sólidos. Este comportamiento se atribuye a la interacción entre el sólido tipo perovskita y las fases segregadas de Ce y Co. Alifanti et al [23] reportan que la sustitución con Ce es más favorable cuando el catión B es Mn en lugar de Co en una estructura tipo perovskita. Trovarelli [24] describe en un *review* las propiedades del Ce, de los materiales en los que está presente, y su uso como catalizador. En el CeO₂ un aspecto importante es obtener un espectro continuo de sólidos deficientes en oxígeno luego de una exposición a un ambiente reductor a temperaturas elevadas, sin destruir la estructura de fluorita, posibilitando la fácil reoxidación en un ambiente oxidante. Este comportamiento reductivo es totalmente diferente cuando materiales de Ce son utilizados como soporte de un metal noble, donde se observa que luego de la reducción del Ce⁴⁺ a Ce³⁺ el material es capaz de producir hidrógeno *spillover* de forma directa e inversa. Este fenómeno no es observado cuando los catalizadores de metales nobles como Pt o Rh soportados en cerio son dopados con tierras raras, responsables de la migración de los metales en el CeO₂ o cubrimiento de los metales, impidiendo la interacción del CeO₂ con el H₂.

Diferentes estudios han determinado que el catión en el sitio B de la perovskita es el principal responsable de la actividad catalítica [10, 21, 23, 25-28] destacando los elementos del primer grupo de transición, por su capacidad para formar pares redox estabilizados por la estructura perovskita [7]. Ishihara et al reportan la utilización de otros iones metálicos en el sitio B, como Ga [29] o la mezcla Ga-Fe [30], para aprovechar las características estructurales y la movilidad de oxígeno en perovskitas conductoras de iones oxígeno, sin reportar su comportamiento catalítico. Daturi et al [31] caracterizan para su potencial uso en reacciones de combustión catalítica

distintas estructuras tipo perovskita no utilizadas anteriormente, donde indican que el Al^{+3} como catión B permite la obtención de sólidos estables térmicamente, con una superficie específica relativamente elevada para este tipo de materiales. También se reporta formación de fases segregadas de La_2O_3 sin detectar la presencia de óxidos de aluminio, indicando la posibilidad de formación de una disolución sólida de aluminio del tipo LaAlO_3 con exceso de aluminio no estequiométrico en la estructura o formación de fases amorfas o muy pequeñas, no detectables por DRX.

Debido a que la naturaleza del catión en el sitio B es de gran importancia para la actividad catalítica de los óxidos tipo perovskita, muchos grupos de investigadores han buscado la obtención de perovskitas con Ni en el sitio B. Pecchi et al [28] reportan el efecto estructural y catalítico de la sustitución de Fe por Ni, encontrando que a sustituciones mayores al 10% de Ni, el Ni se satura en la estructura y el excedente queda como una fase segregada amorfa. La sustitución por Ni también aumenta la cantidad de oxígenos- α con el consiguiente aumento de la actividad catalítica en la reacción de oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Batiot-Dupeyrat et al [32] preparan perovskitas de LaNiO_3 por el método de combustión con glicina y observan que los sólidos obtenidos tienen una estructura estable térmicamente en una atmosfera inerte hasta los 900°C , y a temperaturas mayores comienza a destruirse la estructura tipo perovskita con formación de NiO y La_2NiO_4 , y posiblemente La_2O_3 y Ni metálico. En forma análoga, Gallego et al [33] preparan LaNiO_3 sustituidos con Co y Mg por el método de autocombustión y posterior calcinación a 700°C para conseguir la formación de la estructura perovskita,

que posteriormente en un ambiente reductor a 700°C se descompone en La_2O_3 y Ni metálico.

En la búsqueda por mejorar aún más la actividad catalítica de metales nobles, Li et al [34] sintetizan perovskitas con Rh en el sitio B por sustitución parcial de Co en perovskitas $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ por un método de estado sólido tradicional, encontrando que la sustitución progresiva del Co por Rh mantiene la estructura perovskita modificando la celda unitaria de romboédrica a ortorrómbica. Por otro lado, Li et al [35] reportan perovskitas de LaMnO_3 sustituidas con Rh sintetizadas por el método sol-gel, sin fases segregadas detectables de metal para su utilización en reacciones de oxidación parcial de metanol. Tanaka et al [36] reportan sustitución de Rh y otros metales nobles en diferentes perovskitas, encontrando que dependiendo de la combinación de cationes y de la atmósfera en que se utilice el catalizador, los iones de Rh pueden permanecer en una disolución sólida, en la estructura perovskita o bien formando aglomerados metálicos. Para una perovskita de $\text{LaFe}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$, en presencia de una atmósfera reductora, se reporta que sólo un 37% del metal forma fase metálica luego de una reducción a 800°C, mientras que la sustitución de Rh^{3+} por Ti^{3+} en una perovskita CaTiO_3 , es menos estable en atmósfera reductora, observándose que un 73% del Rh forma una fase metálica [36].

Catalizadores metálicos de Ni soportados sobre matrices inorgánicas preparados por el método de impregnación han sido ampliamente utilizados como catalizadores en reacciones de hidrogenación y de reformado catalítico [37, 38]. En general la síntesis de catalizadores soportados con elevada carga de níquel por el método de

impregnación puede llevar a distribuciones metálicas no homogéneas. Debido a esto, aparece como alternativa el llamado método de cristalización de fase sólida (SPC por sus siglas en inglés) [32, 39, 40] para sintetizar catalizadores metálicos reducidos a partir de estructuras cristalinas ya conocidas, tales como espinelas, perovskitas o pirocloros. De esta manera, aparece la oportunidad de aprovechar la ventaja de una estructura cristalina de ser sometidas a ciclos de reducción controlados, para una destrucción parcial de la estructura cristalina y conseguir la formación de nano partículas metálicas por reducción de los iones metálicos de la estructura cristalina.

De esta forma, Álvarez et al [41] reportan óxidos mixtos tipo perovskita de LaNiNb para ser utilizados en reacciones de reformado de metano, y Bedel et al [42] sintetizan perovskitas de $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ como precursores de catalizadores de Co° para ser usados en la síntesis de Fischer-Tropsch, y Gallego et al [33] nanopartículas de Ni° junto a otros cationes como Co y Mn. Franchini et al [43] utilizan perovskitas de $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ por el método de autocombustión con glicina para la obtención de nanopartículas de Ni para el reformado húmedo de glicerol, Lima et al [44] utilizan el mismo método para la formación de nanocatalizadores para la reacción de reformado húmedo de etanol y Escalona et al [45] para la reacción de conversión de guaiacol. En general, para todos estos nanocatalizadores, al igual que Kirchnerova [22], se reporta que a bajos valores de sustitución de La por Ce se observa una disminución gradual de la estructura tipo perovskita con aparición de fases segregadas, y que a mayores contenidos de Ce se observa presencia de CeO_2 estructuralmente modificadas por una disolución sólida de La dentro de la estructura fluorita de CeO_2 . También se reporta presencia de NiO como fase segregada, la que posterior a adecuados tratamientos de

reducción permite la reducción a Ni metálico. Análisis de reducción térmica programada (TPR) en H_2 muestran que una perovskita de $LaNiO_3$ puede presentar entre dos a tres picos de reducción dependiendo del método de preparación, los primeros corresponden a la formación de una perovskita parcialmente reducida o de un intermediario deficiente de oxígeno La_2NiO_4 y el último a la reducción de Ni^{2+} a Ni metálico. El efecto de la incorporación de Ce modifica la reducibilidad de la estructura obteniéndose un sólo pico de reducción consistente con la falta de la estructura perovskita y el carácter reductor del CeO_2 en una atmosfera de H_2 . Rivas et al [46], sintetizan perovskitas de $LaNiO_3$ sustituidas con Rh por distintos métodos de preparación y la caracterización por TPR y DRX *in situ* muestran diferencias notables en la reducibilidad. Los perfiles de TPR muestran la reducción del sólido tipo perovskita a un intermediario deficiente de oxígeno, el cual luego es destruido para la formación de La_2O_3 y Ni metálico, sin encontrar fases correspondientes a Rh debido al bajo contenido de sustitución. Sin embargo, se reporta la formación de nanopartículas metálicas de Rh en forma indirecta debido a la menor temperatura de reducción de la perovskita en los perfiles TPR, efecto atribuido a la presencia de hidrógeno *spillover* y posteriormente confirmado por XPS.

La reducción selectiva de azúcares naturales a sus respectivos alcoholes por vía catalítica es una ruta amigable para la producción de endulzantes alternativos. El xilitol, un alcohol derivado del azúcar xilosa, es un buen endulzante artificial cuya producción mundial e importancia en la industria alimenticia está en crecimiento. Se destaca para el xilitol una mayor capacidad endulzante que la sacarosa, no caramelizar a alta temperatura, alta solubilidad en agua y bajo requerimiento de

insulina, además de propiedades anti caries [47-49]. La xilosa es obtenida desde la hidrólisis del xilano, componente principal de la hemicelulosa, y su hidrogenación de la xilosa se lleva a cabo industrialmente en un proceso de tres fases en un reactor tipo batch sobre catalizadores finamente dispersos de níquel Raney. Wisniak et al [49, 50] reportan que para la reacción de hidrogenación de xilosa a xilitol la actividad de los catalizadores metálicos disminuye de $Ru > Ni > Rh > Pd$, llevando a cabo la reacción de hidrogenación en diferentes condiciones de cantidad de xilosa disuelta, cantidad de catalizador, presión de H_2 , temperatura de reacción y velocidad de agitación. Proponen un mecanismo de reacción tipo Hougen y Watson (1947) en condiciones de control químico, sin resistencia de masa tanto en la fase gas como en la fase líquida con el catalizador, y que la etapa limitante es la reacción superficial, la cual puede ocurrir entre el hidrógeno atómico adsorbido y la xilosa adsorbida (mecanismo Langmuir-Hinselwood) o por hidrógeno atómico adsorbido y xilosa no adsorbida (mecanismo Eley Rideal). Mikkola et al [47, 51] realizan un estudio más detallado en la reacción de hidrogenación de xilosa a xilitol sobre catalizadores de níquel Raney, haciendo un seguimiento de la solubilidad del H_2 en la disolución acuosa de xilosa y de la mutarrotación de la xilosa (Figura 1) y de los azúcares formados. Se observa que la formación de subproductos es fuertemente dependiente del pH, que en medio básico se produce isomerización de los azúcares, y que en presencia de Ni es posible inducir la reacción de Cannizzaro llevando a la formación de ácido xilónico. En medio ácido, aunque los azúcares son más estables, puede existir lixiviación de Ni cuando el pH llega a valores muy bajos.

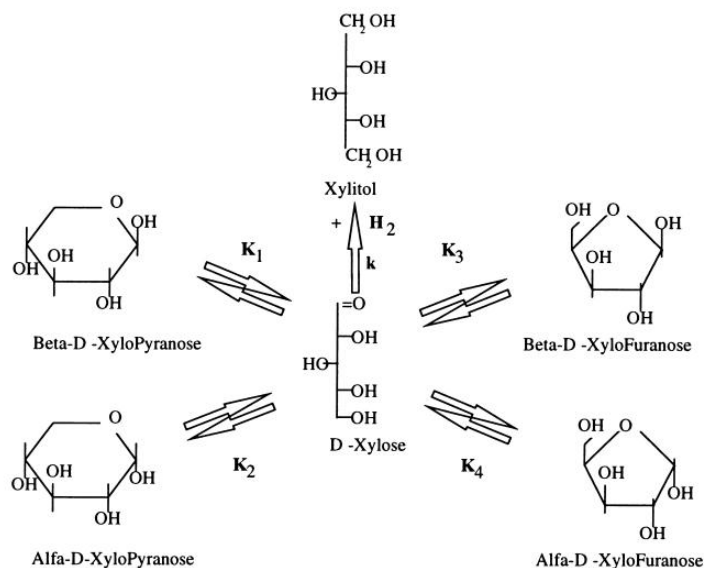
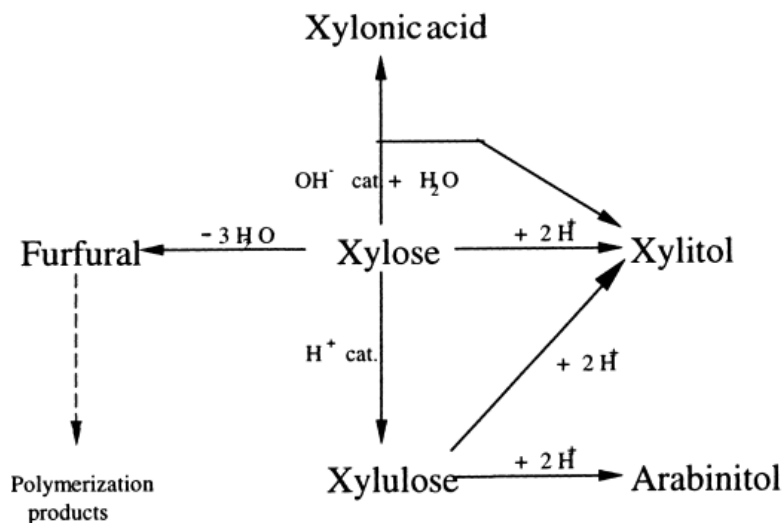


Figura 1: Mecanismo propuesto de equilibrio de la xilosa en disolución. [47]

El esquema de reacción propuesto por Mikkola (Esquema 1), considera que las reacciones de hidrogenación llevan principalmente a la formación de xilitol y xilulosa, y que esta última al ser una cetona, puede ser hidrogenada para formar xilitol o arabinitol dependiendo de su conformación. Cuando la reacción se lleva a cabo a temperaturas altas, se favorece la deshidratación a furfural.



Esquema 1: Esquema de reacción de xilosa propuesto por Mikkola. [47]

Investigaciones más recientes indican que dependiendo de las condiciones de reacción y de la naturaleza del catalizador es posible obtener otros productos de reacción. Se ha reportado que la xilosa, en presencia de un catalizador metálico y una base que actúe como promotor puede sufrir una retro condensación aldólica la que lleva a la formación de productos de cadenas carbonadas más cortas como gliceraldehído y glicolaldehído, los cuales pueden ser hidrogenados a glicerol y etilenglicol respectivamente [52, 53]. Así mismo, Perez et al [54] reportan que utilizando catalizadores que contengan una elevada dispersión de sitios metálicos y sitios ácidos, de forma de conseguir una gran cercanía entre ellos, es posible hacer la deshidratación de la xilosa o xilulosa para formar furfural, y luego en un sólo paso la hidrogenación a alcohol furfurílico.

A partir de esta discusión bibliográfica, en este trabajo de tesis se propone la obtención de nanopartículas de Ni y Rh altamente dispersas sobre una matriz de óxidos mixtos con estructura tipo perovskita, sintetizados por el método de autocombustión con glicina y nitrato y calcinados a una temperatura necesaria para estabilizar las fases presentes. Este material en su forma oxidada, será denominado precursor de las nanopartículas de Ni y Rh, el que posteriormente será sometido a un proceso de reducción/pasivación para la obtención de nanopartículas de Ni y Rh dispersas sobre una matriz de óxidos mixtos. Los precursores en su forma oxidada y posteriormente reducida/pasivada, serán sometidos a un proceso de caracterización textural, estructural y superficial para determinar las variables geométricas o electrónicas asociadas al proceso de formación de las nanopartículas, y la evaluación catalítica de los sistemas reducidos se realizará en la reacción de hidrogenación catalítica de xilosa a xilitol en un reactor batch.

Debido a que el Rh en presencia de óxidos de aluminio forma aluminatos, quedando inmerso dentro del óxido y que el La pueda formar $\text{La}(\text{OH})_3$ en el medio de reacción, produciendo lixiviación de lantano así como también lixiviación de los metales activos, los sistemas propuestos fueron debidamente escogidos de acuerdo a la naturaleza del metal, radio iónico, coordinación y estados de oxidación, para conseguir sistemas que cumplan con el factor de tolerancia t en un rango entre 0.8-1.0 para que sea posible la formación de la estructura cristalina tipo perovskita.

En esta tesis se propone preparar óxidos mixtos con estructura tipo perovskita sustituidos a partir de LaNiO_3 con sustituciones debidamente escogidas en el catión A (La, Nd, Ce) y en el catión B (Ni, Al, Ga, Rh).

En el sitio A de la estructura perovskita se han utilizado:

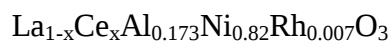
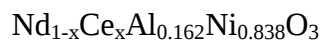
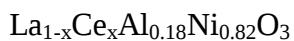
- La^{3+} (0.136 nm) que será sistemáticamente sustituido por Ce^{3+} (0.134 nm)
- Nd^{3+} (0.127 nm) que será sistemáticamente sustituido por Ce^{3+} (0.134 nm)

En el sitio B de la estructura tipo perovskita de han utilizado:

- Al^{3+} (0.054 nm) que puede sustituir al Ni^{3+} (0.056 nm)
- Ga^{3+} (0.062 nm) que puede sustituir al Rh^{3+} (0.067 nm)

Los metales seleccionados para ser sustituidos en el sitio B (Al^{3+} y Ga^{3+}) de manera de conseguir la carga metálica de 20% de Ni y 4% de Rh fueron escogidos para que no interfieren con el metal activo catalíticamente (Ni^{3+} y Rh^{3+}) en las reacciones que se van a estudiar.

En este trabajo de tesis se estudiaron cuatro series de catalizadores de fórmula:



sintetizados por vía de autocombustión con glicina, calcinados para estabilizar la fase oxidada y posteriormente sometidos a un proceso de reducción en H_2 en condiciones controladas para lograr la reducción del Ni y/o Rh y formación de las nanopartículas dispersas en su estado metálico.

.

2. HIPÓTESIS

- La sustitución parcial del catión A^{3+} por Ce^{3+} en estructuras de tipo $A_{1-x}Ce_xB_{1-y-z}Ni_yRh_zO_3$ ($A=La$ y Nd , $B=Al$ y Ga) permitirá formar estructuras cristalinas estables, las que por un posterior tratamiento de reducción segregaran nanopartículas de Ni y Rh dispersas sobre una matriz de óxidos mixtos.
- El tamaño de las nanopartículas de Ni y Rh dependerá del porcentaje de sustitución de Ce. El contenido de Ce mejorará la actividad catalítica.
- Las nanopartículas de Ni y Rh de menor tamaño presentarán mayor actividad catalítica, mayor selectividad y menor desactivación.



3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Preparar nanopartículas de Ni o/y Rh sobre una matriz de óxidos, a partir de reducción de óxidos mixtos de La o Nd parcialmente sustituidos con Ce, de fórmula $A_{1-x}Ce_xB_{1-y-z}Ni_yRh_zO_3$ (A=La y Nd, B=Al y Ga) para ser utilizados en su forma reducida como catalizadores en la reacción de hidrogenación de xilosa a xilitol.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar óxidos mixtos de fórmula general $A_{1-x}Ce_xB_{1-y-z}Ni_yRh_zO_3$ (A=La y Nd, B=Al y Ga).
- Reducir los óxidos sintetizados para producir nanopartículas de Ni y/o Rh nanodispersas sobre una matriz de óxidos mixtos.
- Determinar las propiedades estructurales y texturales de los materiales oxidados y reducidos.
- Determinar la dispersión metálica del Ni y Rh.
- Evaluar la actividad catalítica de los sólidos reducidos en la reacción de hidrogenación de xilosa a xilitol.
- Relacionar el tamaño de partícula de Ni y Rh con el grado de sustitución de Ce, y con las propiedades catalíticas de los catalizadores.

4. METODOLOGÍA

4.1 Síntesis de precursores y catalizadores

4.1.1 Método de autocombustión

Los sólidos precursores fueron sintetizados por el método de autocombustión [55] que permite la obtención de sólidos con características estructurales y texturales favorables para uso catalítico. Se prepararon dos series de sólidos precursores cuya fórmula general corresponde a $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{0.18}\text{Ni}_{0.82}\text{O}_3$ y $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{0.162}\text{Ni}_{0.838}\text{O}_3$, ambas con un contenido de 20% de Ni en porcentaje másico. La nomenclatura que se utilizará corresponde a:

- indicar el grado de sustitución de Ce (x_{Ce})
- identificar la naturaleza del ion metálico en el sitio A (La o Nd)
- identificar en el sitio B (Ni). No se identifica al Al debido a su contenido tan bajo y su presencia sólo se justifica para mantener el contenido de Ni en 20% en masa.

Las series preparadas corresponden a:

- x_{Ce} LaNi
- x_{Ce} NdNi
- x_{Ce} LaRh
- x_{Ce} LaNiRh

El procedimiento experimental consiste en:

- i) Se masan por separado las sales metálicas correspondientes a nitratos de los iones metálicos necesarios en cantidades determinadas por la composición de la formula estructural de una perovskita. Posteriormente

se masa la cantidad de glicina, que actúa como sustancia complejante de los iones metálicos y combustible en la reacción de autocombustión en una relación 1:1 de los grupos NH_3 con los NO_3^- presentes en las sales metálicas.

- ii) En un vaso de precipitado se disuelve la glicina utilizando la menor cantidad de agua posible para facilitar el posterior proceso de secado. En la disolución obtenida y con agitación constante, se depositan de a uno y en intervalos de 15 min las sales mantenido en agitación por 1 h para asegurar la homogeneidad y el acomplejamiento de los iones metálicos.
- iii) La disolución resultante es trasvasijada a un vaso de precipitado de 2 L y calentada por medio de una placa calefactora a 120°C hasta evaporación del agua y la formación de un gel. Una vez obtenido el gel se aumenta en forma brusca la temperatura con el fin de superar la temperatura crítica de la glicina la cual corresponde a 265°C , y de esta forma conseguir la autocombustión.
- iv) Los sólidos obtenidos se muelen y calcinan en aire en una mufla desde temperatura ambiente hasta 700°C a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 1°Cmin^{-1} y se dejan a 700°C por 5 h.
- v) Para caracterizar a los materiales reducidos, los precursores se someten a un proceso de pasivación que consiste en un tratamiento de reducción en flujo de H_2 de 35 mL min^{-1} , calentando la muestra hasta 500°C a 5°Cmin^{-1}

y mantenido por 2 h. El material reducido se enfría dentro del reactor en N_2 con un flujo de 10 mLmin^{-1} hasta temperatura ambiente, y el reactor es sumergido en una mezcla en un baño de alcohol isopropílico y nitrógeno líquido que está a una temperatura de -80°C . Una vez alcanzada esta temperatura, el flujo de gas se cambia a una mezcla 5% O_2/N_2 de flujo de 10 mL min^{-1} por 1 h, y posteriormente se lleva a temperatura ambiente y se mantiene a esa temperatura por 1 h.

4.1.2 Método del citrato

Los catalizadores de níquel dopados con rodio, cuya fórmula general corresponde a $La_{1-x}Ce_xAl_{0.173}Ni_{0.82}Rh_{0.007}O_3$ fueron sintetizados por el método del citrato, dado que con el método de síntesis por autocombustión no fue posible obtener este material. Los sólidos dopados con rodio mantienen 20% en masa de Ni y el dopaje de Rh es 0.3% en toda la serie. La nomenclatura que se utilizará corresponde a:

- indicar el grado de sustitución de Ce
- identificar la naturaleza del ion metálico en el sitio A (La)
- identificar en el sitio B (Ni y Rh). No se identifica al Al debido a su contenido tan bajo y su presencia sólo se justifica para mantener el contenido de Ni en 20%).

La serie preparada corresponde a:

- LaNiRh

El procedimiento experimental consiste en:

- i) Se masan por separado las sales metálicas correspondientes a nitratos de los iones metálicos en cantidades determinadas por formula estructural de una perovskita. Posteriormente se masa ácido cítrico, que actúa como sustancia complejante de los iones metálicos en cantidades correspondientes para lograr una relación 1:1 de citrato con el total de iones metálicos y se adiciona un 10% de exceso para asegurar el acomplejamiento de todos los iones metálicos.
- ii) Los nitratos metálicos y el ácido cítrico se disuelven en agua desionizada por separado.
- iii) Las disoluciones de los iones metálicos se añaden de a una sobre la disolución de ácido cítrico en agitación constante y esperando 15 min luego de cada adición para lograr el acomplejamiento y homogeneidad máxima. Una vez mezcladas todas las disoluciones se mantiene en agitación por dos horas.
- iv) La mezcla es colocada en un rotavapor en vacío débil de forma de evitar el burbujeo de la disolución hasta la obtención de un gel vítreo.
- v) El gel es secado en estufa de vacío con una rampa de calentamiento de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta llegar a 150°C y mantenido por 12 h.
- vi) Los sólidos obtenidos se muelen y calcinan en aire en una mufla desde temperatura ambiente hasta 700°C por 5 h a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de $1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

vii) Los sólidos fueron pasivados, por una primera etapa de reducción con un flujo de H_2 de 35 mL min^{-1} , calentando la muestra hasta 500°C a 5°Cmin^{-1} y mantenido por 2 h. los catalizadores ya reducidos fueron enfriados en N_2 con un flujo de 10 mL min^{-1} hasta temperatura ambiente. El reactor de flujo fue sumergido en una mezcla de alcohol isopropílico y nitrógeno líquido hasta alcanzar $\sim -80^\circ\text{C}$. Una vez alcanzada esta temperatura, el flujo de gas fue cambiado a una mezcla 5% O_2/N_2 con un flujo de 10 mL min^{-1} el que se mantiene por 1 h, y luego se lleva a temperatura ambiente por 1 h.



4.2 Técnicas de caracterización

4.2.1 Espectroscopía de absorción atómica (AAS)

La espectroscopía de absorción atómica, denominada AAS por sus siglas en inglés, *Atomic Absorption Spectroscopy*, es una técnica que permite conocer la composición de un material midiendo la concentración de los elementos que lo componen y permite detectar concentraciones atómicas del orden de los $\mu\text{g/L}$ (ppb). La metodología utilizada consiste en el calentamiento de la muestra en disolución acuosa por sobre 2000°C con el fin de disociar todas las combinaciones químicas en las que se encuentre presente el elemento de interés. La concentración se deduce a partir de la luz absorbida por los átomos en estado basal cuando son irradiados por una fuente de excitación apropiada, correspondiente a la diferencia de dos niveles energéticos [56]. Las muestras fueron pre tratadas en un vaso de precipitado de teflón con 2.5 mL de HNO_3 , 2.5 mL de HCl y 5.0 mL de HF , todas en alta concentración, para luego ser calentadas en el recipiente abierto. Una vez disueltas las muestras, el HF fue evaporado hasta un volumen mínimo. La muestra disuelta, una punta de espátula de $\text{H}_3\text{BO}_{3(s)}$ y agua hasta alcanzar 50 mL fueron añadidos a un matraz volumétrico plástico, para luego ser analizados.

4.2.2 Superficie específica (S_{BET})

La superficie específica de los materiales fue determinada por adsorción física de N_2 a 77K. Se utiliza nitrógeno como adsorbato ya que es una molécula que cumple con los requerimientos de: i) molécula esférica; ii) al ser adsorbida en la superficie del

sólido no forma una película localizada; iii) ocupa una sección transversal por molécula adsorbida similar. La metodología consiste en introducir nitrógeno gaseoso a la muestra y enfriar hasta la temperatura de licuefacción del gas, provocando la adsorción sobre la muestra. Se registra el cambio de presión y el volumen adsorbido [57]. Para evaluar la superficie específica, se utiliza la ecuación desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (BET) [58], basada en el modelo cinético de adsorción propuesto por Langmuir [59], que postula la existencia de un equilibrio dinámico donde la cantidad de moléculas que condensan y son adsorbidas por la superficie libre es igual a la cantidad de moléculas que se evaporan de la superficie ocupada. Para modelar la adsorción en multicapas se utiliza la ecuación BET que considera las suposiciones: i) en todas las capas, excepto la primera, el calor de adsorción es igual al calor de condensación molar; ii) en todas las capas, excepto la primera, la condición de evaporación–condensación es igual; iii) cuando la presión del sistema es igual a la presión de saturación, se forma una película de líquido sobre la superficie. Estas suposiciones llevan a la ecuación simplificada:

$$\frac{(P)}{V_{ads} \cdot (P^\circ - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ}\right), \text{ con } 0,05 < \left(\frac{P}{P^\circ}\right) < 0,35$$

donde:

P : Presión experimental del adsorbato, [mmHg]

P° : Presión de saturación del adsorbato a la temperatura experimental, [mmHg]

V_{ads} : Volumen adsorbido de gas en el equilibrio, [cm³/g]

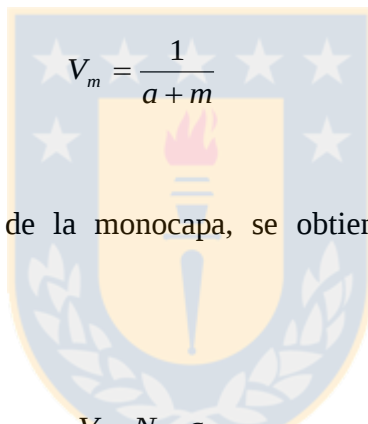
V_m : Capacidad de la monocapa, [cm^3/g]

C : Constante relacionada con la interacción adsorbato-adsorbente, [adim.]

Con esta ecuación se grafica el término de la izquierda versus la presión relativa, y se obtiene una recta cuya pendiente, m , y el valor del intercepto, a , son conocidos.

donde: $a = \frac{1}{V_m \cdot C}$ y $m = \frac{C-1}{V_m \cdot C}$.

Con estos valores conocidos se despeja el valor de V_m .


$$V_m = \frac{1}{a + m}$$

Conocida la capacidad de la monocapa, se obtiene la superficie específica del catalizador.

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_0 \cdot a_m}{V_{STP}} \cdot 10^{-18}$$

S_{BET} : Superficie específica BET, [m^2g^{-1}]

a_m : Sección transversal de una molécula de adsorbato, [$\text{nm}^2\text{molécula}^{-1}$]

N_0 : Número de Avogadro. $6,022 \times 10^{23}$ [molécula mol^{-1}]

V_{STP} : Volumen molar en condiciones estándar de P y T. $22.398,3$ [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$]

Para la adsorción física con nitrógeno a 77 K, el valor de a_m es 0,162 nm² molécula⁻¹, que corresponde al área media ocupada por una molécula de nitrógeno líquido adsorbida [58].

4.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X, XRD por sus siglas en inglés *X-ray Diffraction* es una técnica muy utilizada en la caracterización de sólidos cristalinos ya que entrega información para identificación de fases cristalinas y calcular el tamaño del cristal. La metodología consiste en aplicar a la muestra pulverizada una fuente fija de electrones de alta energía, en este caso CuK α con una longitud de onda de $\lambda = 1,5418\text{\AA}$, realizando un barrido que detecta la intensidad de la radiación en función del ángulo, 2θ que se forma entre la radiación aplicada y la difractada [60]. Para el proceso de identificación de las fases cristalinas se comparan los picos de los difractogramas obtenidos con difractogramas de la base de datos PDF, *Powder Diffraction File*.

Para el cálculo del tamaño de cristal se utiliza la ecuación de Bragg [61]:

$$d_v = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

donde: d_v : Diámetro del cristal, [$\text{\AA}$]

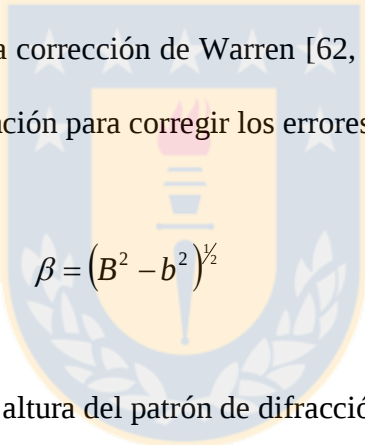
K : Constante de Scherrer $\approx 0,89$ [adim.]

λ : Longitud de onda de la radiación, [$\text{\AA}$]

β : Ancho a media altura del perfil de difracción puro, [adim.]

θ : Ángulo de difracción del pico más cristalino, [rad]

Esta ecuación, análoga a la relación obtenida por Scherrer [62] tiene una derivación más simple, ya que se basa en principios ordinarios de difracción óptica suponiendo que la estructura de los cristales forma planos paralelos, sin considerar la extensión. El término β se utiliza para materiales cristalinos bien definidos, por lo que debe ser corregido ya que puede presentar errores sistemáticos (distribución de longitud de onda, penetración de rayos bajo la superficie de la muestra). La manera más común de hacer esto es usando la corrección de Warren [62, 63], que en forma experimental considera la siguiente relación para corregir los errores mencionados anteriormente:


$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$$

donde: B : Ancho a media altura del patrón de difracción experimental, [adim.]

b : Extensión del ancho instrumental. 0,118 [adim.]

4.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las micrografías para la determinación de tamaño de partícula metálica por microscopía electrónica de transmisión, fueron realizadas en un equipo JEOL y sistema JEM-1200 EXII. Las muestras fueron preparadas por dispersión alcohólica, que consiste en moler finamente el material y dispersarlo en una mezcla de etanol/agua 50/50% en volumen, la que se agita por unos minutos y se complementa

con ultrasonido. La dispersión resultante se recupera en una grilla de Cu cubierta de carbono.

4.2.5 Reducción térmica programada (TPR)

La reducción térmica programada, TPR por sus siglas en inglés *Temperature Programmed Reduction*, entrega información sobre los estados de oxidación de las especies reducibles y permite conocer la estabilidad térmica del catalizador en atmósfera reductora. La metodología consiste en hacer pasar un flujo de gas reductor a través de un lecho de la muestra, mientras la temperatura aumenta en forma programada. La diferencia entre la concentración del gas que entra y sale es medido en un detector de conductividad térmica [60].

4.2.6 Quimisorción de H_2 y de CO

Los experimentos de quimisorción de H_2 y CO en un sistema volumétrico automatizado Micromeritics 2020 usando un reactor de flujo de cuarzo en forma de U permite la determinación de la dispersión metálica. Previo a los experimentos de quimisorción, las muestras son reducidas en hidrógeno a 500°C por 2 h, desgasificadas en alto vacío manteniendo la temperatura por 2 h y posteriormente enfriadas hasta 35°C. La quimisorción se realiza para H_2 en el intervalo de presión de equilibrio de 20 a 300 mmHg y para CO entre 0.5 y 10 mmHg.

4.2.7 Desorción térmica programada de NH_3 (DTP- NH_3)

Los experimentos de desorción térmica programada de NH_3 se llevan a cabo en un equipo Micromeritics TPR/TPD, saturando la superficie de la muestra a 100°C con pulsos de amoníaco. Posterior a la saturación, la muestra es enfriada hasta temperatura ambiente, y cuando se recupera la línea base del reactor se aumenta la temperatura linealmente hasta 850°C . La fuerza de los sitios ácidos es determinada por la temperatura máxima del pico de desorción de NH_3 según alguno de los criterios reportados: i) NH_3 físicamente adsorbido a $T \leq 150^\circ\text{C}$ unido a un sitio ácido a temperaturas mayores [64]; ii) sitios ácidos débiles ($T=150\text{-}250^\circ\text{C}$), sitios ácidos medios ($T=250\text{-}350^\circ\text{C}$), sitios ácidos fuertes ($T=350\text{-}500^\circ\text{C}$) [65] y sitios ácidos muy fuertes para los $>500^\circ\text{C}$. El análisis cuantitativo de acidez fue calculado por la deconvolución de los picos obtenidos en los perfiles de desorción.

4.2.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Las medidas de XPS se realizan en un espectrómetro de electrones VG Escalab 200R equipado con un analizador de electrones hemisférico y una fuente de rayos X de $\text{Mg K}\alpha$ (1253.6 eV). Previo al análisis las muestras se reducen *in situ* en hidrógeno a 500°C por 2 h y son transportadas a la cámara de análisis sin contacto con el aire. Efectos de carga en las muestras fueron corregidos estableciendo el pico de C 1s de carbono extrínseco a 284.8 eV . El análisis de la composición de cada elemento se realiza por una deconvolución de los picos de emisión asumiendo forma Gaussiana/Lorentziana.

4.3 Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de xilosa

La evaluación de la actividad catalítica en la hidrogenación en fase acuosa de xilosa fue realizada en un reactor Parr semi-batch – el cual permite la entrada de gas manteniendo presión constante, así como una línea para tomar alícuotas de la reacción sin detener la reacción – en condiciones de ausencia de limitación de transporte, relacionadas a la cantidad de catalizador y la agitación, evaluado por los parámetros de Weisz-Prater. El catalizador es reducido previo a la reacción en un reactor de flujo de lecho fijo común, utilizando un flujo de hidrógeno de 36 mL min^{-1} y una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta alcanzar 500°C y se mantiene a esa temperatura por 2 h. Posteriormente, el gas reductor se cambia por nitrógeno y se enfría hasta temperatura ambiente.

El reactor es alimentado con 80 mL de una disolución 0.083 mol L^{-1} de xilosa y 100 mg de catalizador previamente reducido. Posteriormente, el reactor es sellado y para evitar contaminación con otros gases se purga 5 veces con nitrógeno y luego 3 con hidrógeno hasta conseguir una presión de hidrógeno de 10 bar. El sistema es calentado sin agitación hasta 100°C y una vez alcanzada la temperatura de reacción, la presión de hidrógeno se ajusta en 25 bar y la agitación en 600 rpm, para comenzar la reacción. Se toman muestras periódicamente hasta 6 h de reacción, las que son analizadas en un cromatógrafo HPLC Waters modelo Alliance e2695, acoplado a un detector PDA modelo 2998 a longitud de onda de 280 nm y un detector RID modelo 2414 a 50°C usando una columna Biorad Aminex HPX-87H mantenida a 65°C . Una disolución acuosa de H_2SO_4 5 mmol L^{-1} se utiliza como fase móvil en un flujo de 0.7 mL min^{-1} . De acuerdo a metodología previamente reportada [54].

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Efecto del contenido de Ce. Estructuras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{0.18}\text{Ni}_{0.82}\text{O}_3$. Contenido de Ni 20% y Al 2%; La en cation A. Serie LaNi

5.1.1 Espectroscopía de absorción atómica (AAS)

Se realiza análisis de espectroscopía de absorción atómica para determinar la cantidad porcentual de Ni y Al de los sólidos precursores y post-reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 a) Resultados de AAS de sólidos precursores calcinados a 700°C serie LaNi.

Sistema	% Al		% Ni	
	nominal	experimental	nominal	experimental
$x_{\text{Ce}}=0.0$ LaNi	2	1.3	20	18.5
$x_{\text{Ce}}=0.1$ LaNi	2	1.5	20	21.1
$x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNi	2	1.3	20	17.7
$x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNi	2	1.3	20	20.1

Elaboración propia

Tabla 1 b) Resultados de AAS de catalizadores post-reacción serie LaNi.

Catalizador	% Al		% Ni	
	nominal	experimental	nominal	experimental
$x_{Ce}=0.0$ LaNi	2	1.3	20	19.6
$x_{Ce}=0.1$ LaNi	2	1.3	20	21.6
$x_{Ce}=0.5$ LaNi	2	1.2	20	16.3
$x_{Ce}=0.7$ LaNi	2	1.3	20	17.2

Elaboración propia

De la Tabla 1.a) se observa que el contenido de aluminio y níquel es constante y muy cercano al valor nominal, lo que indica que durante el método de síntesis no hay pérdida de los metales analizados. La Tabla 1.b) muestra que solamente para dos catalizadores, el sin cerio ($x_{Ce}=0.0$ LaNi) y con el menor contenido de cerio ($x_{Ce}=0.1$ LaNi) el contenido de níquel permanece constante al ser comparado con los sólidos precursores, ya que para sustituciones mayores se observa una pequeña disminución en el porcentaje de níquel luego de 6 h de reacción.

5.1.2 Reducción térmica programada (TPR)

Debido a que el objetivo de la tesis es preparar catalizadores de Ni reducido es absolutamente necesario evaluar la reducibilidad de los precursores para determinar la temperatura mínima de reducción para obtener la fase metálica de Ni evitando la sinterización. Los perfiles de reducción térmica programada se muestran en la Figura 2.

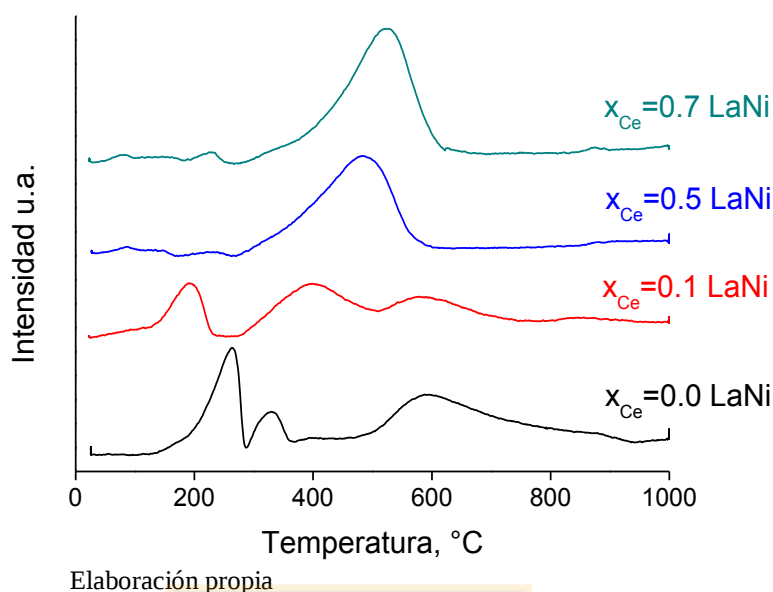


Figura 2: Reducción térmica programada precursores calcinados a 700°C serie LaNi.

Los perfiles de reducción muestran dos comportamientos según sea el grado de sustitución de cerio. Para el precursor sin Ce y el que contiene el grado de sustitución menor ($x_{\text{Ce}}=0.1$ LaNi) se observa una reducción en etapas, correspondiente a la reducción de sólidos de tipo perovskita reportado en otros materiales de tipo $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ [66]. Se observa un primer paso de reducción entre 150-300°C correspondiente a la reducción de Ni^{3+} a Ni^{2+} , y una segunda etapa de reducción sobre los 470°C correspondiente al paso de Ni^{2+} a Ni^0 [67-69]. Se observan también picos de reducción adicionales correspondiente a la reducción de iones Ni^{2+} fuera de la estructura perovskita a $\sim 300^\circ\text{C}$. Para un mayor grado de sustitución de Ce, un sólo pico de reducción ancho es observado entre 200-650°C correspondiente a la reducción en un paso de NiO en una matriz de CeO_2 [43, 70].

Basados en el perfil de reducción del sólido no sustituido con Ce, se determina que 500°C sea la temperatura de reducción para toda la serie de precursores de la serie LaNi, temperatura a la cual comienza el segundo pico de reducción en la perovskita por lo que permitirá la obtención de Ni° sin destrucción completa de la estructura.

5.1.3 Difracción de rayos X (DRX)

Las fases cristalinas presentes se determinan por medio de análisis de difracción de rayos X. La Figura 3 muestra los patrones de difracción de los sólidos precursores calcinados a 700°C. Al igual que en la sección anterior, nuevamente se observan dos comportamientos según el grado de sustitución de Ce. En el sólido precursor sin Ce ($x_{Ce}=0.0$ LaNi), se observan picos de difracción agudos correspondientes a una perovskita de LaNiO₃ (PDF 33-711) romboédrica pura con eje hexagonal [71]. El sólido con menor grado de sustitución de La por Ce ($x_{Ce}=0.1$ LaNi) mantiene los picos de difracción correspondientes a la fase perovskita (PDF 33-711), a los que se suman picos correspondientes a La₂O₃ (PDF 22-369) y NiO (PDF 44-1159) en menor cantidad. Para grado de sustitución mayor de Ce no se detecta la fase perovskita sino que se observan fases de CeO₂ (PDF 34-394) y NiO. Cabe destacar que no se detectan picos de difracción correspondiente a óxido de lantano, indicando que luego de la calcinación a 700°C las fases de óxidos podrían estar altamente dispersas, en una estructura amorfa, o incorporadas en CeO₂ formando una disolución sólida [43]. Este comportamiento es similar a lo reportado por Lima [68] y Liu [69], que informan que el grado de sustitución límite de La por Ce en el sitio A para la obtención de estructuras de tipo perovskita es ≤ 0.5 , y que para un contenido mayor se forma una

disolución sólida de $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ con estructura fluorita. La formación de esta disolución sólida es evidenciada en el desplazamiento del pico de CeO_2 a mayor ángulo de Bragg a medida que aumenta el contenido de Ce. El inserto de la Figura 3 muestra un acercamiento al pico de difracción del CeO_2 para mostrar el desplazamiento ya reportado en sólidos de La dopados con Ce [8, 43, 69].

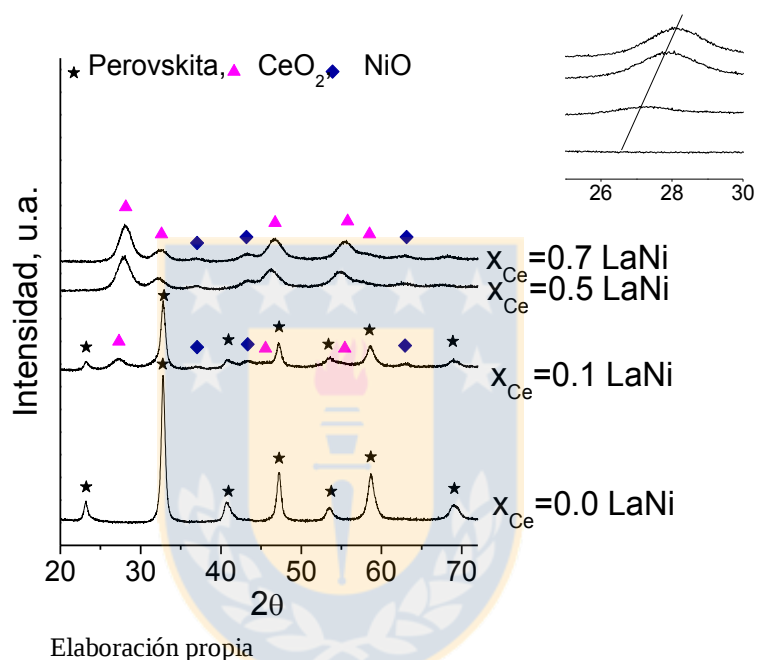


Figura 3: Difracción de rayos X precursores calcinados a 700°C serie LaNi.

Los sólidos reducidos fueron evaluados por DRX en su forma pasivada de acuerdo a las condiciones definidas en la sección 4.1. La Figura 4 muestra los patrones de difracción de los catalizadores pasivados a 500°C, en la que se observa que para mayor grado de sustitución ($x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNi, $x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNi), no se observan cambios estructurales debidos al tratamiento de reducción, lo que indica gran estabilidad de los sólidos de $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ en atmosfera reductora hasta 500°C. Para una menor sustitución y el catalizador sin Ce, se observa una menor cristalinidad reflejada de la

disminución en la intensidad de los picos de difracción de la estructura perovskita, que se mantiene posterior al proceso de pasivación. Este es un importante hallazgo ya que se ha reportado para perovskitas de LaNiO_3 y $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{NiO}_3$ pérdida total de la estructura al reducir entre 500-800°C con formación de Ni^0 en una matriz de La_2O_3 [39, 45, 72, 73].

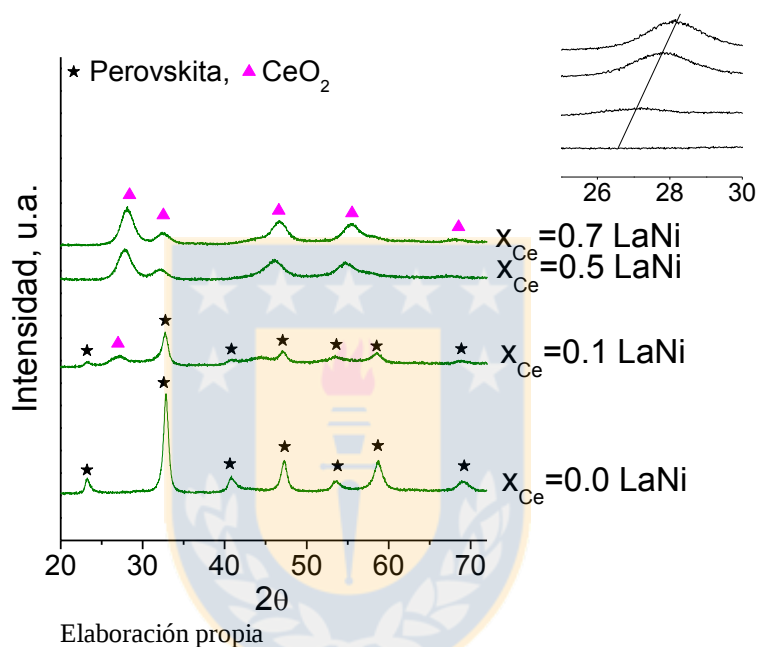
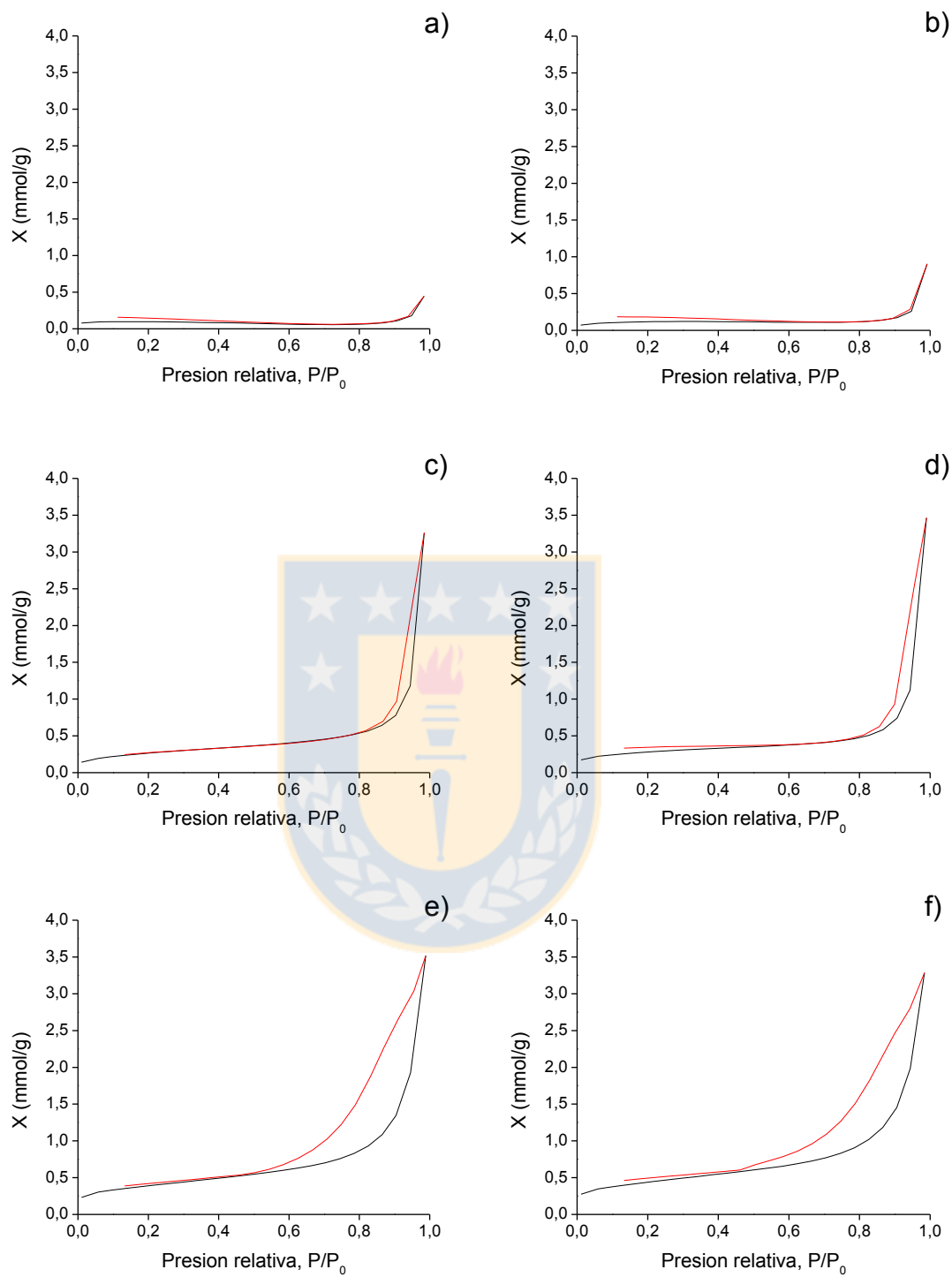


Figura 4: Difracción de rayos X catalizadores pasivados a 500°C serie LaNi.

5.1.4 Superficie específica (S_{BET})

La Figura 5 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y la distribución de poro de los precursores calcinados a 700°C y los catalizadores pasivados a 500°C.



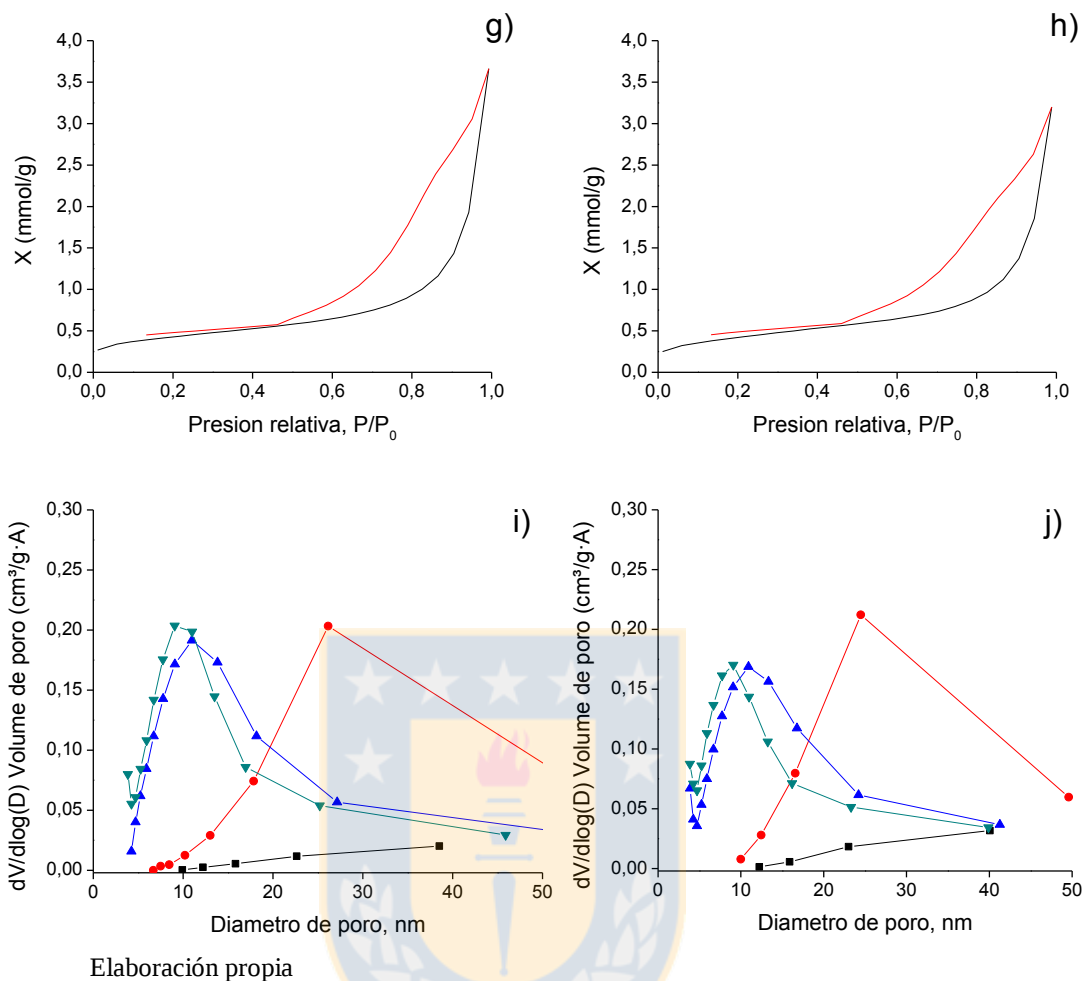


Figura 5: Isothermas de adsorción-desorción N_2 serie LaNi. a) $x_{Ce}=0.0$ calcinado $700^\circ C$, b) $x_{Ce}=0.0$ pasivado $500^\circ C$, c) $x_{Ce}=0.1$ calcinado $700^\circ C$, d) $x_{Ce}=0.1$ pasivado $500^\circ C$, e) $x_{Ce}=0.5$ calcinado $700^\circ C$, f) $x_{Ce}=0.5$ pasivado $500^\circ C$, g) $x_{Ce}=0.7$ calcinado $700^\circ C$, h) $x_{Ce}=0.7$ pasivado a $500^\circ C$, i) distribución de poro precursores calcinados $700^\circ C$, j) distribución de poro catalizadores pasivados a $500^\circ C$. Para i) y j) línea negra $x_{Ce}=0.0$ LaNi, línea roja $x_{Ce}=0.1$ LaNi, línea azul $x_{Ce}=0.5$ LaNi, y línea turquesa $x_{Ce}=0.7$ LaNi.

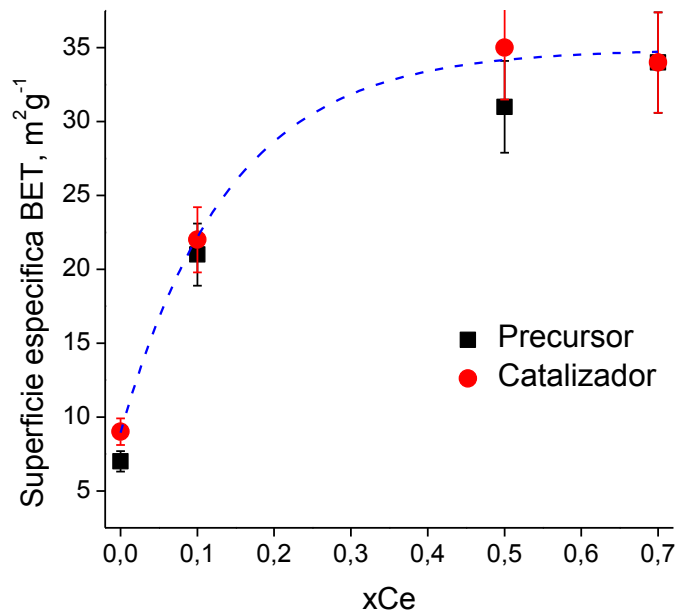
Los resultados de adsorción de N_2 se muestran en la Tabla 2 y se representan en la Figura 6.

Tabla 2: Superficie específica BET precursores calcinados a 700°C y catalizadores pasivados a 500°C serie LaNi.

Sistema	Superficie específica m^2g^{-1}	
	Calcinado	Pasivado
$x_{\text{Ce}}=0.0$ LaNi	7	9
$x_{\text{Ce}}=0.1$ LaNi	21	22
$x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNi	31	35
$x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNi	34	34

Elaboración propia

Los resultados de adsorción de N_2 muestran un efecto de la sustitución de Ce en la superficie específica de los precursores, sin cambios durante el proceso de reducción. Para los sólidos sin Ce el valor de superficie específica cercana a $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ es similar a otros materiales con estructura tipo perovskita sintetizados por el método de autocombustión [74]. Al aumentar el grado de sustitución de Ce se observa un aumento en la superficie específica hasta llegar a valores cercanos a $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, una tendencia esperada debido a la menor cristalinidad de estos materiales. Las isothermas muestran ciclos de histéresis correspondientes a la clasificación tipo H3 [75], característicos de sólidos con poros con forma de ranura.

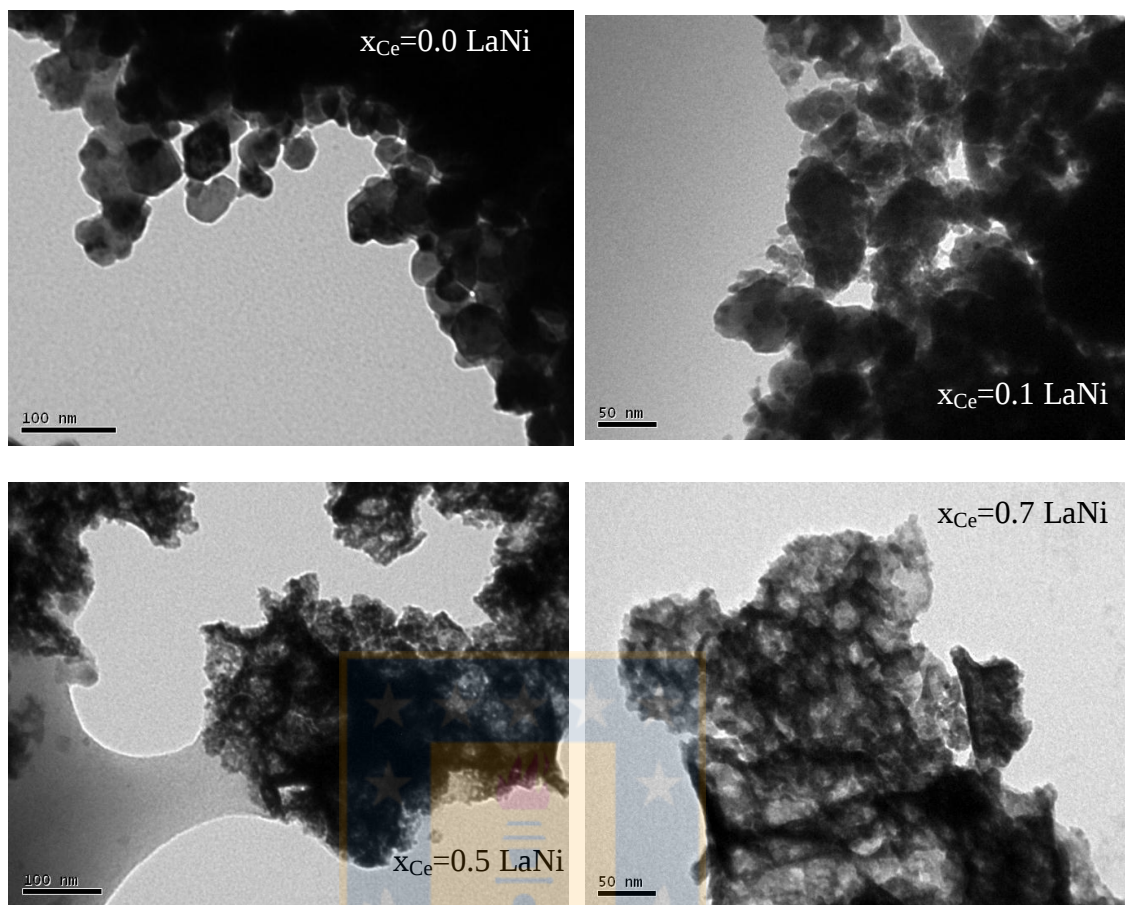


Elaboración propia

Figura 6: Superficie específica precursores calcinados a 700°C y catalizadores pasivados a 500°C serie LaNi.

5.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Figura 7 muestra micrografías TEM de los catalizadores pasivados a 500°C. Las micrografías obtenidas no permiten observar partículas de Ni, por lo que no fue posible hacer difracción de electrones para determinar la presencia de NiO o de Ni metálico. Debido a que los catalizadores presentan micrografías de sólidos muy homogéneos que impiden la determinación de sus componentes se realizaron micrografías en campo oscuro, que tampoco permitieron identificar fases presentes ya que la presencia de otro material cristalino también es capaz de difractar al haz de electrones. Por lo tanto, esta técnica no permite obtener información confiable de caracterización. La elevada homogeneidad de los materiales tampoco permite determinar análisis elemental por SEM.

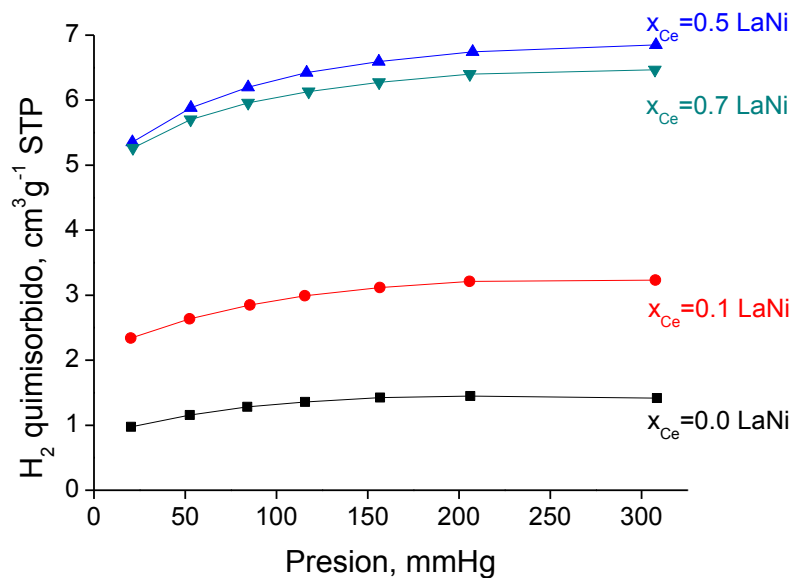


Elaboración propia

Figura 7: Micrografías TEM catalizadores pasivados a 500°C serie LaNi.

5.1.6 Quimisorción de H_2

Debido a que no fue posible determinar el tamaño de partículas de Ni mediante microscopía electrónica, se realizaron isotermas de quimisorción de H_2 asumiendo una estequiometría de adsorción $H/Ni=1/1$ y que el hidrógeno sólo se quimisorbe en el Ni. La Figura 8 muestra las isotermas de quimisorción de H_2 a 35°C de los catalizadores reducidos *in situ* a 500°C.



Elaboración propia

Figura 8: Isotermas quimisorción H₂ catalizadores reducidos *in situ* a 500°C serie LaNi.

Los resultados de quimisorción de H₂ indican que a medida que aumenta el grado de sustitución de Ce aumenta la cantidad de H₂ quimisorbido, alcanzando su máximo para $x_{Ce}=0.5$ LaNi. Estos resultados están de acuerdo con lo observado por las otras técnicas de caracterización, en las que se ven dos comportamientos según sea el grado de sustitución de Ce. Para los catalizadores sin Ce y con el menor grado de sustitución, la menor cantidad de hidrógeno quimisorbido se puede atribuir a la mayor rigidez y homogeneidad estructural de la estructura tipo perovskita, que permitiría una mejor distribución del Ni posterior al proceso de reducción y que a su vez impide que parte del níquel esté disponible para quimisorber hidrógeno. Para los catalizadores con mayor grado de sustitución de Ce, donde la disolución sólida es la fase principal, el mayor valor de la cantidad de hidrógeno quimisorbida se puede

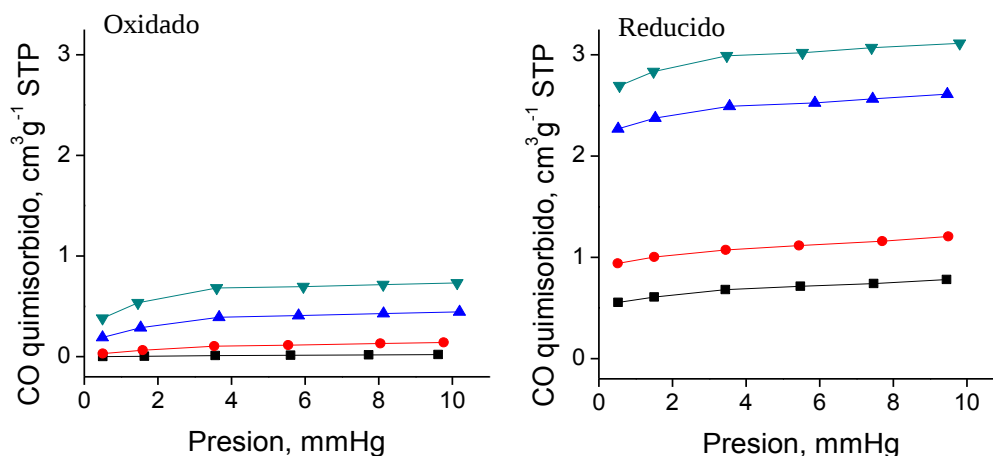
atribuir al mayor grado de reducción de estos catalizadores según los resultados de TPR. La similitud en la capacidad de monocapa se puede atribuir a la gran estabilidad y similitud estructural de ambos materiales ($x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNi y $x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNi).

Debido a que no es posible cuantificar la cantidad quimisorbida por especies diferentes al Ni reducido, los valores de monocapa obtenidos solamente se pueden asumir como una tendencia, ya que se ha reportado que sólidos que contienen Ce son capaces de quimisorber H_2 a temperatura ambiente [76].

Por lo tanto, ante la dificultad e imperiosa necesidad de determinar la cantidad de Ni reducido presente en los materiales reducidos/pasivados a 500°C se realizan otras técnicas de caracterización.

5.1.7 Quimisorción de CO

Como una forma de eliminar el efecto de la quimisorción por el soporte en las isothermas de quimisorción de H_2 , se realizan isothermas de quimisorción de CO en las siguientes condiciones: i) quimisorción de CO a 35°C en los catalizadores reducidos a 500°C por 2 h; ii) quimisorción de CO a 35°C en los catalizadores reducidos a 500°C por 2 h y luego re-oxidados en O_2 por 1 h. Se postula que la diferencia entre la cantidad quimisorbida por los catalizadores reducidos (Ni reducido + fases oxidadas no reducibles) y los catalizadores oxidados (fases oxidadas) corresponderá a la cantidad quimisorbida por el Ni metálico en la superficie del catalizador. La Figura 9 muestra las isothermas de quimisorción de CO a 35°C para los catalizadores reducidos y re-oxidados.



Elaboración propia

Figura 9: Isotermas quimisorción CO precursores calcinados a 700°C y catalizadores reducidos *in situ* a 500°C serie LaNi.

Tal como se esperaba, el catalizador sin Ce, no muestra quimisorción de CO en forma oxidada, indicando que los componentes oxidados no son capaces de quimisorber CO. Cuando el experimento se realiza para el catalizador reducido existe una mayor cantidad de CO quimisorbido atribuida a la quimisorción de CO sobre especies metálicas de Ni. Tomando este catalizador como base, se observa nuevamente que existen dos comportamientos diferentes en la serie de catalizadores según el grado de sustitución de Ce. Para los sólidos con menor grado de sustitución de Ce se observa una quimisorción de CO en cantidad menor que para los con mayor contenido de Ce, ya sea para los catalizadores oxidados como reducidos. A partir de las isotermas de quimisorción de Co se puede calcular el volumen de la monocapa, que se muestra en la Figura 10 para los catalizadores reducidos, oxidados y para la diferencia. A partir de este gráfico se confirma que no hay quimisorción de CO en el catalizador oxidados

sin Ce, y que a medida que aumenta la sustitución de Ce existe un aumento prácticamente lineal en la quimisorción del CO.

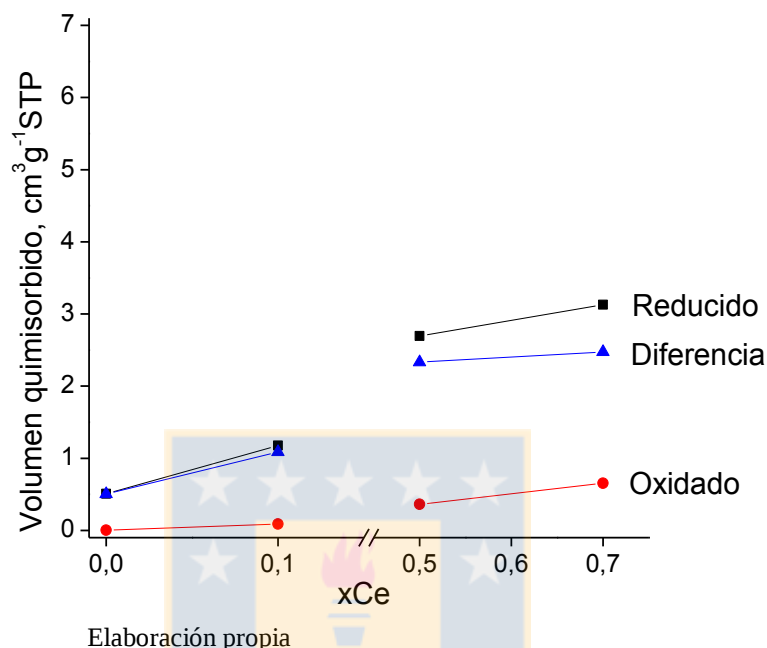
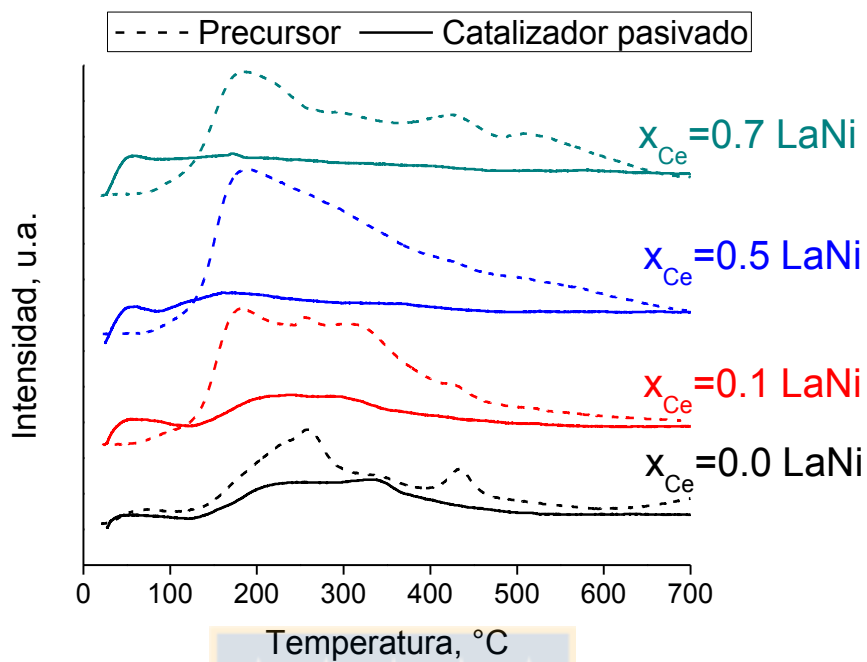


Figura 10: Volumen CO quimisorbido en precursores oxidados, reducidos y la diferencia serie LaNi.

En relación a la tendencia de la diferencia entre lo oxidado y lo reducido, se observa que para los catalizadores con estructura tipo perovskita ($x_{Ce}=0.0$ LaNi y $x_{Ce}=0.1$ LaNi) existe un aumento en la quimisorción de CO desde el catalizador sin Ce al con menor grado de sustitución de Ce, lo que se atribuye a la debilitación de la estructura perovskita debido a la inserción de Ce, permitiendo de esta forma una mayor migración de átomos de Ni durante la reducción. Para el mayor contenido de Ce se observa una tendencia diferente. Por lo tanto, esta técnica tampoco entrega resultados confiables que permitan estimar la cantidad de Ni reducido presente en los catalizadores pasivados a 500°C.

5.1.8 Desorción térmica programada de NH_3 (DTP- NH_3)

La acidez de los precursores calcinados a 700°C y los catalizadores pasivados a 500°C fue determinada por desorción térmica programada de NH_3 . La acidez de los sólidos está relacionada a sitios ácidos de tipo Lewis, cuya fuerza de acidez es dependiente del estado de oxidación y los radios iónicos [16], ambas características dependen del estado de oxidación de los cationes [77]. Los perfiles de desorción de NH_3 de los precursores se muestran en la Figura 11. Se observan diferentes picos de desorción sobrepuestos en los cuales se detectan principalmente sitios ácidos débiles y medios para toda la serie LaNi. El perfil de desorción ancho y asimétrico centrado en 200°C con una cola hacia mayor temperatura es atribuido a la presencia de sitios ácidos de Lewis [78] y la disminución de acidez a mayor temperatura de desorción, indica una mayor densidad de sitios de fuerza débil y media. La cantidad de amoníaco desorbido, calculado por la deconvolución de los picos de desorción se muestra en la Tabla 3. Se observan valores mayores que otros sólidos de tipo perovskita previamente reportados como LaCoO_3 y LaFeO_3 [79] similar a catalizadores de sulfuro de níquel, en cuanto a la densidad de los sitios ácidos [80] para los precursores.



Elaboración propia

Figura 11: Desorción de NH_3 precursores calcinados a 700°C y catalizadores pasivados a 500°C serie LaNi.

Tabla 3: Distribución de acidez y acidez total catalizadores pasivados a 500°C serie LaNi.

Catalizador	Acidez, mmol g^{-1}				Acidez total, mmol g^{-1}
	150-250	250-350	350-500	>500	
$x_{\text{Ce}}=0.0$ LaNi	0.21	0.03	0.08	0.05	0.36
$x_{\text{Ce}}=0.1$ LaNi	0.13	0.43	0.09	0.08	0.73
$x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNi	0.27	0.23	0.29	0.08	0.87
$x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNi	0.27	0.09	0.23	0.13	0.72

Elaboración propia

5.1.9 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Debido a la dificultad para determinar la cantidad de Ni reducido y el estado de oxidación del níquel en la superficie de los catalizadores pasivados por medio de quimisorción de H_2 y de CO, se realizan experimentos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en los catalizadores reducidos *in situ* a 500°C.

Como una forma de conseguir el objetivo de cuantificar y determinar Ni reducido se postula que debido a la baja superficie específica de los precursores y de los catalizadores pasivados, se puede asumir que la composición superficial será la misma que la composición en fase *bulk* [81].

Los espectros de La $3d_{5/2}$, Ce $3d_{5/2}$, Ni $2p_{3/2}$ y O $1s$ se muestran en la Figura 12 y en la Tabla 4 las respectivas energías de ligadura (BE).

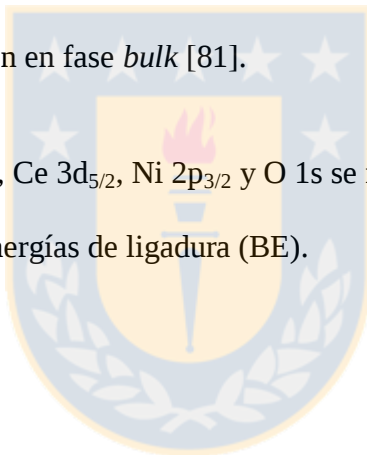
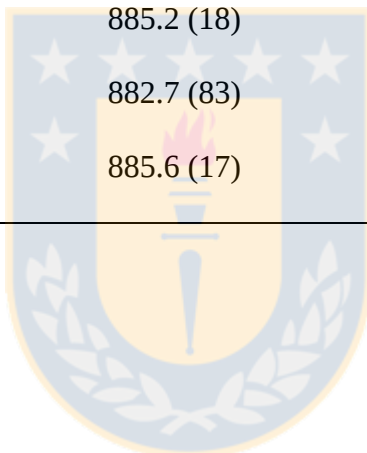
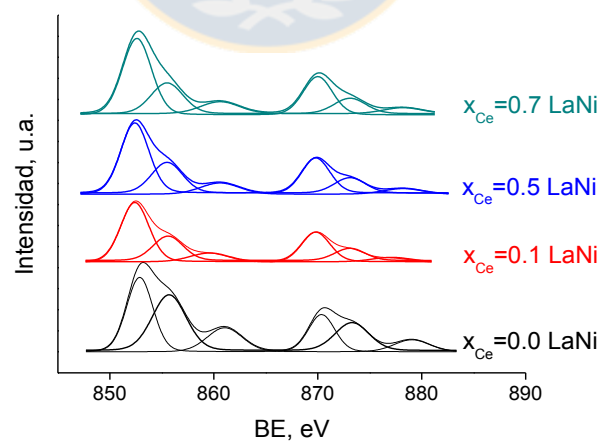
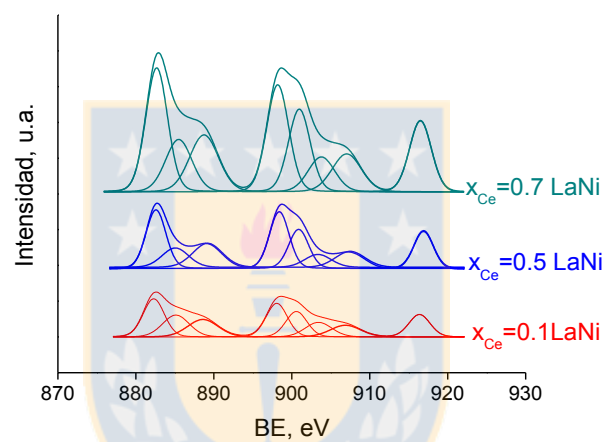
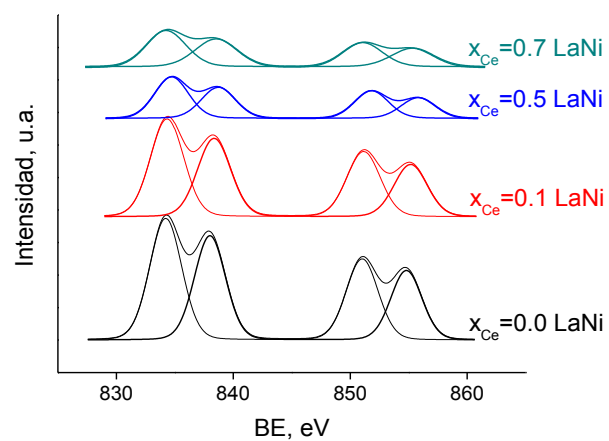


Tabla 4: Energías de ligadura catalizadores reducidos *in situ* a 500°C serie LaNi.

Catalizador	Energía de ligadura (eV)			
	La 3d _{5/2}	Ce 3d _{5/2}	Ni 2p _{3/2}	O 1s
x _{Ce} =0.0 LaNi	834.3	-	852.5 (42)	529.3 (63)
			855.7 (58)	531.6 (37)
x _{Ce} =0.1 LaNi	834.4	882.4 (79)	852.5 (61)	529.3 (64)
		885.4 (21)	855.7 (39)	531.6 (36)
x _{Ce} =0.5 LaNi	834.3	882.6 (82)	852.4 (58)	529.7 (62)
		885.2 (18)	855.4 (42)	531.4 (38)
x _{Ce} =0.7 LaNi	834.4	882.7 (83)	852.6 (60)	529.8 (66)
		885.6 (17)	855.5 (40)	531.5 (34)
Elaboración propia				





Elaboración propia

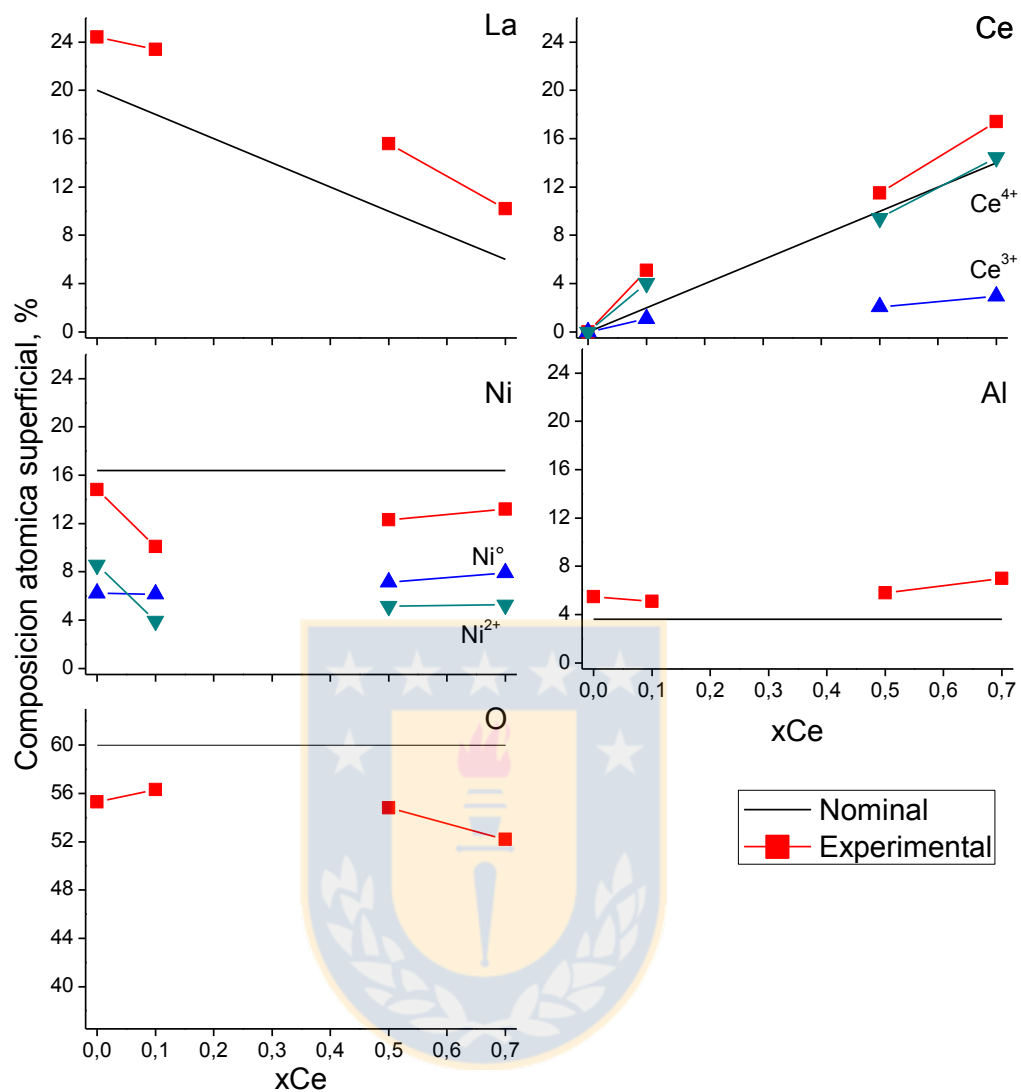
Figura 12: Espectros XPS catalizadores reducidos *in situ* a 500°C serie LaNi. a) La, b) Ce, c) Ni.

La energía de ligadura de C1s a 289.8 eV fue observada en todos los materiales y corresponde a la presencia de carbonatos superficiales atribuidos al La. El pico más intenso en el espectro de La3d que corresponde a La3d_{5/2} en la Figura 12.a) muestra dos componentes a 834.4 eV y 838.1 eV, respectivamente, ambos atribuidos a La³⁺ [82, 83]. Las energías de ligaduras correspondientes a 882.3 eV [84] y 885.3 eV [85] permiten diferenciar las contribuciones de Ce⁴⁺ y Ce³⁺, en la superficie del catalizador. El espectro experimental de Ce 3d_{5/2} en la Figura 12.b) muestra un único pico correspondiente a Ce⁴⁺ y un multiplete acompañado de un pico satélite para Ce³⁺, lo que está de acuerdo a lo reportado para estas dos especies [86]. El catalizador con menor grado de sustitución de Ce (x_{Ce}=0.1 LaNi) presenta el pico de Ce⁴⁺ más pequeño, lo que está de acuerdo a lo discutido previamente en los resultados de difracción de rayos X, correspondiente a la formación de una estructura de tipo perovskita (Ce³⁺) con la presencia de una disolución sólida de La₂O₃-CeO₂ (Ce⁴⁺) como fase segregada en menor cantidad. Para mayor grado de sustitución de Ce (x_{Ce}=0.5 LaNi; x_{Ce}=0.7 LaNi) existe una disminución en la contribución de Ce³⁺ y un aumento del pico de Ce⁴⁺, correspondiente a una fase de CeO₂ un resultado esperado de acuerdo a lo discutido previamente. En relación a los picos Ni2p_{3/2}, la Figura 12.c) muestra un doblete seguido por un pico satélite, y posterior a la deconvolución, se encuentran dos contribuciones. El pico mayor a 852.5±0.1 eV correspondiente a Ni⁰ [87] y el más pequeño a especies de Ni oxidadas. Desafortunadamente, no es posible distinguir entre Ni²⁺ y Ni³⁺ debido a la cercanía de las energías de ligadura de estas dos especies, las cuales están reportadas entre 853.4 eV y 857.2 eV para Ni²⁺ y 856.0 eV para Ni³⁺ [88]. Con respecto al aluminio se detecta un único pico a 73.5±0.1 eV correspondiente a especies Al³⁺ casi sin diferencia entre los catalizadores como era de

esperarse para un elemento espectador. Los espectros de O1s de óxidos tipo perovskita, generalmente muestran tres picos: i) oxígenos de la red a 529 eV; ii) grupos hidroxilos/carbonatos a 531 eV; iii) especies de O^{2-} unidas débilmente a 532 eV [89]. En los catalizadores reducidos *in situ* a 500°C, especies de O1s a energías de ligadura mayores que 532 eV no fueron detectadas, indicando que el proceso de reducción elimina el total de moléculas de agua de la superficie de la muestra. Los picos de O1s a 531.5 ± 0.1 eV no presentan diferencia, mientras que el pico correspondiente a los oxígenos de la red cristalina presenta diferencias, relacionadas a cambios electrónicos. Los oxígenos de la red cristalina aparecen a 529.3 eV para los catalizadores con bajo contenido de Ce o sin Ce ($x_{Ce}=0.0$ LaNi; $x_{Ce}=0.1$ LaNi) y se desplazan a energías de ligadura mayores, de 529.8 eV para los sólidos con mayor grado de sustitución de Ce. Este desplazamiento hacia una mayor energía de ligadura es consecuencia de una mayor atracción de los electrones, de acuerdo a la discusión previa relacionada a contenidos mayores de Ce^{4+} en una disolución sólida de $La_2O_3-CeO_2$.

En la Figura 13 la composición superficial atómica indica que La, Ce y Al se encuentran por sobre el valor nominal, mientras que el Ni y el O tienen un menor contenido en la superficie del catalizador. Este enriquecimiento superficial de La, Ce y Al puede ser explicado por dos fenómenos diferentes, sinterización de los cristales de Ni e inserción de los átomos de Ni en los óxidos del soporte debido al proceso de reducción. Este comportamiento es opuesto a lo observado para otros sólidos con estructura tipo perovskita, donde los cationes del sitio B son los que se encuentran enriquecidos en la superficie [28, 90]. En esta serie de catalizadores, se observa una

disminución, pero no una desaparición de la señal de Ni, lo cual es atribuido a las condiciones de reducción suaves, las cuales permiten la obtención de Ni° en superficie. Esta disminución de la señal de Ni ha sido previamente reportada como efecto SMSI en catalizadores Ni/CeO₂ [91]. La Tabla 5, muestra la relación atómica de Ni°/Ni^{2+/3+}, donde para el catalizador sin Ce (x_{Ce}=0.0 LaNi) se obtiene el valor más pequeño (Ni°/Ni^{2+/3+}=0.7), lo que indica mayor presencia de especies Ni²⁺/Ni³⁺ que Ni° y valores de Ni total cercano al valor nominal de acuerdo a la ausencia de efecto SMSI debido a la ausencia de Ce. Para los catalizadores que contienen Ce, las relaciones atómicas Ni°/Ni^{2+/3+} tienen valores entre 1.4 y 1.6, efecto opuesto al mencionado en el catalizador anterior, ya que ahora el Ni° es más abundante que las especies Ni^{2+/3+} y la cantidad de Ni total en la superficie también es menor que en el catalizador sin Ce. Los catalizadores con estructura tipo perovskita (x_{Ce}=0.0 LaNi y x_{Ce}=0.1 LaNi) muestran 38% de Ni° en superficie con respecto al nominal, mientras que para el material con mayor contenido de Ce se observan valores de 44% y 48% para x_{Ce}=0.5 LaNi y x_{Ce}=0.7 LaNi. Considerando que los experimentos TPR muestran que para estos últimos catalizadores la temperatura de reducción es menor, se explica el mayor grado de reducción a 500°C. En la Tabla 5 también se muestra el contenido de Ni metálico calculado a partir de los resultados de XPS, los cuales serán utilizados posteriormente para cálculo de TOF en la sección 5.1.10 de actividad catalítica.



Elaboración propia

Figura 13: Relación atómica superficial catalizadores reducidos *in situ* a 500°C serie LaNi.

Tabla 5: Razón $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+/3+}$ y contenido de Ni reducido determinado por XPS catalizadores reducidos a 500°C serie LaNi.

Catalizador	$\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+/3+}$	$\text{Ni}^0 \times 10^{-20}$, at g ⁻¹
$x_{\text{Ce}}=0.0$ LaNi	0.7	1.6
$x_{\text{Ce}}=0.1$ LaNi	1.6	1.6
$x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNi	1.4	1.8
$x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNi	1.5	2.0

Elaboración propia

5.1.10 Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de xilosa

Previo a la evaluación de la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de xilosa a xilitol, una etapa preliminar consistió en determinar las condiciones de reacción en ausencia de control difusional y obtener mayor selectividad a xilitol. Se utiliza el catalizador $x_{\text{Ce}}=0.1$ LaNi, para estudiar el efecto de la temperatura de reacción y presión de H_2 para obtener alta conversión y la mayor relación de concentración xilitol/otros productos. Con este objetivo se realizan tres experimentos en condiciones diferentes: i) 130°C y 25 bar de H_2 ; ii) 100°C y 25 bar de H_2 ; iii) 100°C y 15 bar de H_2 . La Figura 14 muestra la distribución de productos de los tres experimentos ya mencionados y la evolución en la concentración de la xilosa. Se observa que en las condiciones intermedias, de 100°C y 25 bar de H_2 , se obtiene la mejor relación entre xilosa y otros productos, por lo que fueron las condiciones seleccionadas para la evaluación catalítica de la reacción de hidrogenación de la xilosa para obtención de xilitol.

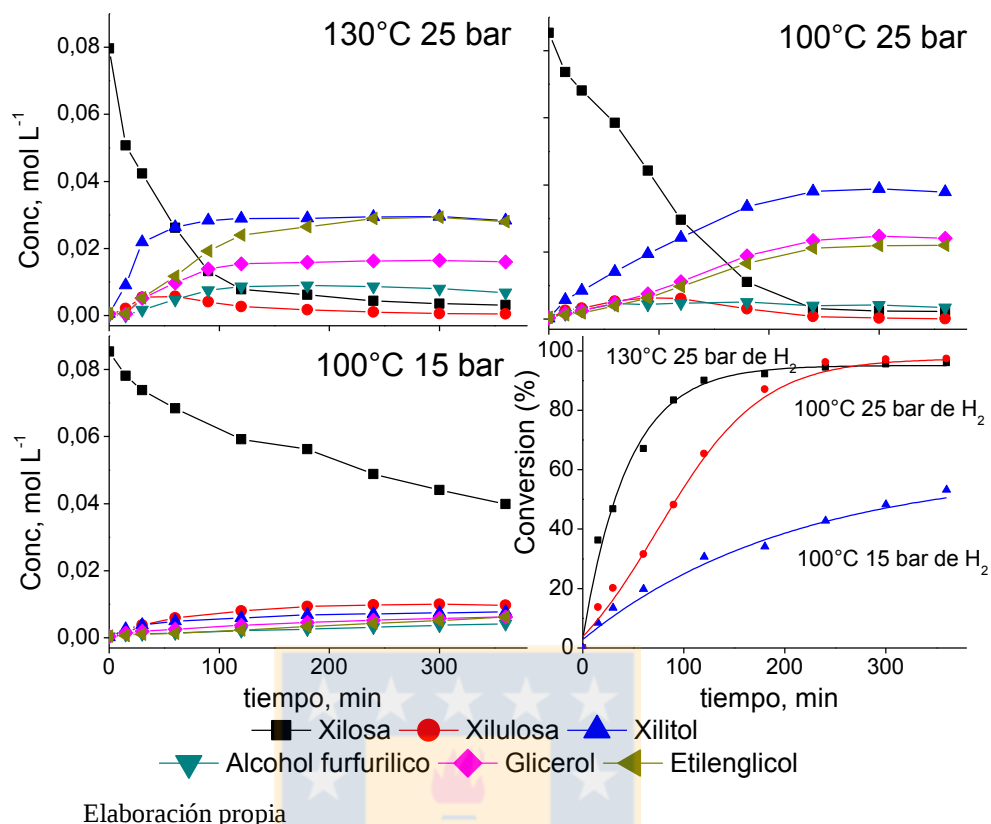
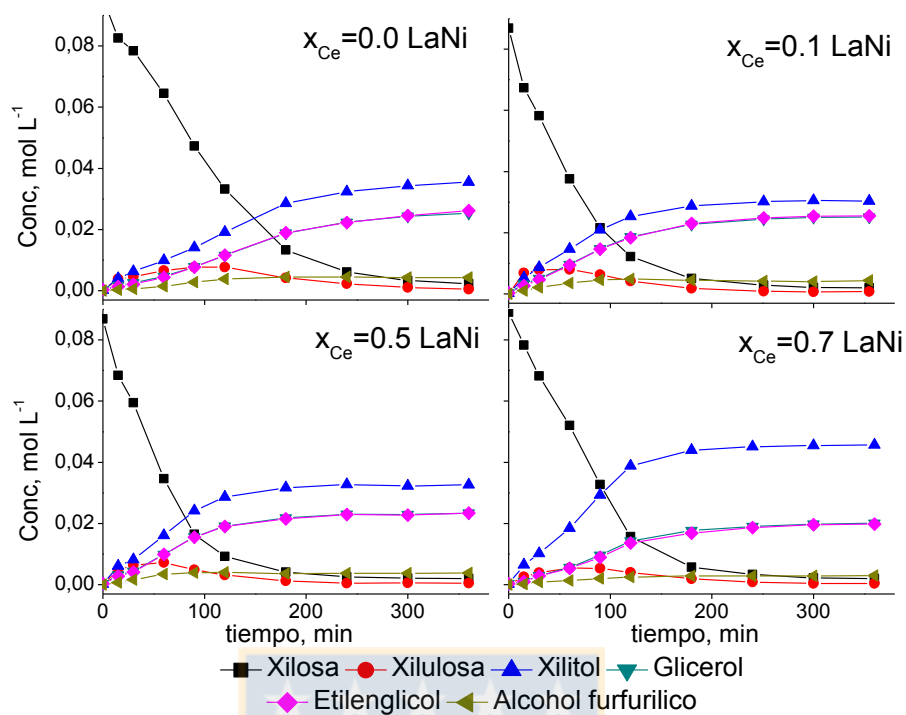


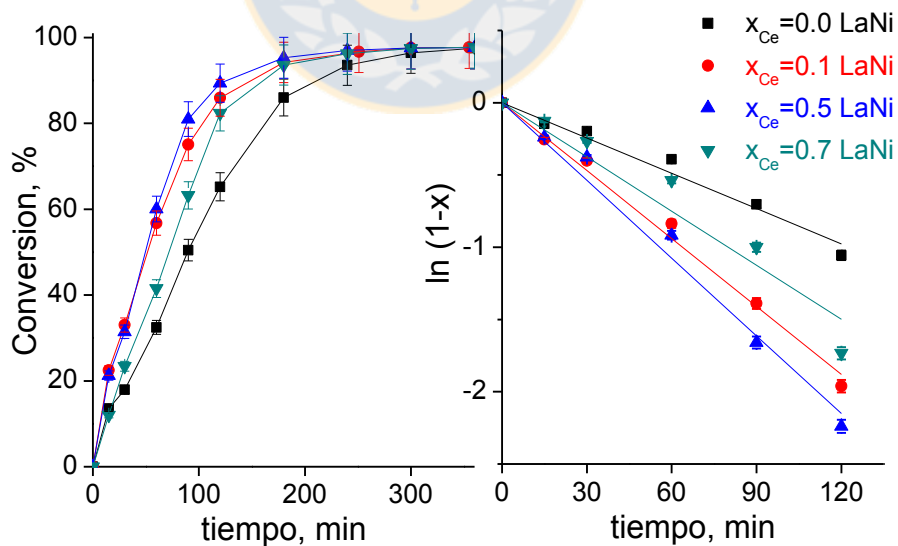
Figura 14: Curvas desaparición xilosa y aparición productos mayoritarios a distintas condiciones de reacción para el catalizador $x_{Ce}=0.1$ LaNi.

Los resultados de actividad catalítica en las condiciones establecidas para la serie de catalizadores LaNi son presentados como distribución de productos y conversión en la reacción de hidrogenación de xilosa en las Figuras 15 y 16.a), respectivamente. Por otro lado, el ajuste de la data experimental a una cinética de pseudo primer orden [49, 50], se muestra en la Figura 16.b) y permite calcular los valores de la constante de velocidad de cada catalizador. Los valores de constante de velocidad, velocidad inicial, TOF y selectividad a xilitol a la conversión total de 98% se muestran en la Tabla 6.



Elaboración propia

Figura 15: Curvas desaparición xilosa y aparición productos mayoritarios serie La Ni.
(100°C, 25 bar de H₂ agitación 600 rpm).



Elaboración propia

Figura 16: a) Conversión total xilosa, b) ajuste cinética de pseudo primer orden serie LaNi.

Tabla 6: Constante de velocidad global de pseudo primer orden, velocidad inicial, TOF y selectividad a 98 % conversión serie LaNi.

Catalizador	$k_{\text{global}}, \text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$	$v_o,$ $\text{mmol L}^{-1} \text{min}^{-1}$	TOF, min^{-1}	$S_{\text{xylitol}}, \%$
$x_{\text{Ce}}=0.0$ LaNi	0.068	4.6	1.42	39
$x_{\text{Ce}}=0.1$ LaNi	0.139	6.9	2.15	35
$x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNi	0.148	7.6	2.06	39
$x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNi	0.084	5.7	1.39	51

Elaboración propia

Se observa que la constante de velocidad y la velocidad inicial aumentan con el contenido de Ce alcanzando un máximo para $x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNi seguido de una disminución para el catalizador con mayor contenido de Ce ($x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNi). Mientras que la selectividad se mantiene prácticamente invariante con el contenido de Ce hasta $x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNi, subiendo notoriamente para el catalizador de mayor contenido ($x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNi).

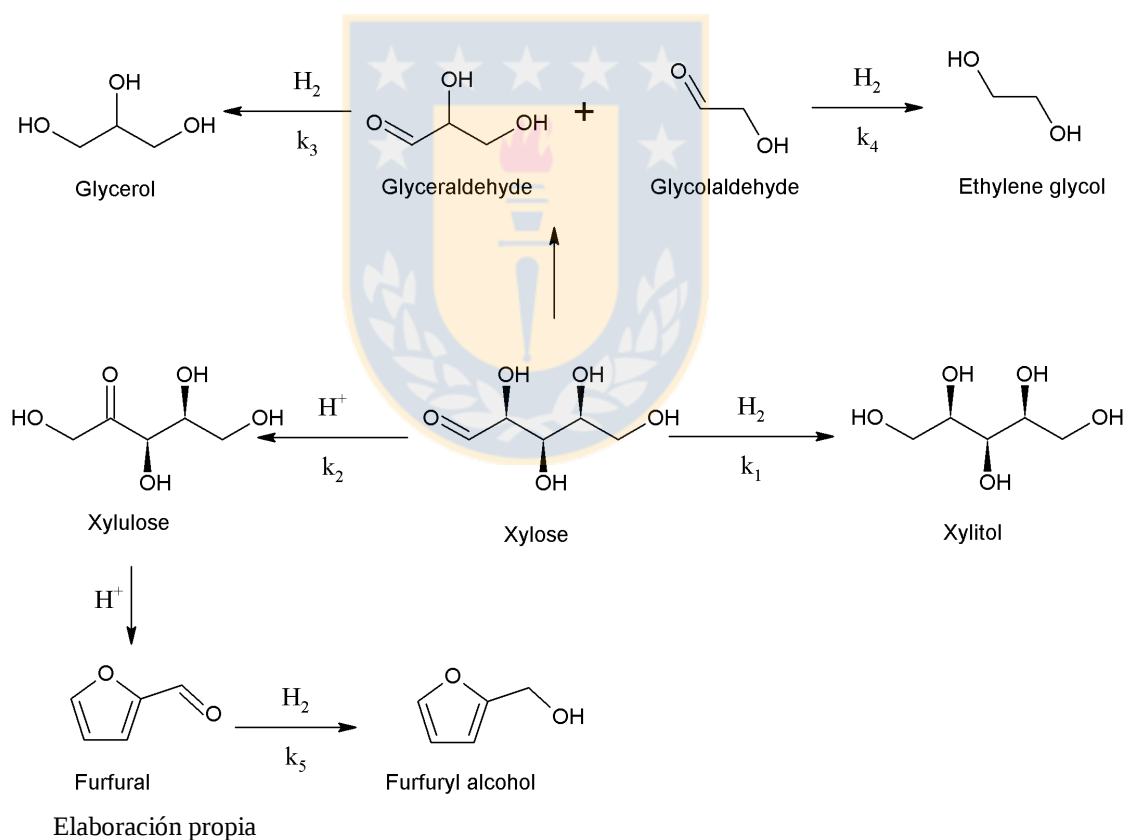
En cuanto a la distribución de productos durante el tiempo de reacción, la reacción de hidrogenación es el camino preferido dada la gran formación de xilitol, junto con etilenglicol y glicerol. Para evaluar la procedencia de los productos detectados se realizaron reacciones en blanco, y reacciones de prueba utilizando xilitol como reactante, de forma de descartar la actividad no relacionada al catalizador, y determinar si algún producto correspondiente a cadenas de carbono más cortas proviene de reacciones paralelas desde la xilosa o como una reacción consecutiva

correspondiente a la hidrogenólisis del xilitol. Los resultados indican que en ambas reacciones no se observa conversión, ya que bajo las condiciones experimentales utilizadas, atmósfera reductora y presencia de sitios metálicos en el catalizador no existe reacción de la xilosa atribuida a factores externos a la actividad producida por el uso del catalizador. También se encuentra que no existe consumo de xilitol en la formación de subproductos procedentes de reacciones consecutivas.

El estudio detenido de la distribución de productos para la reacción de hidrogenación de xilosa en la serie LaNi permite postular la ruta de la reacción. Se propone que la xilosa sufre una reacción de retro condensación aldólica para dar paso a la formación de glicolaldehído y gliceraldehído, los cuales son rápidamente hidrogenados a etilenglicol y glicerol respectivamente. Este camino de reacción hacia la formación de los subproductos mencionados ha sido previamente reportado por varios autores [52, 53, 92-94] que atribuyen la formación de productos por reacciones secundarias a los sitios metálicos promovidos por sitios básicos.

Se ha reportado que la xilosa sufre isomerización a xilulosa en medio acuoso en presencia de sitios ácidos de Lewis [95] y que en presencia de sitios ácidos Brönsted, xilosa y xilulosa pueden producir furfural por vía de deshidratación, el cual puede sufrir la hidrogenación de su grupo aldehído en presencia de sitios metálicos para producir alcohol furfurílico [54]. Incluso, ha sido reportado que sitios metálicos altamente dispersos y cercanos a sitios ácidos, son capaces de producir alcohol furfurílico en un sólo paso desde xilulosa [54].

Las consideraciones antes mencionadas y los resultados experimentales en relación a distribución de productos, nos permiten postular una reacción consecutiva desde xilosa para formar xilulosa y por último alcohol furfurílico, soportada por el máximo en la concentración de xilulosa seguido de una rápida disminución con la aparición de alcohol furfurílico. Debido a que alguno de los pasos de reacción observados han sido previamente reportados por diferentes autores [47, 54, 95, 96], se postula un camino de reacción simplificado que se muestra en el Esquema 2.



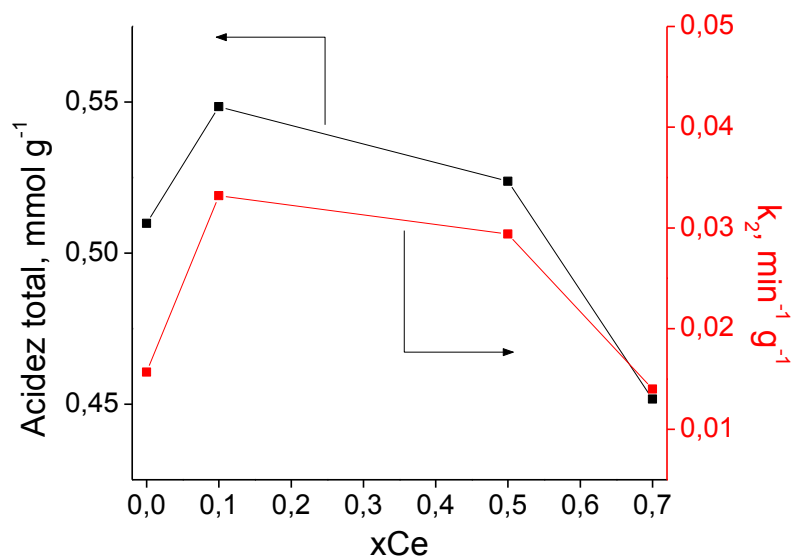
Esquema 2: Esquema de reacción propuesto para catalizadores serie LaNi.

De acuerdo al camino de reacción propuesto, se determinan las constantes de velocidad, k_1 , k_2 , k_3 y k_4 , como constantes de velocidad de reacciones paralelas desde la xilosa, mientras que k_5 representa una reacción consecutiva desde xilulosa a alcohol furfurílico. Las constantes específicas de reacción de pseudo primer orden para cada paso de reacción se muestran en la Tabla 7. Los valores más altos son para las constantes k_1 , k_3 y k_4 , todas correspondientes a reacciones de hidrogenación, lo que confirma el carácter hidrogenante de estos catalizadores. Este resultado es respaldado por los valores de k_5 y k_2 , que corresponden a una reacción de isomerización. Como una forma de correlacionar la dependencia de k_2 con la acidez, en la Figura 17 se muestra la dependencia de k_2 con los valores de acidez total (mmol g^{-1}) para la serie completa de catalizadores. Se observa una buena correlación de ambas curvas en función del contenido de Ce, lo que confirma la dependencia de k_2 con la acidez de los catalizadores.

Tabla 7: Constante específica de velocidad pseudo primer orden serie LaNi.

Catalizador	$\text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$				
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
$x_{\text{Ce}}=0.0$ LaNi	0.026	0.016	0.013	0.013	0.257
$x_{\text{Ce}}=0.1$ LaNi	0.047	0.033	0.029	0.029	0.394
$x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNi	0.054	0.029	0.032	0.032	0.413
$x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNi	0.044	0.014	0.034	0.034	0.441

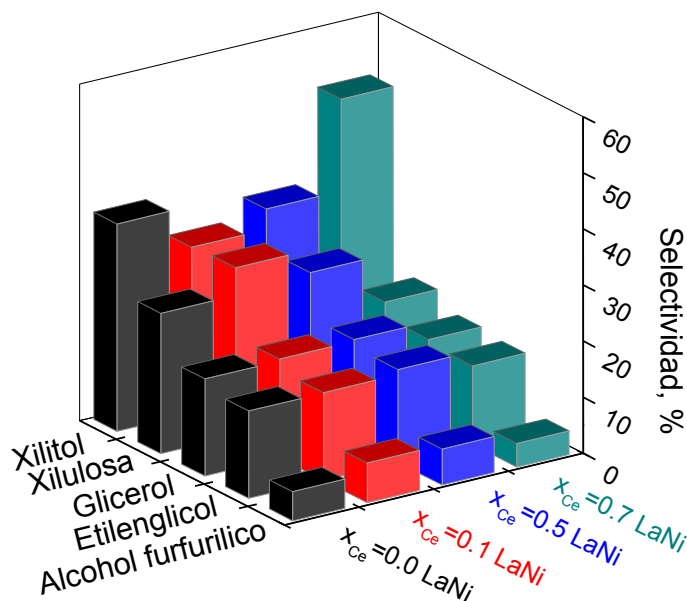
Elaboración propia



Elaboración propia

Figura 17: Correlación entre la acidez total y constante específica k_2 con el contenido de Ce serie LaNi.

La frecuencia de *turnover* (TOF) o actividad por sitio, calculado a partir de los átomos de Ni superficial determinado por XPS (Tabla 5) e informados en la Tabla 6 muestran valores comparables con catalizadores de Pt soportados reportados en literatura [97]. Las pequeñas diferencias en los valores de TOF para todos los catalizadores estudiados muestra que la actividad intrínseca en la serie de catalizadores es la misma, y que no existe una gran influencia de la composición o estructura de los catalizadores. La Figura 18 muestra los valores de selectividad a un 30% de conversión. Los datos de selectividad a 98% de conversión mostrados en la Tabla 6 indican que la selectividad a xilitol es prácticamente constante a excepción del aumento en la selectividad a xilitol para el catalizador $x_{Ce}=0,7$ LaNi. Este comportamiento puede estar asociado con la baja acidez de este catalizador, que es determinante en la constante de velocidad de isomerización (k_2).



Elaboración propia

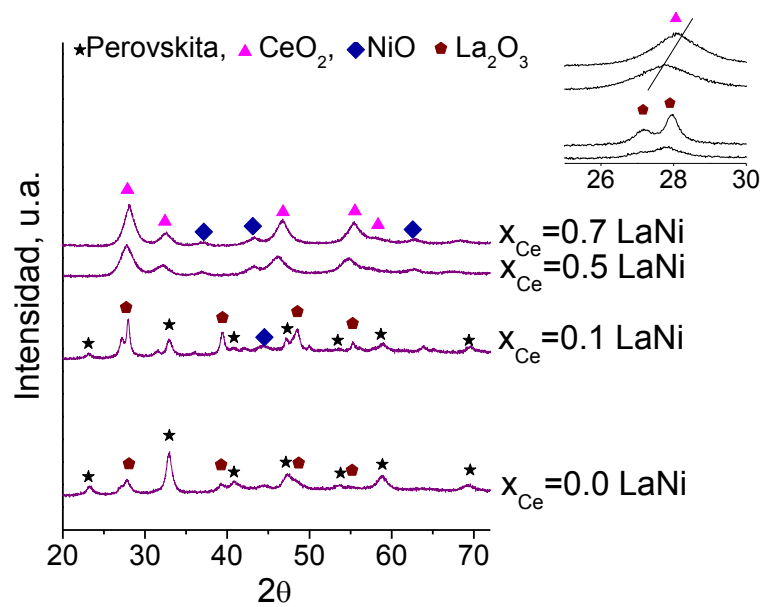
Figura 18: Selectividad a 30 % conversión serie LaNi.

Por otro lado, el catalizador $x_{Ce}=0.7$ LaNi tiene una relación k_1/k_2 de 3.14, muy superior que para los catalizadores con menor contenido de Ce, que toma valores entre 1.63 y 1.86, reforzando lo discutido anteriormente que la hidrogenación a xilitol es la reacción preferida para ese catalizador.

Una de las mayores desventajas de los catalizadores de Ni soportados en reacciones de hidrogenación en medio acuoso, es la desactivación del catalizador por lixiviación de Ni. Para realizar el estudio de lixiviación de níquel en los catalizadores de la serie LaNi, posterior a la reacción de la hidrogenación de xilosa, el catalizador es recuperado por filtración luego de las 6 h de reacción, lavado con agua destilada y secado a 100°C por 12 h para el posterior análisis del contenido de níquel complementado con DRX para determinar cambios estructurales o desaparición de fases cristalinas. La Tabla 1.b) muestra los valores del análisis de AAS, en que se

observa que los catalizadores preparados a partir de precursores con estructura de tipo perovskita ($x_{\text{Ce}}=0.0$ LaNi y $x_{\text{Ce}}=0.1$ LaNi) no pierden níquel luego de ocurrida la reacción de hidrogenación de la xilosa en medio acuoso. Por otro lado, para los catalizadores con mayor contenido de Ce ($x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNi y $x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNi) se evidencia pérdida de un 15% de la cantidad nominal de níquel por lixiviación. Este resultado comprueba una de las hipótesis de esta tesis, que es obtención de catalizadores de níquel reducido resistentes a la lixiviación utilizando como precursor estructuras cristalinas de tipo perovskita.

En la Figura 19 se muestran los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores post-reacción. Al comparar la Figura 4) (catalizadores pasivados a 500°C) con los DRX de la Figura 19) se observa un claro efecto del Ce en los catalizadores de níquel obtenidos a partir de las estructuras tipo perovskita. El cambio en el difractograma para el catalizador sin Ce ($x_{\text{Ce}}=0.0$ LaNi) indica modificaciones estructurales post reacción durante la reacción de hidrogenación de xilosa en medio acuoso, ya que aparecen nuevos picos de difracción que corresponden a una fase de La_2O_3 (22-369) y disminuye el pico representativo de la perovskita. Estos resultados corroboran el cambio de estructura cristalina sin pérdida de níquel. Para el resto de los catalizadores, todos con Ce no hay modificaciones estructurales detectables por DRX, lo que indica un efecto del Ce en aumentar la estabilidad estructural de estos catalizadores.



Elaboración propia

Figura 19: Difracción de rayos X catalizadores post reacción serie LaNi.



5.2 Efecto del contenido de Ce. Estructuras $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{0.162}\text{Ni}_{0.838}\text{O}_3$. Contenido nominal Ni 20% y Al 2%; Nd en cation A. Serie NdNi.

Debido a que la reacción de hidrogenación de xilosa ocurre en medio acuoso, el lantano puede formar $\text{La}(\text{OH})_3$ y de esta manera contribuir a un proceso de lixiviación de los cationes de la serie LaNi, se propone la utilización de Nd en el sitio A. La elección del Nd se soporta en un factor de tolerancia cercano a 1 y baja solubilidad del óxido de Nd en medio acuoso.

5.2.1 Espectroscopía de absorción atómica (AAS)

Se realiza análisis de Ni por espectroscopía de absorción atómica de los precursores calcinados a 700°C de la serie NdNi y de los catalizadores post reacción, para determinar la eficiencia del método de síntesis así como también la estabilidad en medio acuoso posterior a ser utilizados en la reacción de hidrogenación de xilosa. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8: Resultados de AAS precursores calcinados a 700°C y catalizadores post reacción serie NdNi.

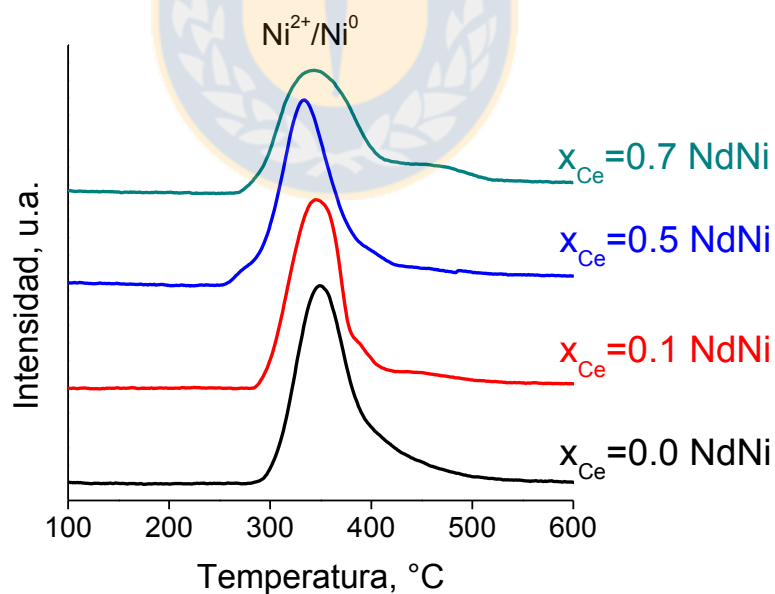
Sistema	% Ni		
	Nominal	Precursor	Post-reacción
$x_{\text{Ce}}=0.0$ NdNi	20	17	18
$x_{\text{Ce}}=0.1$ NdNi	20	20	16
$x_{\text{Ce}}=0.5$ NdNi	20	19	19
$x_{\text{Ce}}=0.7$ NdNi	20	19	18

Elaboración propia

Los resultados de AAS muestran que el contenido de Ni en los materiales precursores es muy cercano al nominal lo que muestra que el método de síntesis no presenta pérdida de níquel. Los resultados para los catalizadores post-reacción muestran que solamente el catalizador $x_{\text{Ce}}=0.1$ NdNi presenta un 4% de lixiviación de níquel posterior a las 6 h de reacción, y el resto de los catalizadores muestra una gran resistencia a la lixiviación de Ni.

5.2.2 Reducción térmica programada (TPR)

Se realizaron perfiles de reducción térmica programada para determinar la temperatura mínima de reducción para la obtención de Ni metálico. Los perfiles de TPR de los precursores calcinados a 700°C se muestran en la Figura 20.



Elaboración propia

Figura 20: Reducción térmica programada precursores calcinados a 700°C serie NdNi.

En los perfiles de reducción de la Figura 20 se puede observar un único pico de reducción bien definido entre 330°C y 350°C atribuido a la reducción de NiO bulk a Ni°. En los materiales con mayor contenido de Ce ($x_{\text{Ce}}=0.5$ NdNi y $x_{\text{Ce}}=0.7$ NdNi) se puede detectar un posterior proceso de reducción, que aparece como un hombro correspondiente a la reducción de NiO en alta interacción con CeO₂ [98]. No se detectan picos adicionales a la reducción de Ni, sin embargo no es posible descartar la reducción de cerio en los complejos óxidos mixtos detectados por DRX que serán discutidos a continuación [71, 99].

A partir de estos resultados y con el objetivo de obtener la mayor dispersión de partículas metálicas de Ni evitando la sinterización, se elige la temperatura de reducción de 500°C como una temperatura suficiente que asegure la completa reducción del Ni.

El consumo total de hidrógeno durante el proceso de reducción se evalúa por integración del perfil de reducción, previamente calibrada, asumiendo sólo reducción de Ni²⁺ a Ni° y se muestran en la Tabla 9. El consumo teórico para la reducción de Ni²⁺ a Ni° considerando un contenido nominal de níquel de 20% es entre 83.7 y 84.8 mL g⁻¹. Los valores de consumo de hidrógeno experimental en el rango entre 75 y 83 mL g⁻¹ permiten estimar un grado de reducción de Ni durante el proceso de reducción entre 90 y 100%, los que se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9: Consumo de H₂ y grado de reducción precursores calcinados a 700°C serie NdNi.

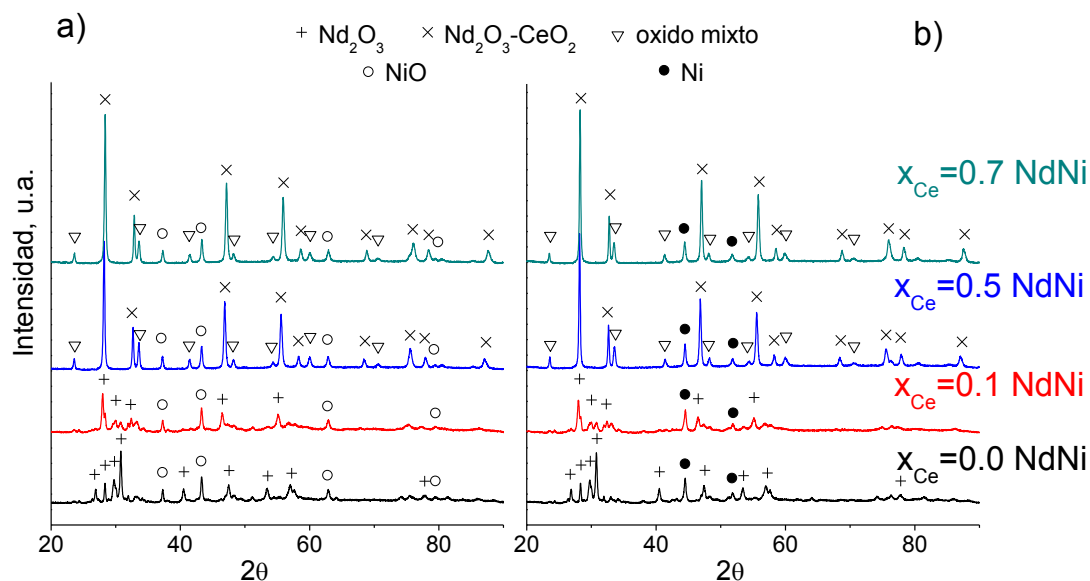
Sistema	Consumo de H ₂ , mL g ⁻¹		Grado de reducción, %
	Teórico	Experimental	
x _{Ce} =0.0 NdNi	83.7	83.3	100
x _{Ce} =0.1 NdNi	83.8	75.4	90
x _{Ce} =0.5 NdNi	84.4	83.3	99
x _{Ce} =0.7 NdNi	84.8	77.0	90

Elaboración propia

Los valores obtenidos indican que los precursores de la serie NdNi reducidos a 500°C permitirán obtener catalizadores de Ni en estado reducido que deberían ser activos en la reacción de hidrogenación catalítica de la xilosa.

5.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 21 muestra los patrones de difracción de rayos X para los precursores calcinados a 700°C y los catalizadores de níquel pasivados a 500°C.



Elaboración propia

Figura 21: Difracción de rayos X: a) precursores calcinados a 700°C; b) catalizadores pasivados a 500°C serie NdNi.

En la Figura 21 se observa un gran número de picos de difracción sin grandes diferencias entre los sólidos precursores y los catalizadores reducidos, lo que indica una elevada estabilidad estructural de los precursores en atmósfera reductora. Para los precursores (Figura 21.a) el gran número de picos de difracción corresponden a óxidos mixtos diferentes a la estructura de tipo perovskita NdNiO_3 posible de ser formada según indica el factor de tolerancia (t) de Goldsmith con valores entre 0.965 y 0.983 según el contenido de Ce. Para el sólido sin Ce ($x_{\text{Ce}}=0.0$ NdNi), las fases cristalinas principales detectadas corresponden a Nd_2O_3 (21-579) y NiO (48-429) y al aumentar el contenido de Ce, para el precursor $x_{\text{Ce}}=0.1$ NdNi se mantiene el Nd_2O_3 como fase principal, con un cambio en la estructura desde la fase hexagonal del sólido sin Ce al óxido de neodimio cúbico (21-579) sin nuevos picos de difracción correspondientes a compuestos de Ce. Por lo tanto, el comportamiento anterior indica

la inserción del Ce en la red cristalina de Nd_2O_3 para el precursor con Ce ($x_{\text{Ce}}=0.1$ NdNi). Para los sólidos con mayor contenido de Ce ($x_{\text{Ce}}=0.5$ NdNi y $x_{\text{Ce}}=0.7$ NdNi), una nueva fase cristalina correspondiente a una disolución sólida de $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (75-156) es detectada. Para toda la serie de precursores NdNi aparece como fase segregada NiO y en menor cantidad, una fase correspondiente a óxidos mixtos que no ha sido posible determinar su composición, con picos de difracción de igual intensidad a valores 2θ correspondiente a estructuras de tipo perovskita con distintos pares de cationes metálicos. Un exhaustivo análisis de estas líneas de difracción permite concluir que la fase desconocida corresponde a una estructura de tipo perovskita correspondiente a una mezcla de estructuras con los cationes metálicos que lo conforman de a pares, es decir, $\text{Nd}(\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{2.94})$ (83-759), CeAlO_3 (81-1186) y NdAlO_3 (29-56), sin detectar la fase esperada de la estructura tipo perovskita de NdNiO_3 .

Con respecto a los patrones de rayos X de los catalizadores reducidos (Figura 21.b) se observa que la mayoría de los óxidos mixtos presentes en los precursores se mantienen posterior al tratamiento de pasivación a 500°C , y sólo la fase NiO desaparece completamente para formar Ni° . Estos resultados confirman la discusión de la sección 5.1.2, correspondiente al proceso de reducción de los precursores de la serie NdNi.

El tamaño cristal calculado por la ecuación de Debye-Scherrer para la fase NiO en los precursores calcinados a 700°C y Ni° en los catalizadores pasivados a 500°C se muestran en la Tabla 10. Se observa para la fase NiO un estrecho rango de tamaño de

cristal entre 33 y 36 nm y para el Ni metálico en el rango entre 28 y 40 nm, función del contenido de Ce. Este resultado comprueba una de las hipótesis de esta tesis, que estructuras cristalinas estables posterior a un tratamiento de reducción permitirán segregar nanopartículas de Ni y que el tamaño de las nanopartículas dependerán del porcentaje de sustitución de Ce.

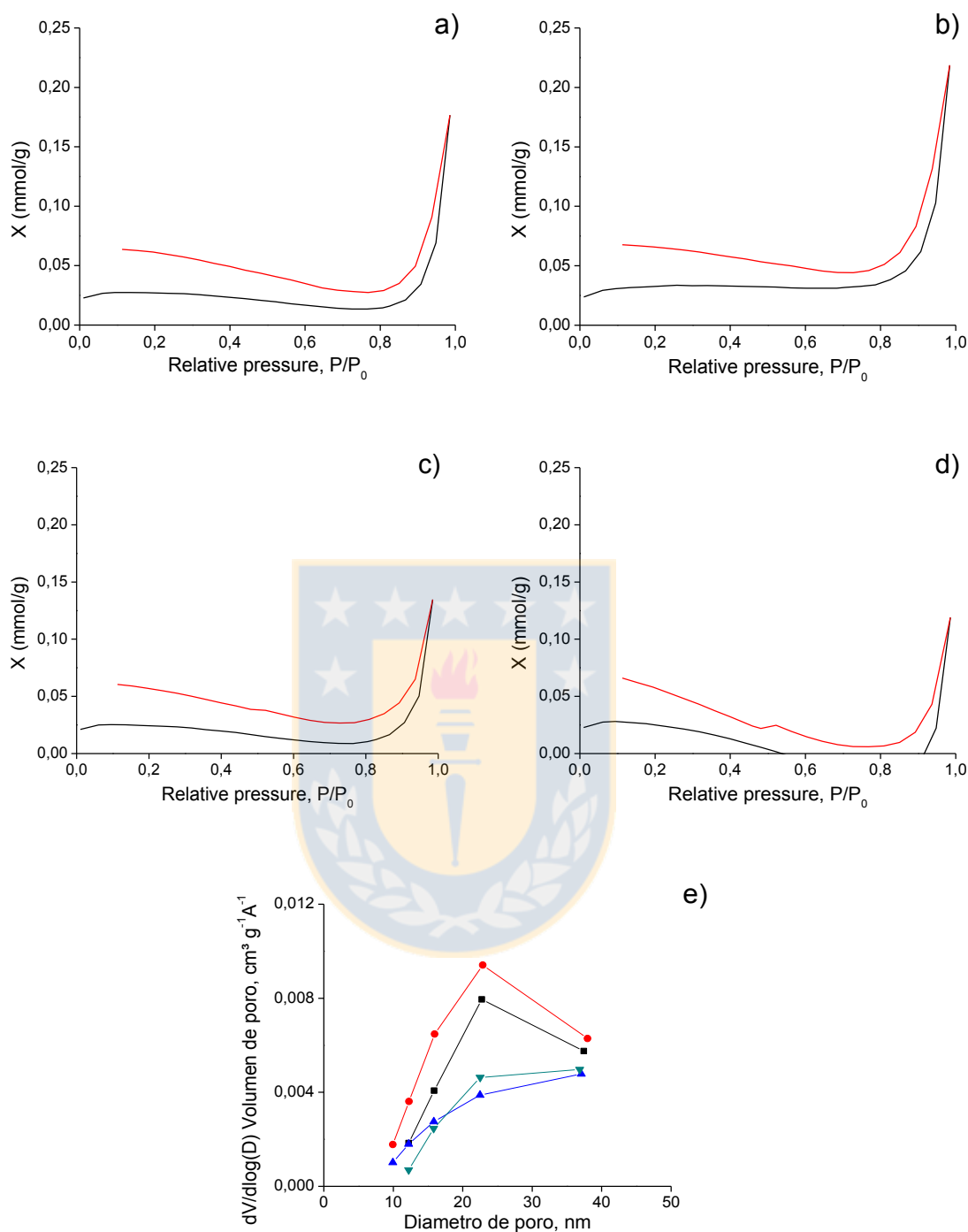
Tabla 10: Tamaño cristal de NiO para precursores calcinados a 700°C y Ni para catalizadores pasivados a 500°C serie NdNi.

Sistema	d_{hkl} , nm	
	NiO	Ni°
$x_{Ce}=0.0$ NdNi	36.0	34.6
$x_{Ce}=0.1$ NdNi	33.2	28.4
$x_{Ce}=0.5$ NdNi	33.2	39.5
$x_{Ce}=0.7$ NdNi	35.7	32.1

Elaboración propia

5.2.4 Superficie específica (S_{BET})

La Figura 22 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K para los precursores calcinados a 700°C de la serie NdNi, y la Tabla 11 los valores de superficie calculados mediante la ecuación BET.



Elaboración propia

Figura 22: Isotermas adsorción-desorción N_2 precursores calcinados a 700°C serie NdNi. a) $x_{Ce}=0.0$, b) $x_{Ce}=0.1$, c) $x_{Ce}=0.5$, d) $x_{Ce}=0.7$, e) distribución de poros, línea negra $x_{Ce}=0.0$ NdNi, línea roja $x_{Ce}=0.1$ NdNi, línea azul $x_{Ce}=0.5$ NdNi, y línea turquesa $x_{Ce}=0.7$ NdNi.

De acuerdo a la definición IUPAC [75] las isothermas mostradas en la Figura 22 corresponden al tipo II, características de sólidos no porosos o macroporosos, y los ciclos de histéresis al tipo H3, correspondiente a poros de tipo ranura, semejante a sólidos de tipo perovskita de Co, sintetizados también por el método de autocombustión [100].

Tabla 11: Superficie específica y porosidad precursores calcinados a 700°C serie NdNi.

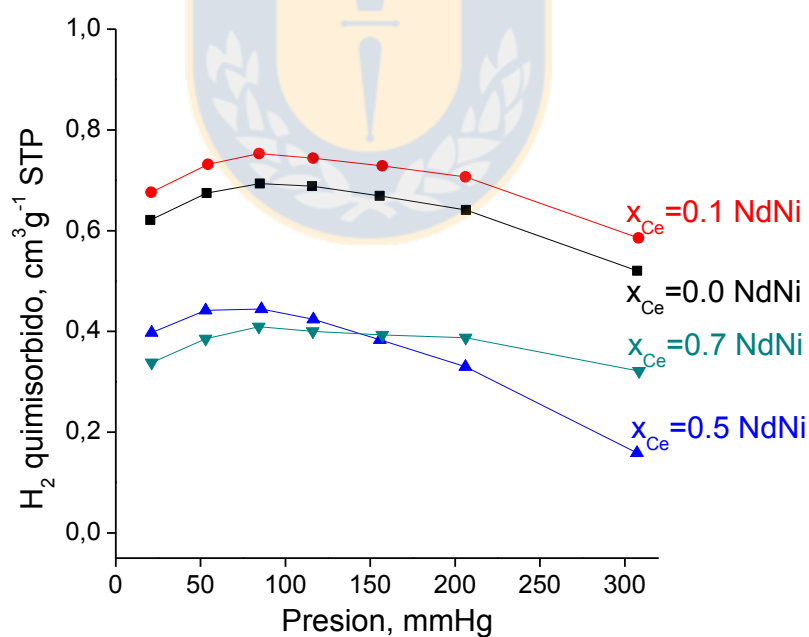
Sistema	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Tamaño de poro, nm
$x_{\text{Ce}}=0.0$ NdNi	2	34
$x_{\text{Ce}}=0.1$ NdNi	2	31
$x_{\text{Ce}}=0.5$ NdNi	2	33
$x_{\text{Ce}}=0.7$ NdNi	2	17
Elaboración propia		

Los valores de superficie específica de los precursores son muy bajos y están en el orden de magnitud de la precisión de la técnica, por lo que se puede concluir formación de materiales másicos cristalinos carentes de porosidad, con valores menores a los reportados previamente para este tipo de estructuras cristalinas [101].

5.2.5 Quimisorción de H_2

La Figura 23 muestra las isothermas de quimisorción de H_2 para los catalizadores reducidos *in situ* a 500°C de la serie NdNi. Se observa que la forma de las isothermas

de quimisorción no sigue la tendencia esperada, ya que a presiones mayores de 100 mmHg el volumen quimisorbido comienza a disminuir. Este resultado es una consecuencia de lo complejo del material en términos de óxidos mixtos no estequiométricos detectados por DRX y dependencia con el contenido de Ce. Se observa una mayor quimisorción de H_2 en los catalizadores sin Ce ($x_{Ce}=0.0$ NdNi) y con menor contenido de Ce ($x_{Ce}=0.1$ NdNi) y los catalizadores con mayor contenido de Ce presentan una mayor cantidad adsorbida. Por lo tanto, los resultados de quimisorción de hidrógeno para los catalizadores reducidos *in situ* a 500°C de la serie NdNi no pueden ser cuantificados y concuerda con lo reportado sobre quimisorción de H_2 a temperatura ambiente aumentada por generación de hidrógeno *spillover* sobre óxidos de Ce [76].

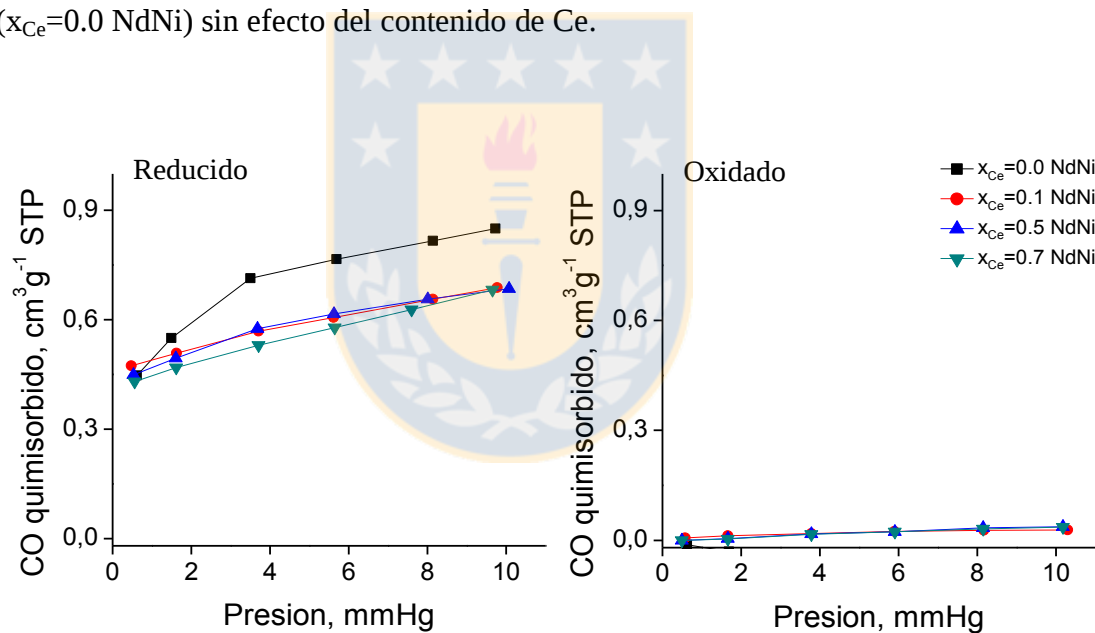


Elaboración propia

Figura 23: Isotermas quimisorción H_2 catalizadores reducidos *in situ* a 500°C serie NdNi.

5.2.6 Quimisorción de CO

Para suprimir el efecto de hidrógeno *spillover* de los óxidos de cerio, se realiza quimisorción de CO sobre los catalizadores reducidos y oxidados como una propuesta de un método para eliminar la contribución del soporte. La Figura 24 muestra las isothermas de quimisorción de CO para los catalizadores reducidos y oxidados en las que se observa que los catalizadores oxidados prácticamente no quimisorben CO mostrando perfiles idénticos para toda la serie. Para los catalizadores reducidos se observa una mayor quimisorción de CO para el catalizador sin Ce ($x_{Ce}=0.0$ NdNi) sin efecto del contenido de Ce.

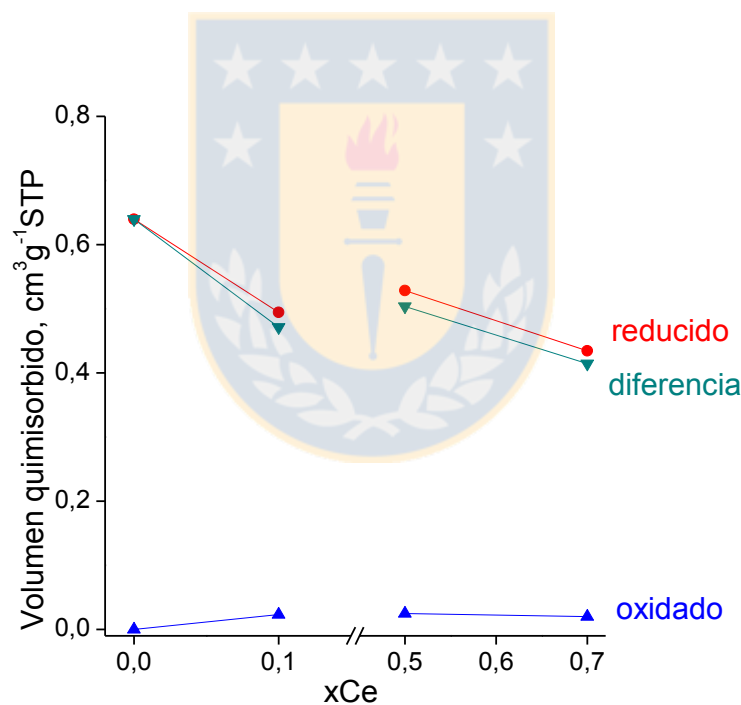


Elaboración propia

Figura 24: Isothermas quimisorción CO catalizadores oxidados y reducidos serie NdNi.

A partir de estos resultados se propone una estimación de la cantidad de átomos de Ni° como la diferencia entre la cantidad de CO quimisorbida por los catalizadores

reducidos y oxidados. La Figura 25 muestra el volumen de CO calculado por la diferencia de la capacidad de la monocapa para la serie de catalizadores NdNi. Sin sobrevalorar la precisión de este método para estimar la cantidad de átomos de Ni reducidos, estos resultados muestran una tendencia, que el aumento en el contenido de Ce produce una disminución notable en la cantidad de CO quimisorbido, indicando una presencia menor de Ni metálico a mayor contenido de Ce. Sin embargo, la incertidumbre en la estequiometría de quimisorción, no permite trabajar en forma cuantitativa estos resultados de quimisorción de CO y solamente se puede discutir la tendencia.



Elaboración propia

Figura 25: Volumen CO quimisorbido en precursores calcinados, catalizadores reducidos y la diferencia serie NdNi.

5.2.7 Desorción térmica programada de NH_3 (DTP- NH_3)

Los perfiles de desorción de NH_3 se muestran en la Figura 26 para los precursores calcinados a 700°C y los catalizadores pasivados a 500°C . Los precursores (línea punteada) muestran picos de desorción de NH_3 solapados entre 150°C y 400°C correspondiente a acidez media y fuerte, los cuales disminuyen con el contenido de Ce y los catalizadores pasivados (línea continua) mantienen una amplia distribución de fuerza ácida. El primer pico de desorción, a temperatura menor que 150°C , es atribuido a amonio físicamente absorbido [64] y se observa un segundo pico de desorción con un máximo a 250°C para el catalizador sin Ce el que se desplaza a mayor temperatura (350°C) con el contenido de Ce, comportamiento similar a lo reportado para catalizadores de Al-Ce soportados [102]. La cantidad total de NH_3 desorbido calculado por integración de las curvas de desorción previamente calibradas se muestran en la Tabla 12 para los precursores y los catalizadores pasivados.

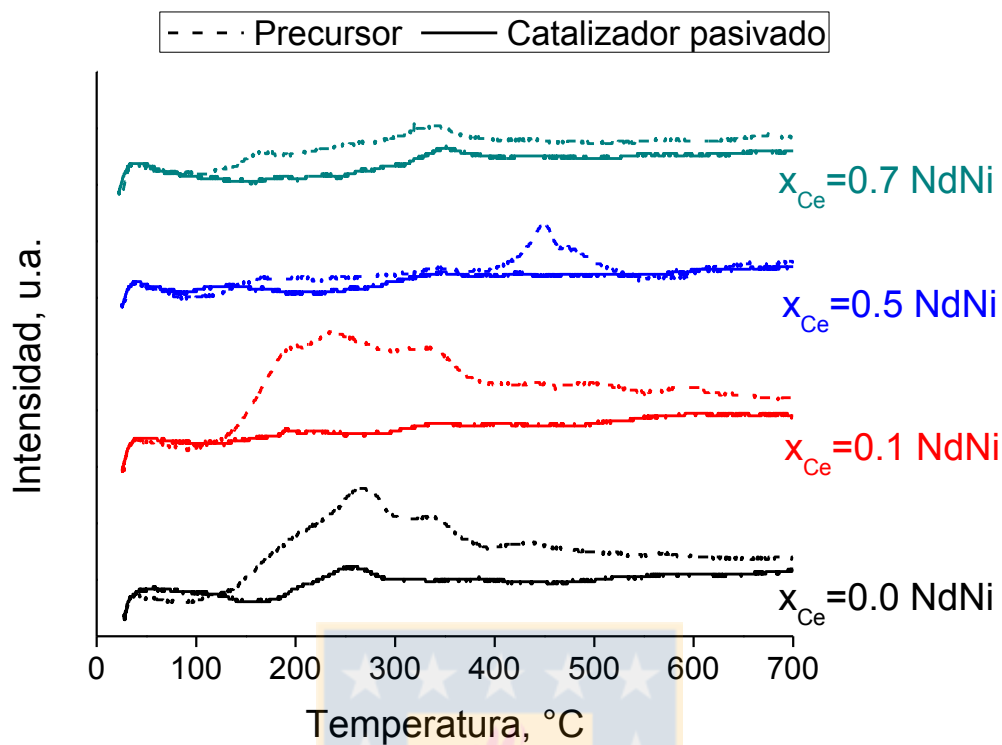


Figura 26: Desorción térmica programada de NH_3 precursores calcinados a 700°C y catalizadores pasivados a 500°C serie NdNi.

Tabla 12: Acidez total precursores calcinados a 700°C y catalizadores pasivados a 500°C serie NdNi.

Sistema	Acidez total, mmol g^{-1}	
	Calcinado	Pasivado
$x_{\text{Ce}}=0.0$ NdNi	0.19	0.037
$x_{\text{Ce}}=0.1$ NdNi	0.24	0.032
$x_{\text{Ce}}=0.5$ NdNi	0.07	0.013
$x_{\text{Ce}}=0.7$ NdNi	0.12	0.026

Elaboración propia

La Tabla 12 muestra que el proceso de reducción reduce la acidez de los catalizadores. Por otro lado, la acidez total disminuye a medida que aumenta el contenido de Ce, alcanzando su valor mínimo para el catalizador $x_{\text{Ce}}=0.5$ NdNi, presentando un nuevo aumento en la acidez para el catalizador con el mayor contenido de Ce, con valores de acidez total muy inferiores a otros óxidos de cerio y neodimio reportados previamente [101, 103].

5.2.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X para Nd 3d_{5/2}, Ce 3d_{5/2} y Ni 2p_{3/2} se muestran en la Figura 27 y las energías de ligadura y porcentaje de cada componente en la Tabla 13.

Tabla 13: Energía de ligadura catalizadores reducidos *in situ* a 500°C serie NdNi.

Catalizador	Energía de ligadura (eV)			
	Nd 3d _{5/2}	Ce 3d _{5/2}	Ni 2p _{3/2}	O 1s
$x_{\text{Ce}}=0.0$ NdNi	982.5	-	852.5 (40)	530.0 (52)
			855.3 (60)	532.0 (48)
$x_{\text{Ce}}=0.1$ NdNi	982.4	882.6 (79)	852.8 (62)	529.9 (61)
		886.2 (21)	855.5 (38)	531.8 (39)
$x_{\text{Ce}}=0.5$ NdNi	982.3	882.5 (82)	852.6 (65)	529.9 (64)
		885.7 (18)	855.5 (35)	531.7 (36)
$x_{\text{Ce}}=0.7$ NdNi	982.3	882.4 (82)	852.7 (54)	529.7 (69)
		884.7 (18)	855.7 (46)	531.8 (31)

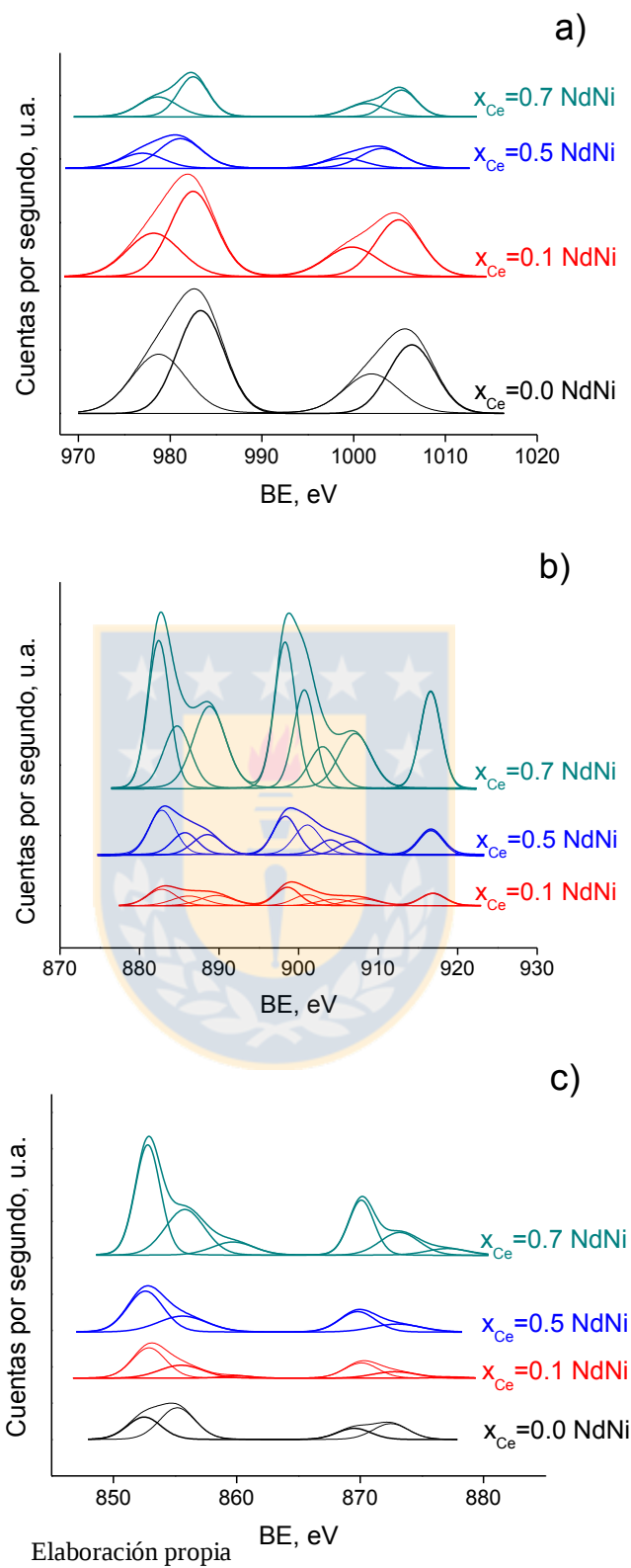


Figura 27: Espectros XPS catalizadores reducidos *in situ* a 500°C serie NdNi. a) Nd 3d, b) Ce 3d, c) Ni 2p.

El espectro de Nd 3d_{5/2} (Fig. 27.a) muestra un doblete cuyo pico principal se encuentra en ~982 eV, atribuido a Nd³⁺ [104], mientras el espectro de Ce 3d_{5/2} (Fig. 27.b) muestra un único pico para Ce⁴⁺, y un multiplete acompañado de picos satélites para Ce³⁺ [86]. El espectro de Ce⁴⁺ y Ce³⁺ a 882.3 [84] y 885.3 eV [85], permite estimar la contribución atómica superficial de cada una de las especies. En la Tabla 13 se observa un 80% de la especie Ce⁴⁺ y 20% de Ce³⁺, sin grandes cambios en el porcentaje en función del contenido de Ce total en el catalizador. En el espectro de Ni 2p_{3/2} (Fig. 27.c) se observa un doblete donde, en la mayoría de los catalizadores de la serie, el primero y de mayor intensidad a 852.5 eV [87] es atribuido a Ni⁰, y el segundo pico así como el pico satélite a especies oxidadas de Ni²⁺. Con respecto a los datos de O 1s, la ausencia de picos mayores a 532 eV indica eliminación total de moléculas de agua de la superficie [89] durante el tratamiento previo sin grandes diferencias en las energías de ligadura de oxígenos atribuidos a grupos hidroxilos/carbonatos superficiales y oxígenos de la red cristalina a 532 y 530 eV respectivamente.

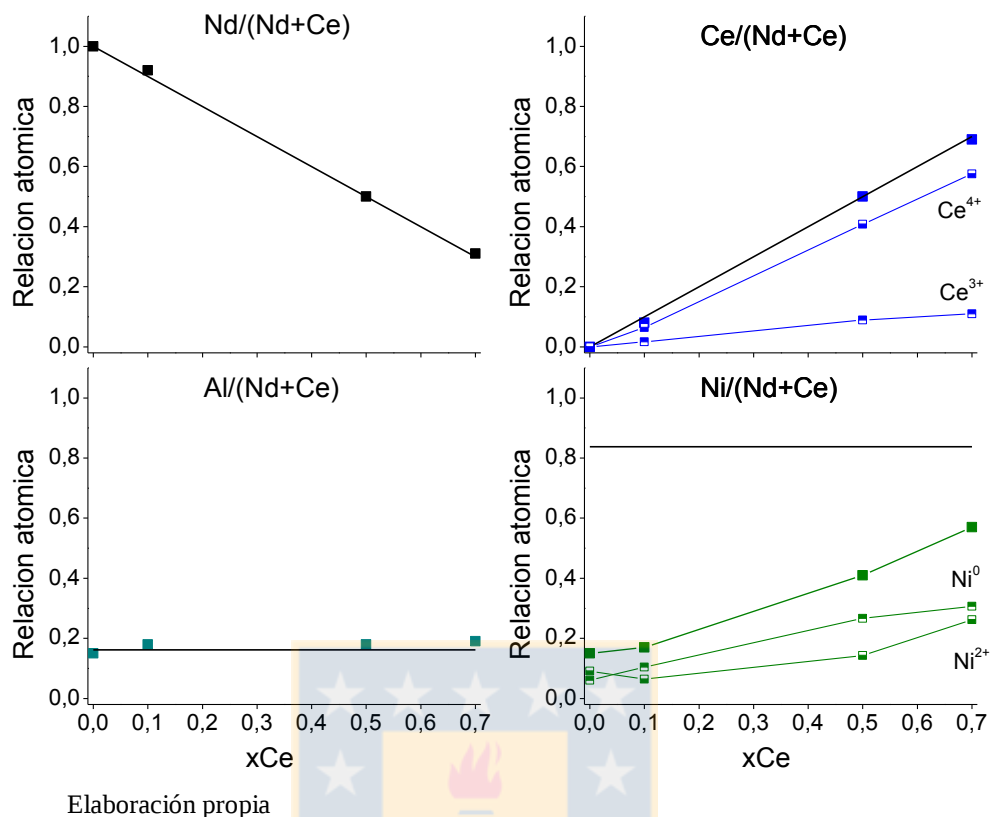


Figura 28: Relación atómica superficial catalizadores reducidos *in situ* a 500°C serie NdNi. Línea continua: cantidad nominal. Símbolos valores experimentales: ■ La, ■ Ce, ■ Al, -■ Ni

La Figura 28 muestra la relación atómica superficial de Nd/Nd+Ce, Ce/Nd+Ce, Al/Nd+Ce, y Ni/Nd+Ce de los catalizadores reducidos. La elevada correlación en la relación atómica superficial y nominal de Nd/Nd+Ce, Ce/Nd+Ce, Al/Nd+Ce no es un resultado esperado ya que, generalmente, estos valores son diferentes. La explicación a esta gran similitud puede ser atribuida a la baja superficie específica de los precursores, lo que valida la suposición de asumir que la composición superficial será la misma que la *bulk* [81]. El menor valor superficial de la razón Ni/Nd+Ce, es opuesto a lo reportado previamente en sólidos de tipo perovskita reducidos [28, 90].

Debido a que el contenido nominal de Ni de todos los materiales es de 20% en masa, el aumento en la cantidad de níquel reducido al aumentar el contenido de Ce, significa que existe un enriquecimiento de Ni metálico por efecto de la presencia de Ce en el catalizador.

Tabla 14: Contenido de Ni determinado por XPS catalizadores reducidos *in situ* a 500°C serie NdNi.

Catalizador	Ni° x10 ⁻²⁰ , at g ⁻¹	Ni°/Ni ²⁺
x _{Ce} =0.0 NdNi	0.3	0.7
x _{Ce} =0.1 NdNi	0.5	1.6
x _{Ce} =0.5 NdNi	1.3	1.9
x _{Ce} =0.7 NdNi	1.5	1.2
Elaboración propia		

Debido a que luego del proceso de reducción, la composición de Nd, Ce y Al superficial es muy cercana a la cantidad nominal, es posible calcular los valores de contenido de Ni° [81] para los catalizadores reducidos. La cantidad de átomos de Ni° g⁻¹ de los catalizadores reducidos se muestra en la Tabla 14, y será utilizada posteriormente para el cálculo de TOF, como una medida intrínseca de la actividad catalítica de la hidrogenación de xilosa en fase acuosa.

5.2.9 Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de xilosa

La Figura 29 muestra la curva de desaparición de xilosa y formación de productos mayoritarios de la serie NdNi en la reacción de hidrogenación de xilosa, y la Figura 30 la gráfica de conversión total y ajuste a una cinética de pseudo primer orden. Asumiendo una cinética de pseudo primer orden [49, 50] se calcula la constante de velocidad global, velocidad inicial (5% de conversión), TOF y selectividad a un 20% de conversión valores que se informan en la Tabla 15.

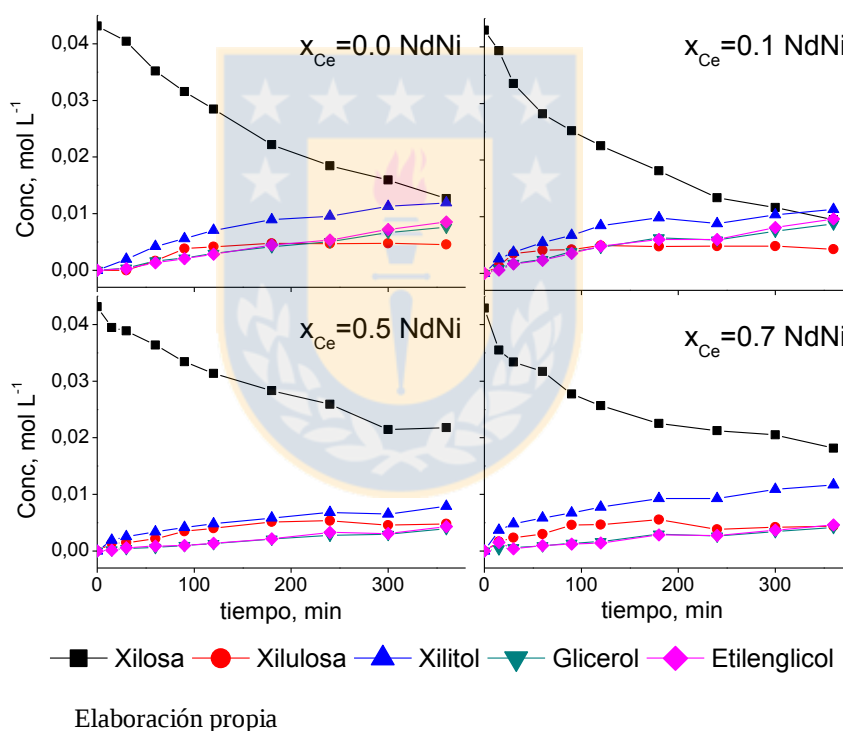
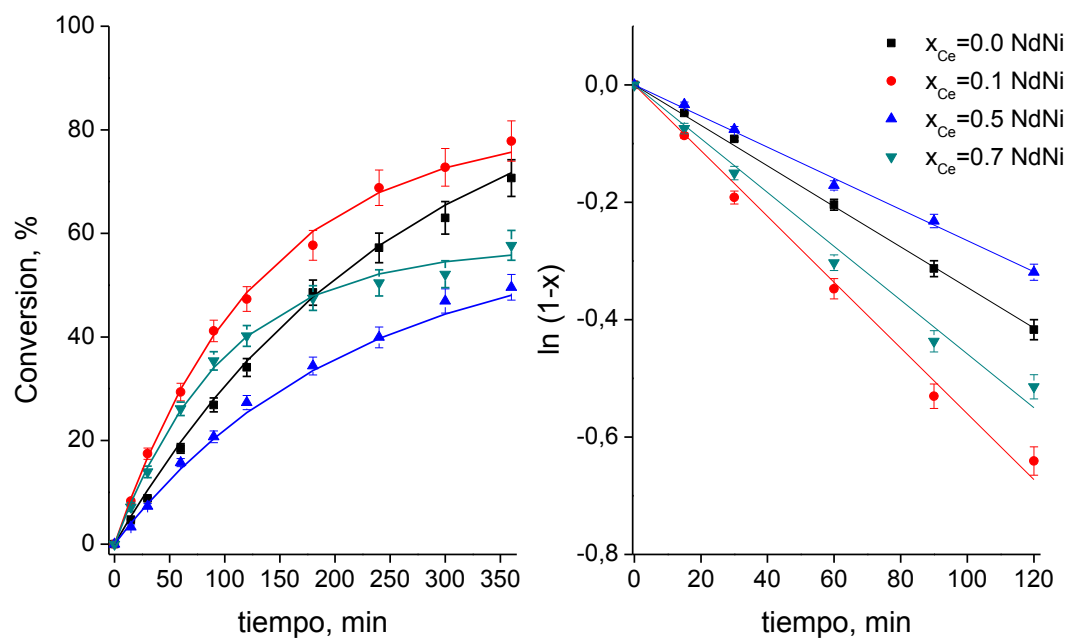


Figura 29: Curvas desaparición xilosa y formación productos mayoritarios serie NdNi.



Elaboración propia

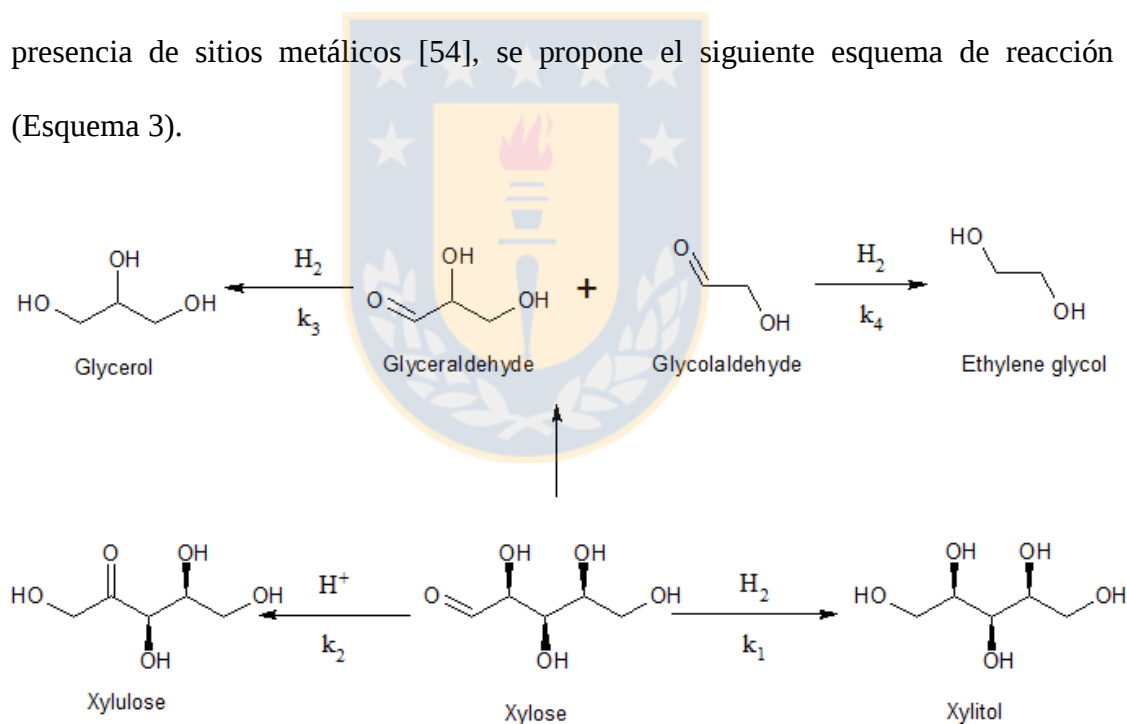
Figura 30: Conversión total de xilosa y ajuste a una cinética de pseudo primer orden serie NdNi.

Tabla 15: Constante de velocidad global, velocidad inicial, TOF y selectividad a 20% conversión serie NdNi.

Catalizador	$k_{\text{global}}, \text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$	$v_o,$ $\text{mmol L}^{-1}\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$	TOF, min^{-1}	$S_{\text{xylitol}}, \%$
$x_{Ce}=0.0$ NdNi	0.036	1.51	2.5	53
$x_{Ce}=0.1$ NdNi	0.058	2.46	2.4	44
$x_{Ce}=0.5$ NdNi	0.025	1.06	0.39	47
$x_{Ce}=0.7$ NdNi	0.040	2.23	0.74	50

Elaboración propia

A partir de la distribución de productos (Fig. 29) se puede deducir que en las condiciones experimentales utilizadas, en esta serie de catalizadores ocurren principalmente reacciones de hidrogenación, isomerización [95] y retro condensación aldólica [52]. Por otro lado, se observa que el xilitol es el principal producto de la reacción, la xilulosa el único producto de isomerización y la ausencia de furfural y alcohol furfurílico está en correlación con la curva de formación de la xilulosa, que alcanza una concentración máxima sin un descenso considerable con el tiempo. Considerando que tanto la xilosa como la xilulosa pueden producir por deshidratación furfural y alcohol furfurílico por hidrogenación sucesiva del producto anterior en presencia de sitios metálicos [54], se propone el siguiente esquema de reacción (Esquema 3).



Esquema 3: Esquema de reacción propuesto serie NdNi .

De acuerdo al Esquema 3, a partir de la formación de cada producto, ajustando a una cinética de pseudo primer orden se calculan las constantes de velocidad de reacción de cada paso, k_1 , k_2 , k_3 y k_4 que corresponden a pasos de reacción paralelos de

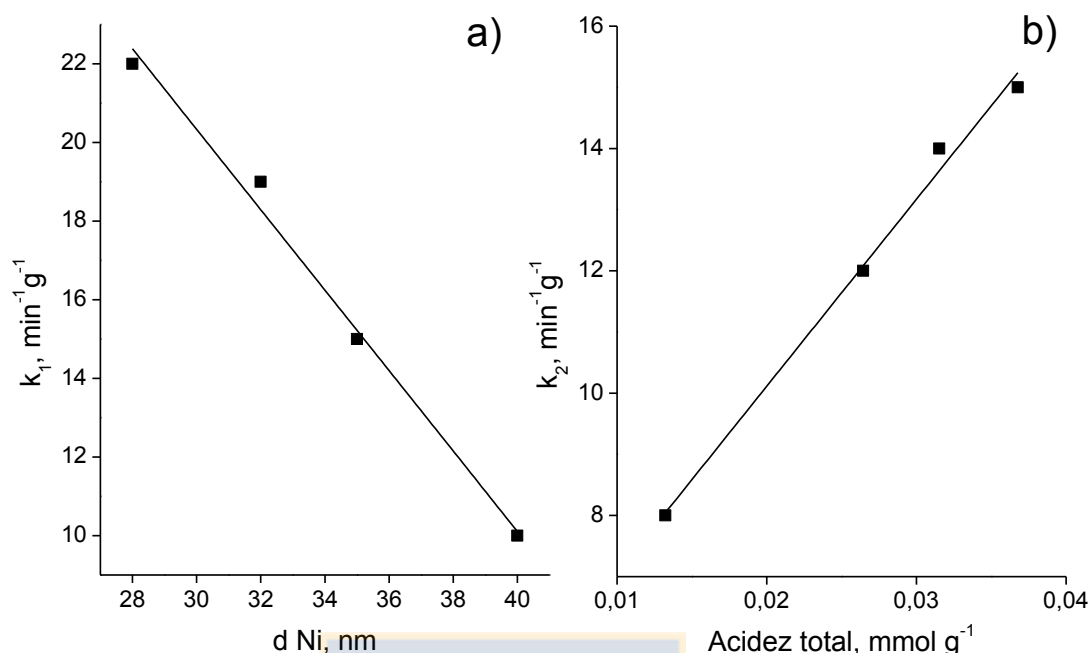
desaparición de xilosa para formar xilitol, xilulosa, glicerol y etilenglicol informadas en la Tabla 16. Los mayores valores de k_1 , k_3 y k_4 , todas constantes de hidrogenación, confirman el carácter hidrogenante de estos catalizadores.

Para correlacionar los datos de actividad catalítica con los resultados de caracterización ($R^2=0.99$), en la Figura 31, se muestra la dependencia de k_1 con el tamaño de partícula de Ni (Tabla 10) y de k_2 con la acidez total (Tabla 12). El aumento en la formación de xilitol para menor tamaño de partícula de níquel y la mayor formación xilulosa con la acidez del catalizadores confirman lo discutido previamente y validan la hipótesis de que nanopartículas de Ni de menor tamaño presentan mayor actividad catalítica y selectividad y que el porcentaje de sustitución de Ce modifica la selectividad de la reacción de hidrogenación de xilosa.

Tabla 16: Constante específica de velocidad pseudo primer orden serie NdNi.

Catalizador	$\text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$			
	k_1	k_2	k_3	k_4
$x_{\text{Ce}}=0.0$ NdNi	0.015	0.015	0.006	0.006
$x_{\text{Ce}}=0.1$ NdNi	0.022	0.014	0.011	0.011
$x_{\text{Ce}}=0.5$ NdNi	0.010	0.008	0.003	0.004
$x_{\text{Ce}}=0.7$ NdNi	0.019	0.012	0.005	0.004

Elaboración propia



Elaboración propia

Figura 31: Dependencia de: a) constante específica k_1 con tamaño de partícula de Ni; b) constante específica k_2 con la acidez total serie NdNi.

Los valores de TOF (Tabla 15) calculados a partir de a velocidad inicial y la cantidad de Ni metálico superficial determinado por XPS (Tabla 14) indican una disminución de un orden de magnitud desde los catalizadores sin Ce ($x_{Ce}=0.0$ NdNi) y con el menor contenido de Ce ($x_{Ce}=0.1$ NdNi) a los catalizadores con contenido de Ce mayor ($x_{Ce}=0.5$ NdNi y $x_{Ce}=0.7$ NdNi). Esta diferencia en la actividad de los catalizadores se puede correlacionar con los resultados de caracterización y análisis estructural discutido previamente. La gran similitud en el comportamiento térmico en atmósfera reductora de los precursores de la serie NdNi (Figura 20) con porcentajes de reducción de Ni entre 90 y 100% y fase NiO como fase segregada en los precursores, permite predecir que los catalizadores de la serie NdNi se comporten

como catalizadores de Ni metálico soportado. Sin embargo, considerando los resultados de DRX, en que los catalizadores $x_{Ce}=0.0$ NdNi y $x_{Ce}=0.1$ NdNi comparten una única fase de Nd_2O_3 como soporte mientras que para los catalizadores $x_{Ce}=0.5$ NdNi y $x_{Ce}=0.7$ NdNi, la fase principal detectada corresponde a una disolución sólida cristalina de $CeO_2-Nd_2O_3$, se puede esperar una mayor interacción del NiO con la disolución sólida cristalina de $CeO_2-Nd_2O_3$, lo que explicaría una mayor interacción del Ni reducido con el soporte y menor valor de actividad catalítica por sitio (TOF) para los catalizadores $x_{Ce}=0.5$ NdNi y $x_{Ce}=0.7$ NdNi en la Tabla 15.

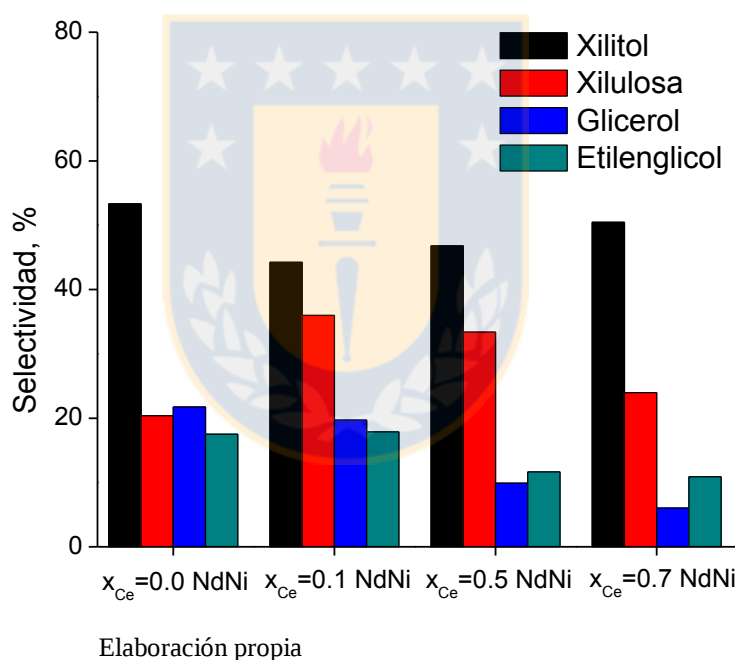


Figura 32: Selectividad a 20% conversión serie NdNi.

La Figura 32, muestra la selectividad a 20% de conversión para los productos detectados en la reacción de hidrogenación de xilosa. Se observa que la selectividad a xilitol tiene valores cercanos a 50% para todos los catalizadores (Tabla 15) y hacia xilulosa muestra algunas diferencias. Dependiendo del contenido de Ce, la

selectividad a los productos de condensación retro aldólica, glicerol y etilenglicol, disminuye casi linealmente, corroborando la dependencia de los sitios metálicos de Ni como sitio activo según el contenido de Ce [52, 94].

Debido al problema recurrente de lixiviación de los catalizadores de Ni metálico en reacciones en medio acuoso, el catalizador se recupera luego de las 6 h de reacción por filtración, se lava con agua destilada y seca a 100°C por 12 h para ser posteriormente analizado por AAS. Los resultados del análisis elemental, mostrados previamente en la Tabla 8, muestran que sólo el catalizador con menor contenido de Ce ($x_{Ce}=0.1$ NdNi) pierde un 4% de Ni por lixiviación durante el tiempo de reacción, y el resto de los catalizadores de la serie Ni-Nd no muestran pérdida de Ni. Estos resultados soportan la hipótesis sobre la mayor interacción existente entre la fase activa de Ni y los óxidos mixtos en los catalizadores producidos por reducción de precursores oxidados que producen una resistencia y protección a la lixiviación de la fase activa.

5.3 Efecto del contenido de Ce. Estructuras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ga}_{0.898}\text{Rh}_{0.102}\text{O}_3$. Contenido nominal Rh 4% y Ga 24%; La en cation A. Serie LaRh.

La síntesis de precursores con estructura tipo perovskita para preparar catalizadores de Rh reducidos por el método de autocombustión con glicina produce la formación de un gel muy viscoso que no permite la ignición de la glicina sino que ocurre un proceso de carbonización del material. Debido a esto se realiza la síntesis de la serie LaRh, con un contenido nominal de Rh de 4% y galio como elemento espectador para conseguir el contenido de Rh requerido por el método del citrato. Sin embargo, posteriormente se optimizó el método de autocombustión para poder obtener sólidos cristalinos según reportes previos (LaRh AC) [105].

Tabla 17: Catalizadores sintetizados serie LaRh.

	Síntesis del citrato	Síntesis autocombustión
$\text{LaGa}_{0.898}\text{Rh}_{0.102}\text{O}_3$	$x_{\text{Ce}}=0.0$ LaRh Cit	$x_{\text{Ce}}=0.0$ LaRh AC
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ga}_{0.898}\text{Rh}_{0.102}\text{O}_3$	$x_{\text{Ce}}=0.1$ LaRh Cit	$x_{\text{Ce}}=0.1$ LaRh AC
$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ga}_{0.898}\text{Rh}_{0.102}\text{O}_3$	$x_{\text{Ce}}=0.5$ LaRh Cit	$x_{\text{Ce}}=0.5$ LaRh AC

5.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Análisis de difracción de rayos X fueron realizados para los precursores de la serie LaRh sintetizados por ambos métodos. La Figura 33 muestra los patrones de difracción de la serie LaRh Cit, en las que se observa que los sólidos obtenidos

corresponden a estructuras amorfas correspondientes a óxidos de lantano para bajo o nulo contenido de Ce y CeO_2 para el sólido $x_{\text{Ce}}=0.5$ LaRh Cit.

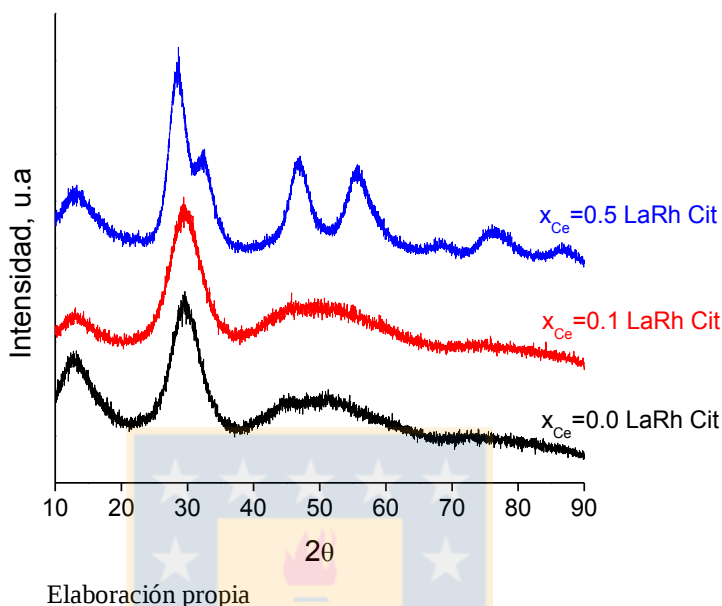
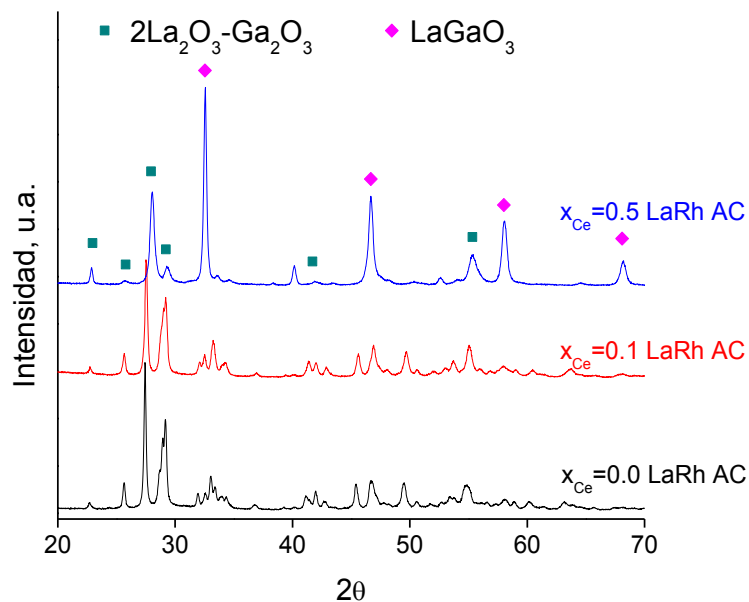


Figura 33: Difracción de rayos X precursores calcinados a 600°C serie LaRh Cit.

La Figura 34 muestra los patrones de difracción de rayos X de los precursores de LaRh AC, preparados por el método de autocombustión modificado y calcinados a 600°C. Se observa que los sólidos sin Ce y con menor contenido de Ce presentan una fase correspondiente a una disolución sólida de óxido de lantano y óxido de galio (37-1433), sin detección de fases de Rh como tampoco de la estructura perovskita. Para un mayor contenido de Ce ($x_{\text{Ce}}=0.5$ LaRh) se observa la presencia de una estructura perovskita impura de LaGaO_3 (24-1102) similar a resultados previamente reportados para este método de síntesis calcinados a temperatura muy superior [105].



Elaboración propia

Figura 34: Difracción de rayos X precursores calcinados 600°C serie LaRh AC.

5.3.2 Superficie específica (S_{BET})

Para esta serie de materiales se realiza la isoterma de adsorción de N_2 a 77K hasta $P/P_0=0.3$, rango en que es válida la ecuación BET. Los valores de superficie BET se muestran en la Tabla 18. Los valores de superficie específica presentan valores muy bajos indicativo de materiales sin porosidad, mientras que los sintetizados por el método de autocombustión con glicina presentan áreas ligeramente mayor comparable a otros materiales con estructura de tipo perovskita [74].

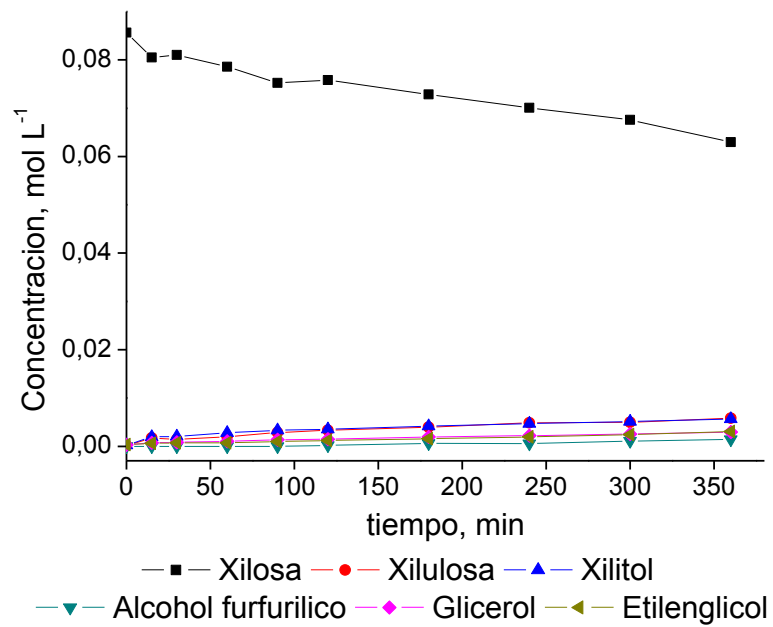
Tabla 18: Superficie específica BET precursores calcinados a 600°C series LaRh Cit y LaRh AC.

Sistema	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	
	Citrato (Cit)	Autocombustión (AC)
$x_{\text{Ce}}=0.0$ LaRh	2	13
$x_{\text{Ce}}=0.1$ LaRh	2	8
$x_{\text{Ce}}=0.5$ LaRh	5	4

Elaboración propia

5.3.3 Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de xilosa

La actividad catalítica de la serie LaRh fue determinada sólo para el catalizador sin Ce ($x_{\text{Ce}}=0.0$ LaRh AC) debido a que era el de mayor superficie específica. La Figura 35 muestra las curvas correspondiente a la desaparición de xilosa y aparición de productos. Los resultados de actividad catalítica indican una conversión de xilosa muy baja alcanzando un valor menor a 20% a las 6 h de reacción con formación mayormente de xilitol y xilulosa en concentraciones iguales. Este resultado de actividad catalítica es un indicativo que el Rh se encuentra inserto dentro de la matriz de óxidos, lo que impide una reducción y migración a la superficie como partícula metálica, y por tanto la posibilidad de quimisorber el H_2 necesario para la reacción de hidrogenación. Debido a estos, no se continúa con la evaluación de la actividad catalítica para la reacción de hidrogenación de xilosa de esta serie de catalizadores.



Elaboración propia

Figura 35: Curvas desaparición xilosa y formación productos mayoritarios para el catalizador $x_{Ce}=0.0$ LaRh AC.

5.4 Efecto del contenido de Ce. Estructuras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{0.173}\text{Ni}_{0.82}\text{Rh}_{0.007}\text{O}_3$. Contenido nominal Ni 20 % y Rh 0.03%; La en cation A. Serie LaNiRh.

Para discutir el efecto del dopaje con Rh en los catalizadores de Ni, los resultados serán discutidos comparados con sus homólogos sin dopar, por lo que serán repetidos ciertos resultados del Capítulo 5.1, correspondiente a los catalizadores LaNi.

5.4.1 Espectroscopía de absorción atómica (AAS)

La composición elemental de Ni de los precursores calcinados a 700°C y de los catalizadores post reacción determinada por espectroscopía de absorción atómica se muestran en la Tabla 19. Los resultados del análisis indican que los catalizadores de Ni dopados con Rh presentan una pérdida de Ni durante la síntesis que varía entre 2 y 6 %. Los resultados de estabilidad en medio acuoso (post reacción) serán discutidos con los resultados de actividad catalítica en la sección 5.4.10.

Tabla 19: Resultados de AAS precursores calcinados a 700°C y catalizadores post reacción serie LaNiRh.

Sistema	% Ni		
	Nominal	Precursor	Post-reacción
$x_{\text{Ce}}=0.0$ LaNiRh	20	18	19
$x_{\text{Ce}}=0.1$ LaNiRh	20	17	17
$x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNiRh	20	18	16
$x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNiRh	20	14	15

Elaboración propia

5.4.2 Reducción térmica programada (TPR)

Los perfiles de reducción térmica programada de los catalizadores de Ni de la Figura 36 muestran el: i) efecto de la sustitución de Ce (0.0; 0.1; 0.5; 0.7); ii) efecto del dopaje con Rh en la reducción de los precursores. Con respecto al efecto del contenido de Ce, tanto los catalizadores dopados con Rh (LaNiRh) como los no dopados (LaNi) muestran igual tendencia, tres picos de reducción para el catalizador sin Ce, que disminuyen en intensidad para $x_{Ce}=0.1$ y se transforma en un sólo pico de reducción para contenidos de Ce mayores ($x_{Ce}=0.5$ y 0.7). Los pasos de reducción observados para los precursores sin Ce ($x_{Ce}=0.0$) y con menor sustitución de Ce ($x_{Ce}=0.1$) está de acuerdo a lo reportado para estructuras tipo perovskita de $LaNiO_3$, donde el primer pico de reducción, observado a $\sim 250^\circ C$, es atribuido a la reducción de Ni^{3+} a Ni^{2+} reportado previamente a temperaturas cercanas a $350^\circ C$ y que lleva a la formación de estructuras tipo espinelas de $La_2Ni_2O_5$ [46] y $NiAl_2O_4$ [106]. El segundo pico de reducción, de menor intensidad, es atribuido a la reducción de Ni^{2+} a Ni^0 presente como fase segregada, y el último pico de reducción es atribuido a la reducción de las especies Ni^{2+} formadas en el primer paso de reducción para dar Ni^0 [67-69]. No se observa efecto del Rh tanto en las temperaturas de reducción como en la cantidad reducida, representada como el área bajo la curva de los precursores sin Ce ($x_{Ce}=0.0$) y con menor sustitución de Ce ($x_{Ce}=0.1$) en ambas series LaNi y LaNiRh. Por otro lado, para mayor contenido de Ce ($x_{Ce}=0.5$ y $x_{Ce}=0.7$), ambas series de precursores (LaNi y LaNiRh) muestran un sólo pico de reducción asimétrico y ancho correspondiente a la reducción de especies Ni^{2+} segregadas en la disolución

sólida de $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ [107] con una claro desplazamiento a temperaturas menores en la serie de LaNiRh .

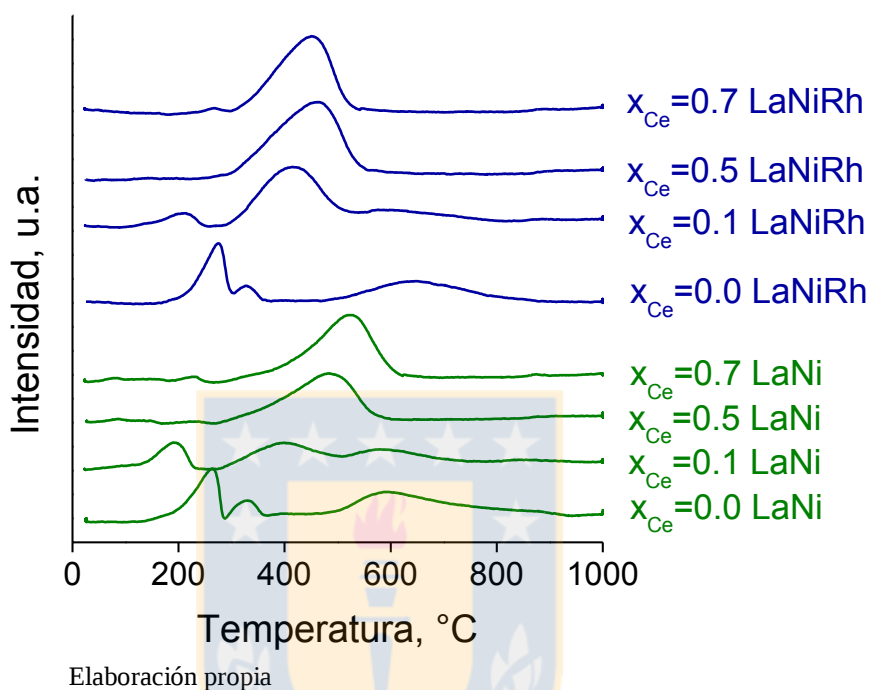
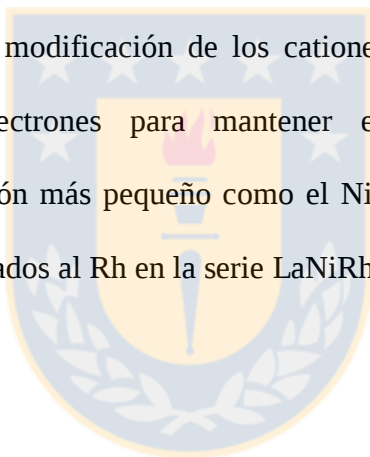


Figura 36: Reducción térmica programada precursores calcinados a 700°C series LaNi y LaNiRh .

5.4.3 Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de rayos X de los precursores calcinados a 700°C de la serie sin dopar (LaNi) y dopada con Rh (LaNiRh) se muestran en la Figura 37. Se observan diferencias con el contenido de Ce sin efecto del dopaje con Rh, lo que se puede atribuir a la incorporación de un 0.3% en masa de Rh. En ambas series (LaNi) y (LaNiRh) se puede observar que a medida que el lantano es sustituido gradualmente por cerio hay una disminución en el pico de difracción más intenso de la estructura

tipo perovskita a valores de $2\theta = 33^\circ$ indicando formación de fases menos cristalinas. La estructura tipo perovskita más cristalina es obtenida para el catalizador sin Ce ($x_{\text{Ce}}=0.0$), y corresponde a una estructura romboédrica de LaNiO_3 (33-711) [71]. Al sustituir un bajo contenido de Ce ($x_{\text{Ce}}=0.1$), la estructura perovskita LaNiO_3 se mantienen con aparición de fases cristalinas segregadas identificadas como La_2O_3 (22-0369) y NiO (44-1159). Para sustituciones mayores de La por Ce ($x_{\text{Ce}}=0.5$ y $x_{\text{Ce}}=0.7$), se detecta la formación de NiO y una disolución sólida de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ que se desplaza a ángulos de Bragg mayores con el contenido de Ce [43]. El radio iónico del cation La^{3+} (0.117 nm) mayor que el de Ce^{4+} (0.097 nm), permite la contracción de la red cristalina con modificación de los cationes a estados de oxidación más elevados, liberando electrones para mantener el compuesto neutro o por incorporación de un catión más pequeño como el Ni^{3+} (0.056 nm). No se observan picos de difracción asociados al Rh en la serie LaNiRh .



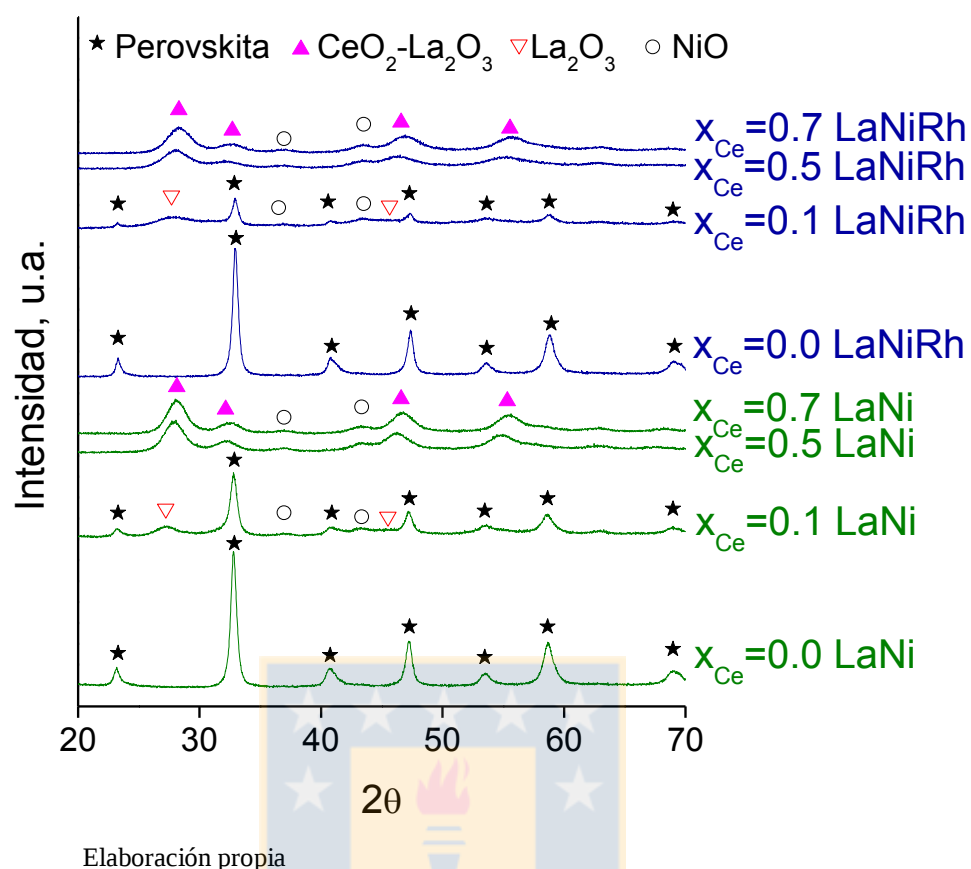


Figura 37: Difracción de rayos-X precursores calcinados a 700°C series LaNi y LaNiRh.

La Figura 38 muestra los perfiles de difracción de los catalizadores pasivados a 500°C. Se observa que en ambas series (LaNi y LaNiRh) el catalizador sin Ce ($x_{\text{Ce}}=0.0$) no muestra una modificación estructural en su forma pasivada (Fig. 38). Con relación al catalizador con menor contenido de Ce ($x_{\text{Ce}}=0.1$) se observa una disminución en la intensidad de los picos correspondientes a una estructura tipo perovskita en la serie LaNi que prácticamente desaparece en la serie de LaNiRh, observándose como fase principales La_2O_3 y Ni° . Para un mayor grado de sustitución de Ce no se observan cambios entre la serie LaNi y LaNiRh, lo que es esperable debido a la gran estabilidad de la disolución sólida formada. La mayor diferencia

observada para la serie LaNiRh, es que el dopaje con Rh permite detectar Ni^0 en los catalizadores pasivados a 500°C de la serie LaNiRh.

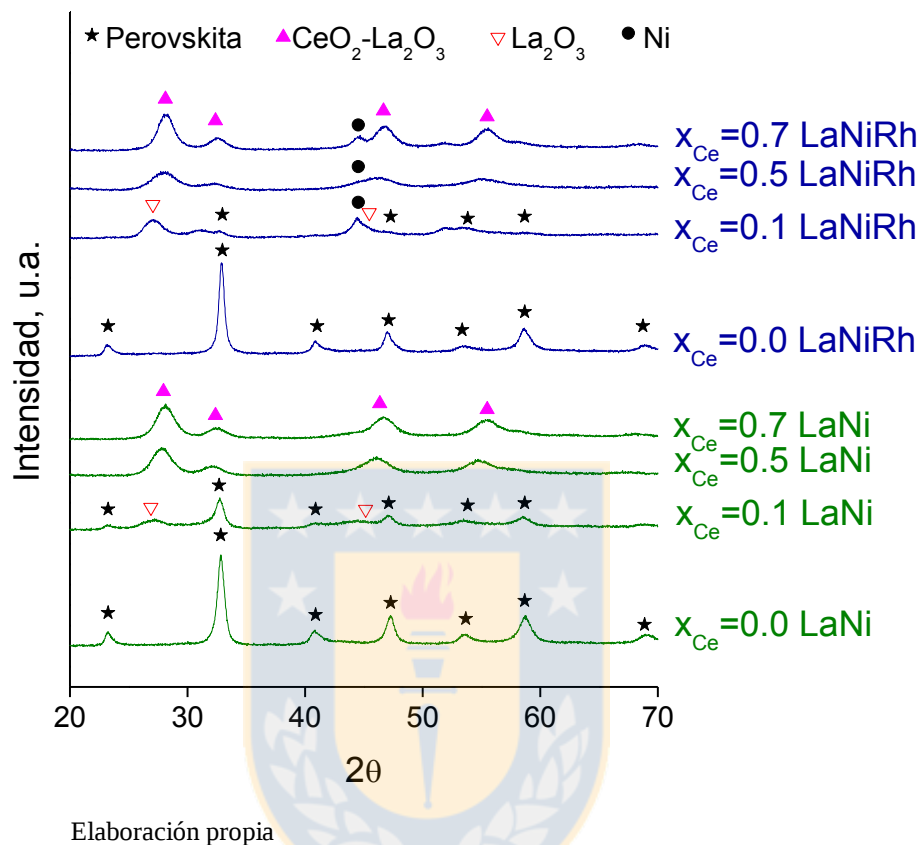
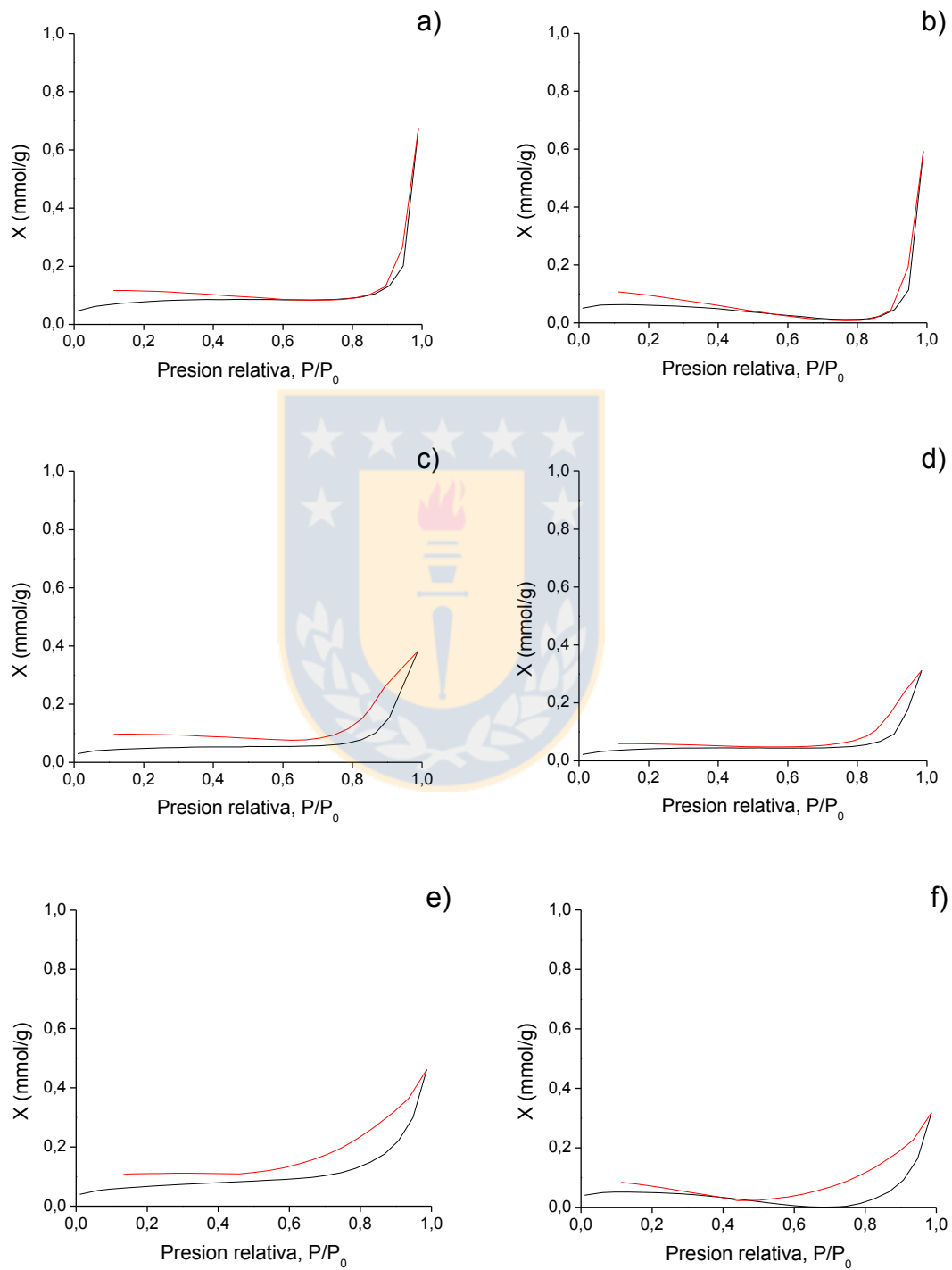


Figura 38: Difracción de rayos-X catalizadores pasivados a 500°C series LaNi y LaNiRh.

5.4.4 Superficie específica (S_{BET})

En la Figura 39 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los precursores calcinados a 700°C , los catalizadores pasivados a 500°C y la distribución de poro. En la Tabla 20 se informan los valores de superficie específica. Se observan valores de superficie BET muy bajas, en el orden de magnitud de la precisión de la

técnica, por lo tanto se puede concluir que en la serie LaNiRh los materiales son sólidos *bulk* no porosos.



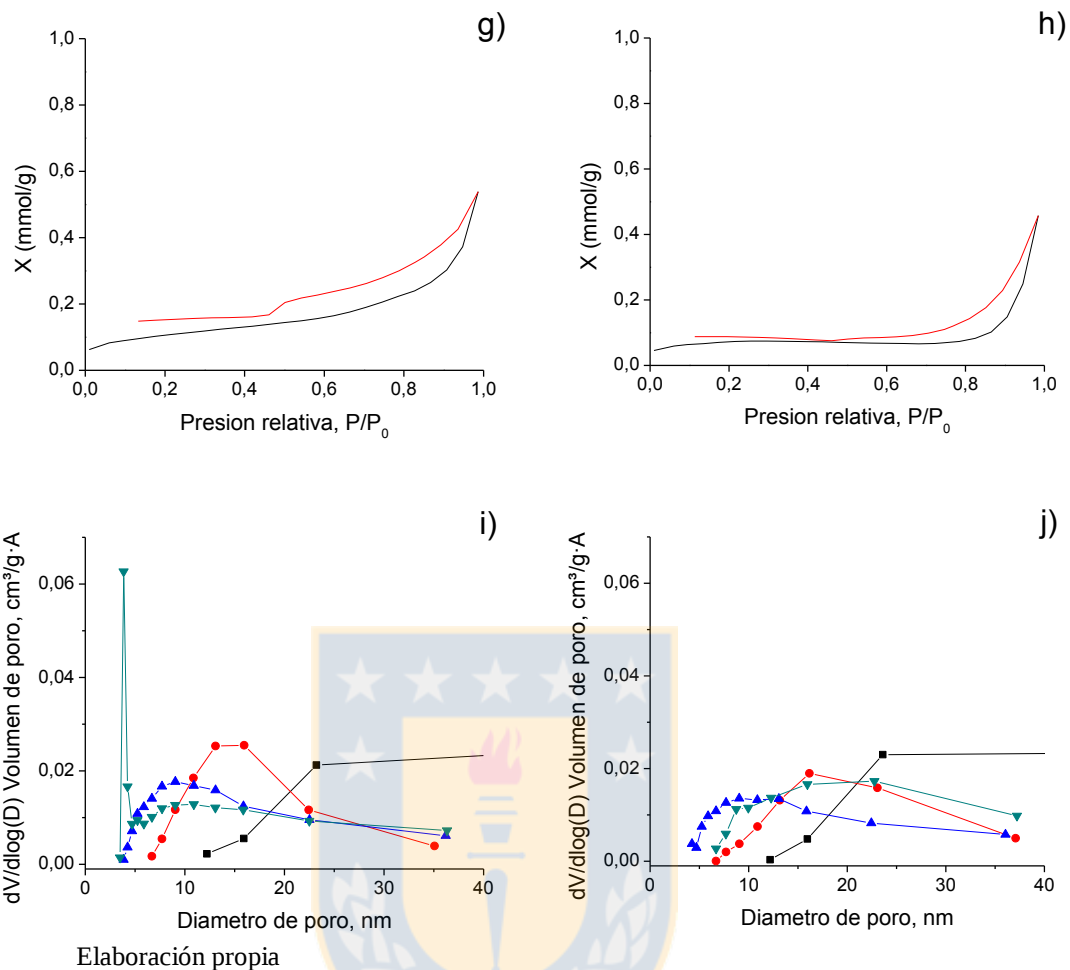


Figura 39: Isothermas adsorción-desorción N_2 serie LaNiRh. a) $x_{Ce}=0.0$ calcinado 700°C, b) $x_{Ce}=0.0$ pasivado 500°C, c) $x_{Ce}=0.1$ calcinado 700°C, d) $x_{Ce}=0.1$ pasivado 500°C, e) $x_{Ce}=0.5$ calcinado 700°C, f) $x_{Ce}=0.5$ pasivado 500°C, g) $x_{Ce}=0.7$ calcinado 700°C, h) $x_{Ce}=0.7$ pasivado 500°C, i) distribución de poro calcinados 700°C, j) distribución de poro pasivados a 500°C. Para i) y j) línea negra $x_{Ce}=0.0$, línea roja $x_{Ce}=0.1$, línea azul $x_{Ce}=0.5$, y línea turquesa $x_{Ce}=0.7$.

Tabla 20: Superficie específica precursores calcinados a 700°C y catalizadores pasivados a 500°C serie LaNiRh.

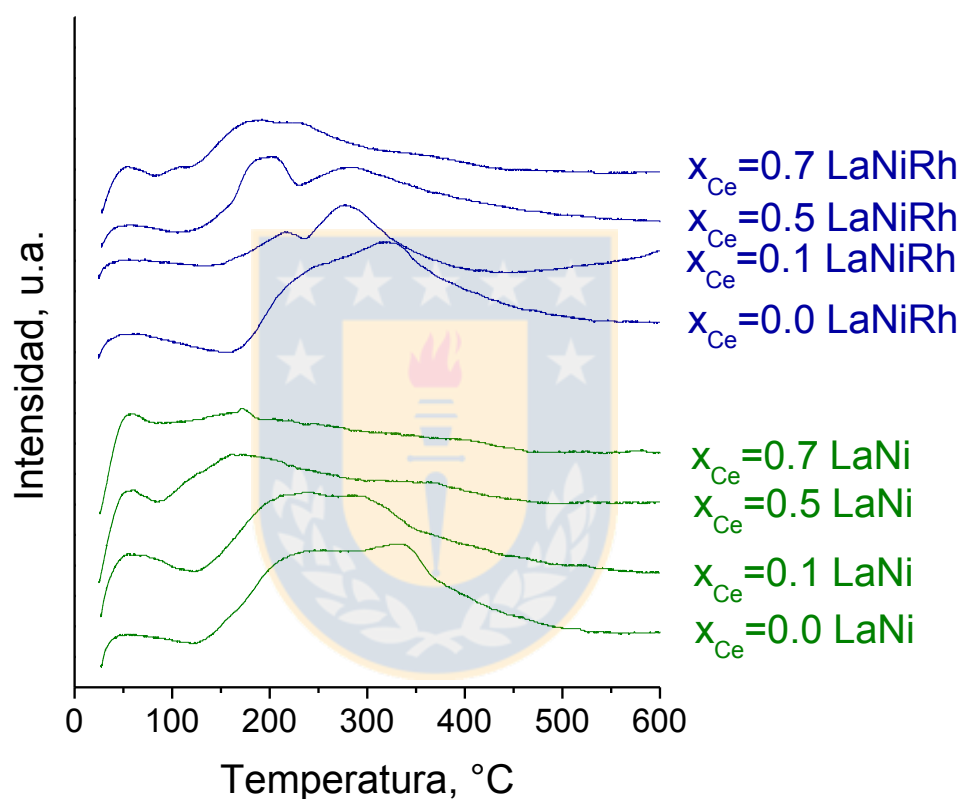
Sistema	Superficie específica m ² g ⁻¹	
	Precursores	Pasivados
x _{Ce} =0.0 LaNiRh	6	4
x _{Ce} =0.1 LaNiRh	4	3
x _{Ce} =0.5 LaNiRh	5	3
x _{Ce} =0.7 LaNiRh	8	5

Elaboración propia

5.4.5 Desorción térmica programada de NH₃ (DTP-NH₃)

La determinación de fuerza ácida por desorción térmica de NH₃ se muestra en la Figura 40 para ambas series de catalizadores (LaNi y LaNiRh). Se observa una amplia distribución de sitios ácidos en la superficie de los catalizadores estudiados. Para todos los catalizadores se observa un pico de desorción bajo 150°C atribuido a NH₃ físicamente adsorbido, no considerado para el cálculo de la acidez total. Los catalizadores sin Ce de ambas series (LaNi y LaNiRh) muestran un amplio y complejo pico de desorción de NH₃ con un máximo a ~320°C, y a medida que se realiza la sustitución con Ce hay un desplazamiento hacia temperaturas menores, similar a lo reportado en catalizadores soportados en ceria-alúmina [102]. Con relación al efecto del dopaje con Rh, en la serie LaNiRh se observan prácticamente los mismos perfiles de desorción de NH₃ a los de la serie LaNi, sin embargo, la intensidad de los picos disminuye drásticamente en los catalizadores dopados con Rh.

Los valores de acidez total informados en la Tabla 21 muestran que prácticamente no existe efecto del Ce en la acidez total de los catalizadores en la serie de LaNi hasta contenidos $x_{\text{Ce}} \leq 0.5$, detectando sólo una caída para $x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNi atribuida al bloqueo de sitios ácidos por el Ce. En la serie LaNiRh no se observan diferencias notables de acidez en toda la serie de catalizadores pasivados a 500°C .



Elaboración propia

Figura 40: Desorción térmica programada de NH_3 catalizadores pasivados a 500°C series LaNi y LaNiRh.

Tabla 21: Acidez total catalizadores pasivados a 500°C serie LaNi y LaNiRh.

Catalizador	Acidez total, mmol g ⁻¹	
	LaNi	LaNiRh
x _{Ce} =0.0	0.51	0.30
x _{Ce} =0.1	0.55	0.15
x _{Ce} =0.5	0.52	0.24
x _{Ce} =0.7	0.45	0.24

Elaboración propia

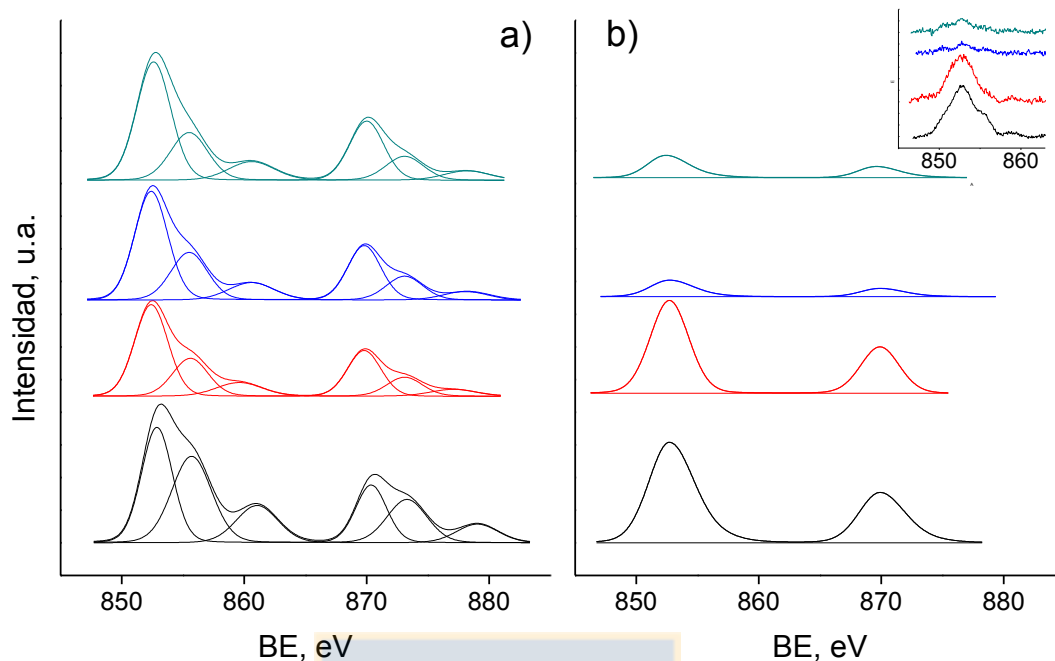
5.4.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis de XPS permite evaluar la composición superficial de los catalizadores, sin embargo, considerando la baja superficie específica de los precursores y catalizadores pasivados, se asumirá que la composición superficial es similar a la composición del bulk [81]. Los espectros XPS de Ni 2p se muestran en la Figura 41 para ambas series de catalizadores (LaNi y LaNiRh). En esta Figura se ha insertado un zoom en la zona de 845 a 865 eV para mostrar en detalle los componentes presentes en las curvas experimentales. Los valores de las energías de ligadura y porcentaje de cada elemento de los espectros de Ce 3d_{5/2}, Ni 2p_{3/2}, Rh 3d_{5/2} y O 1s de los catalizadores reducidos *in situ* a 500°C se muestran en la Tabla 22.

Tabla 22: Energía de ligadura catalizadores reducidos *in situ* a 500°C series LaNi y LaNiRh.

Catalizador	Energía de ligadura, eV				
	La 3d _{5/2}	Ce 3d _{5/2}	Ni 2p _{3/2}	Rh 3d _{5/2}	O 1s
x _{Ce} =0.0 LaNi	834.3	-	852.5(42)	--	529.3(63)
			855.7(58)		531.6(37)
x _{Ce} =0.1 LaNi	834.4	882.4(79)	852.5(61)	--	529.3(64)
		885.4(21)	855.7(39)		531.6(36)
x _{Ce} =0.5 LaNi	834.3	882.6(82)	852.4(58)	--	529.7(62)
		885.2(18)	855.4(42)		531.4(38)
x _{Ce} =0.7 LaNi	834.4	882.7(83)	852.6(60)	--	529.8(66)
		885.6(17)	855.5(40)		531.5(34)
x _{Ce} =0.0 LaNiRh	834.5	-	852.7	307.1	529.8(82)
					531.6(18)
x _{Ce} =0.1 LaNiRh	834.4	882.7(80)	852.7	307.1	529.9(80)
		885.8(20)			531.7(20)
x _{Ce} =0.5 LaNiRh	834.4	882.5(82)	852.6	307.0	529.8(78)
		885.4(18)			531.5(22)
x _{Ce} =0.7 LaNiRh	834.3	882.4(82)	852.5	307.0	529.9(81)
		885.0(18)			531.7(19)

Elaboración propia

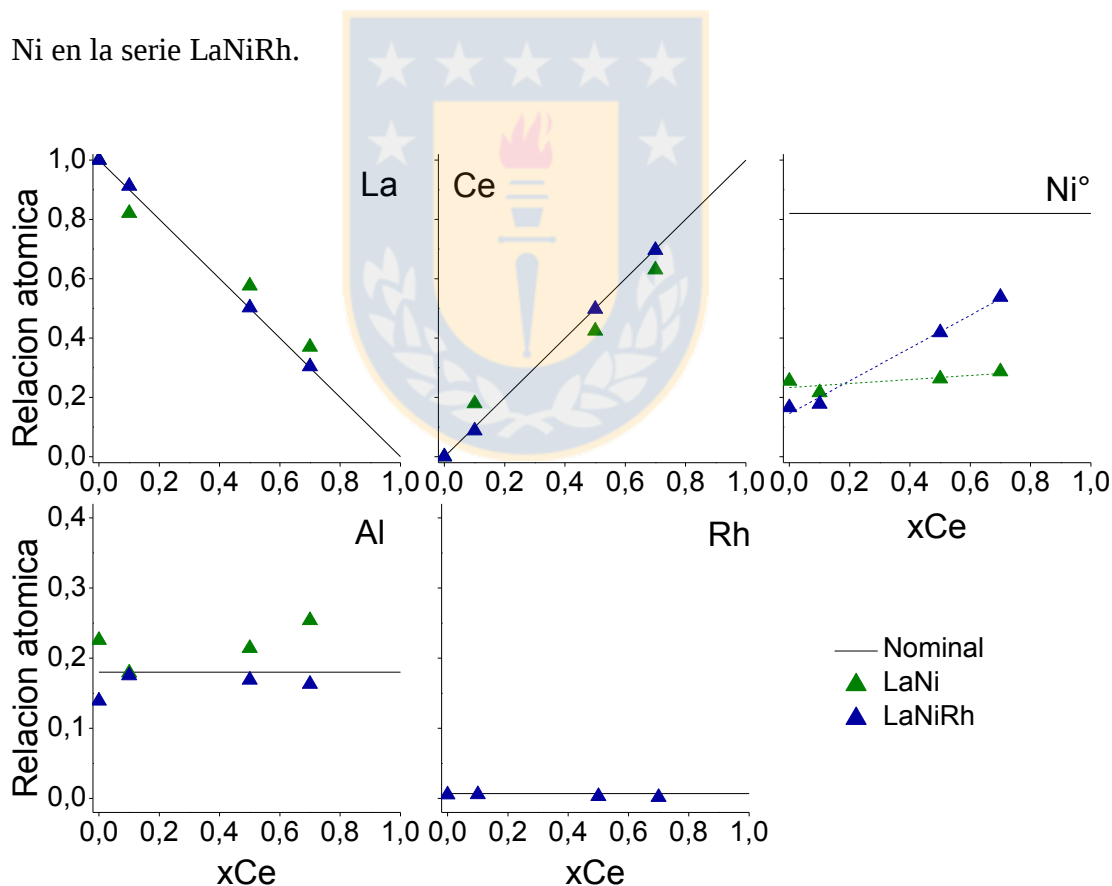


Elaboración propia

Figura 41: Espectros XPS catalizadores reducidos *in situ* a 500°C. a) serie LaNi; b) serie LaNiRh.

La señal de La3d_{5/2} mostrada en la Tabla 22, presenta un único componente a ~834.4 eV atribuido a especies de La³⁺ [82, 83], mientras que para el Ce 3d_{5/2} se observa un singlete y un multiplete previamente asignados a Ce⁴⁺ y Ce³⁺ respectivamente [86]. Con respecto al Rh 3d_{5/2} de la serie LaNiRh, no existe un efecto claro con el contenido de Ce debido a que sólo se observa la presencia de un único pico a 307 eV correspondiente a Rh metálico [108]. Con respecto al O 1s se pueden ver dos componentes, un primer pico a ~529 eV correspondiente a oxígenos de la red cristalina y un segundo pico a ~531 eV atribuido a grupos hidroxilos o carbonatos presentes en la superficie. La disminución en los grupo oxigenados superficiales desde ~36% a 20%, es atribuido a la menor superficie específica de los catalizadores

de la serie LaNiRh. Con relación a los espectros de Ni, mostrados en la Figura 41 y las energías de ligadura en la Tabla 22, se pueden observar diferentes estados de oxidación de Ni en los catalizadores reducidos de las series LaNi y LaNiRh. El singlete que se encuentra alrededor de 852 eV atribuido a Ni metálico [87], es el único componente detectado en la serie de catalizadores LaNiRh, mientras que un segundo singlete y un pico satélite a 855 y 860 eV, respectivamente, se observa para los catalizadores de la serie LaNi correspondientes a especies de $\text{Ni}^{2+/3+}$, sin la posibilidad de distinguir entre los dos estados de oxidación [88]. Este comportamiento indica un efecto positivo de la presencia de Rh en la reducción del Ni en la serie LaNiRh.



Elaboración propia

Figura 42: Relación atómica superficial catalizadores series LaNi y LaNiRh.

La línea continua de las relaciones atómicas La/La+Ce , Ce/La+Ce , Al/La+Ce , Ni/La+Ce y Rh/La+Ce de la Figura 42 indican la cantidad nominal y los triángulos los datos experimentales de las relaciones superficiales. La buena correlación entre la cantidad nominal y la relación superficial de La/La+Ce , Ce/La+Ce , Al/La+Ce y Rh/La+Ce apoya la suposición que la composición superficial es similar al contenido *bulk* en sólidos con baja superficie específica [81]. En la Figura 42 la relación atómica superficial Ni/La+Ce es menor a la nominal, lo que es atribuido a que en los catalizadores de la serie LaNi se encuentran especies de Ni^0 y Ni^{x+} y la relación Ni/La+Ce corresponde sólo al pico a 852 eV de Ni metálico. Para esta serie LaNi se observa que la relación $\text{Ni}^0/\text{La+Ce}$ aumenta con el contenido de Ce y luego se mantiene prácticamente constante en valores un poco mayores que 0.2. Este resultado apoya lo discutido previamente sobre la disminución de Ni en superficie reportada para sólidos tipo perovskita de LaNiO_3 [109]. Con respecto a los catalizadores de la serie LaNiRh , se observa que la relación Ni/La+Ce aumenta linealmente con el contenido de Ce atribuido al efecto del dopaje con Rh que facilita la reducción del Ni, especialmente en los sólidos con mayor movilidad atribuida a fases menos estables. Debido a que en ambas serie LaNi y LaNiRh el catalizador sin Ce es el más cristalino y el níquel se encuentra como parte estructural de la red cristalina tipo perovskita, se dificulta su reducción y presenta los valores más bajos.

Adicionalmente, el espectro de $\text{Ni } 2p_{3/2}$ en los catalizadores de LaNiRh resulta interesante ya que no muestra la presencia de fases oxidadas, comportamiento no habitual en materiales con níquel. La explicación de no observar el pico esperado a 855 eV es que puede encontrarse obstruido por la señal del $\text{La } 3d$ a la misma energía

de ligadura dificultando su detección. Sin embargo, en el inserto de la Figura 41.b) es posible observar un pequeño hombro en el pico experimental de Ni° además de un indicio del pico satélite esperado para fases oxidadas de Ni las cuales son muy pequeñas para lograr una cuantificación precisa dado que se encuentran casi en la escala del ruido instrumental. Este resultado confirma la discusión anterior respecto a que existe una disminución del Ni superficial total y además existe un efecto positivo en la reducción del Ni por la presencia del Rh, permitiendo que el contenido de Ni en superficie mantenga un estado metálico. Los contenidos metálicos de Ni y Rh calculados a partir de XPS se muestran en la Tabla 23.

Tabla 23: Contenido Ni y Rh determinado por XPS series LaNiRh.

Catalizador	at g ⁻¹ * 10 ⁻¹⁹	
	Ni°	Rh°
x _{Ce} =0.0 LaNiRh	8	0.27
x _{Ce} =0.1 LaNiRh	9	0.28
x _{Ce} =0.5 LaNiRh	21	0.14
x _{Ce} =0.7 LaNiRh	27	0.09

*: contenido nominal de Ni y Rh 41 y 0.35x10¹⁹ at g⁻¹ respectivamente.

Elaboración propia

5.4.7 Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de xilosa

La evaluación de la actividad catalítica se lleva a cabo en la reacción de hidrogenación acuosa de xilosa. La concentración de xilosa y los productos de reacción detectados se muestra en la Figura 43 para ambas series de catalizadores. Se observa una mayor disminución en la concentración de xilosa para los catalizadores de la serie LaNi con cambios en la distribución de productos según el contenido de Ce y la presencia Rh. La distribución de productos muestra la tendencia esperada para catalizadores de hidrogenación, que durante el tiempo de reacción estudiado el camino de reacción preferido es la hidrogenación, obteniendo como producto principal xilitol junto con glicerol, etilenglicol y alcohol furfurílico. Experimentos sin catalizador, así como usando xilitol como reactante fueron realizados con el fin de descartar actividad no dependiente del catalizador en la conversión de xilosa, y las condiciones utilizadas así como la posibilidad de reacciones consecutivas desde el producto de interés, xilitol, para formar los productos de cadenas carbonadas más cortas. En ambos experimentos se obtuvieron resultados negativos, mostrando que en las condiciones de reacción (25 bar de H_2 , 100°C y medio acuoso) no hay consumo de xilosa sin catalizador así como no existen reacciones consecutivas desde xilitol.

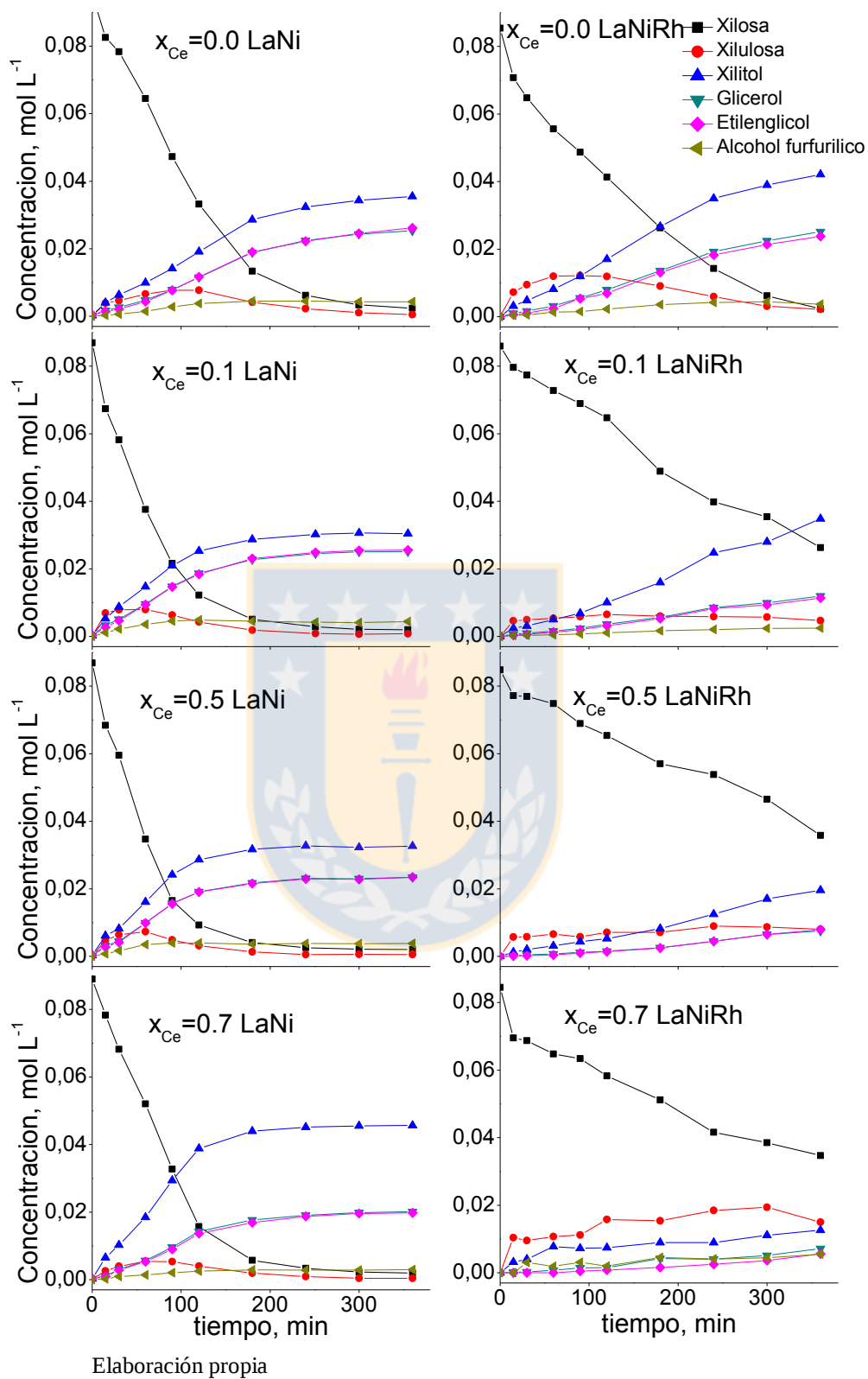


Figura 43: Curvas desaparición xilosa y formación productos mayoritarios series LaNi y LaNiRh.

La curva de conversión total de xilosa para la serie LaNi (Fig. 44.a) y LaNiRh (Fig. 44.b) indica un resultado no esperado, y que el dopaje con Rh no aumenta la conversión total de la serie LaNiRh comparada con la serie LaNi. En la Figura 44.c) y 44.d) se muestra el ajuste de la data experimental de la reacción de hidrogenación de xilosa a una cinética de pseudo primer orden [49, 50] para calcular la constante de velocidad de pseudo primer orden, velocidad inicial, TOF y selectividad a 50% de conversión, valores que se muestran en la Tabla 24.

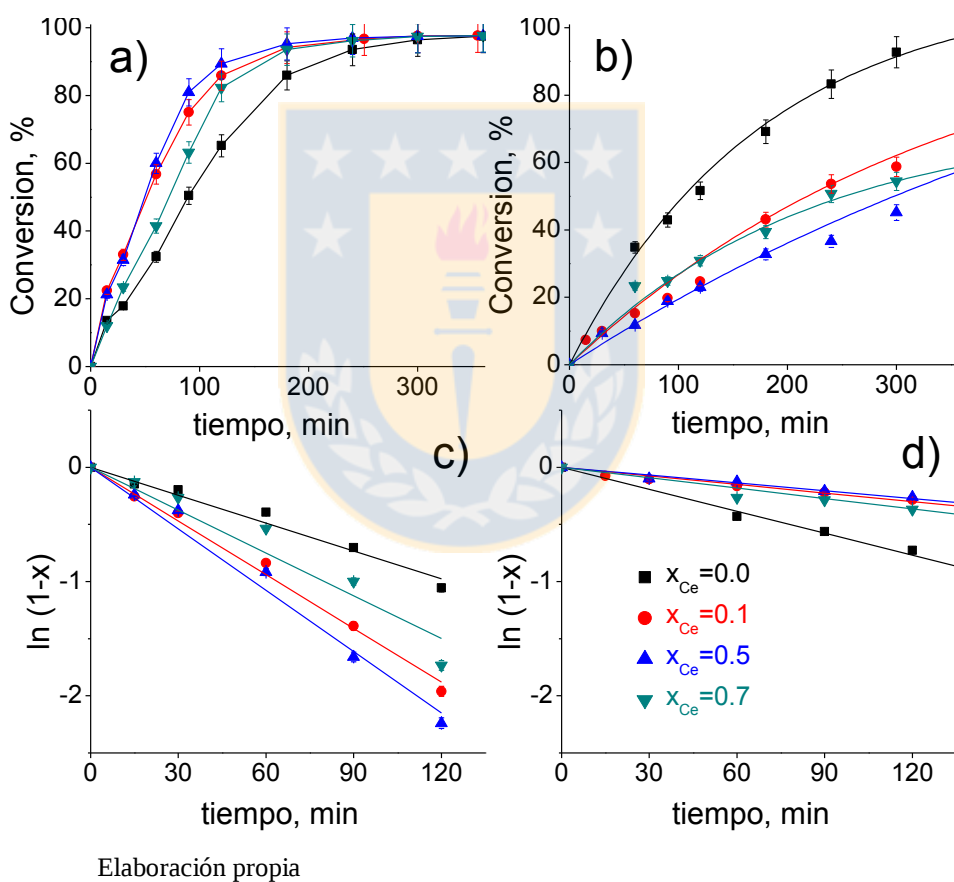


Figura 44: Conversión total xilosa a) serie LaNi; b) serie LaNiRh. Ajuste cinética pseudo primer orden c) serie LaNi; d) serie LaNiRh.

Tabla 24: Constante de velocidad global, velocidad inicial, TOF y selectividad a 50% conversión series LaNi y LaNiRh.

Catalizador	k_{global} $\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$	v_0 $\text{mmol L}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$	TOF h^{-1}	S_{xylitol}^a %
$x_{\text{Ce}}=0.0$ LaNi	4.1	280	85	29
$x_{\text{Ce}}=0.1$ LaNi	8.3	415	130	30
$x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNi	8.9	460	125	31
$x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNi	5.0	340	80	51
$x_{\text{Ce}}=0.0$ LaNiRh	3.9	300	170	38
$x_{\text{Ce}}=0.1$ LaNiRh	1.5	130	70	51
$x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNiRh	1.2	90	20	41
$x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNiRh	1.7	170	30	21
Elaboración propia				

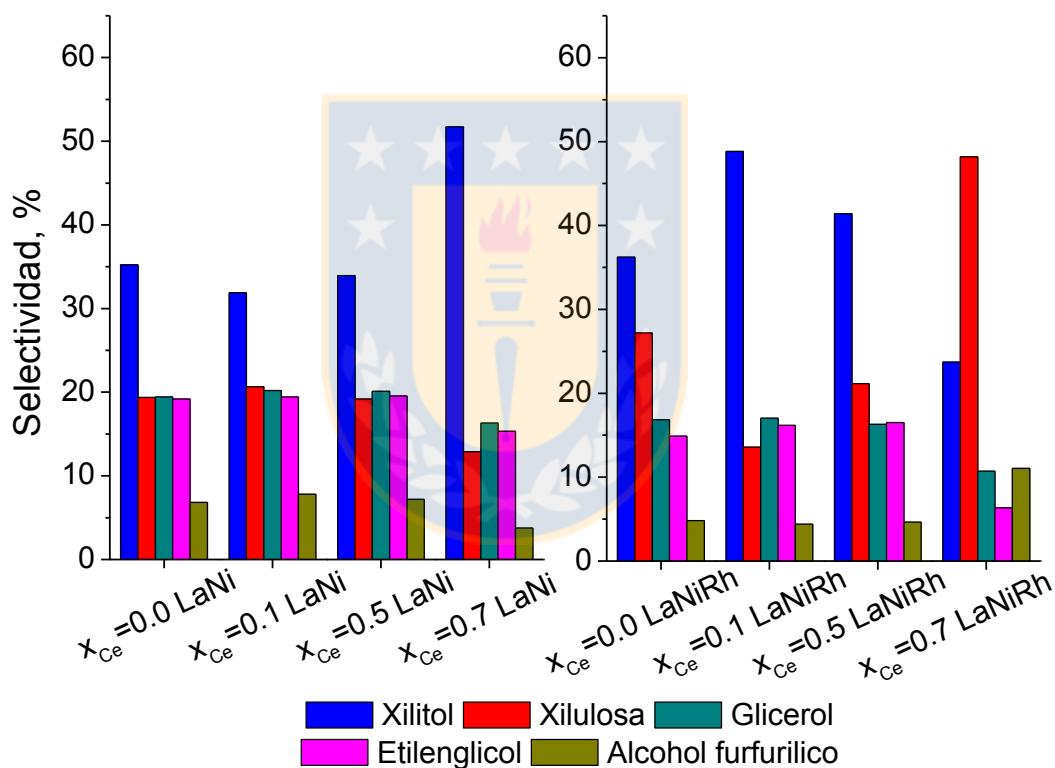
Para comparar la actividad catalítica, relacionada con la k global o velocidad inicial, en la serie de LaNi se observa un aumento con el contenido de Ce alcanzando un máximo para el catalizador $x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNi, y posteriormente disminuye para el mayor contenido de Ce ($x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNi). Con relación a la serie LaNiRh la mayor actividad catalítica corresponde al catalizador sin Ce ($x_{\text{Ce}}=0.0$ LaNiRh), la que disminuye con la adición de Ce, sin presentar una tendencia clara. Sin embargo, este análisis no considera la cantidad de sitios activos, por lo tanto, para poder comparar de forma correcta la actividad catalítica, se calcula la actividad por sitio activo o TOF (*turnover frequency*) a partir de la velocidad inicial y del contenido metálico de Ni obtenido por

XPS, valores informados en la Tabla 24. Se puede observar que los valores de TOF muestran la misma tendencia observada en el gráfico de conversión total para la serie de catalizadores de LaNiRh, sin embargo, el menor contenido de Ni de los catalizadores de la serie LaNiRh hace aumentar los valores de TOF llegando a valores del mismo orden de magnitud que los catalizadores de la serie LaNi. Cabe destacar que los catalizadores de ambas series presentan valores de TOF semejantes a catalizadores de Pt previamente reportados [97].

Ha sido reportado que nanopartículas altamente dispersas de Ni y Rh son materiales pirofóricos [110] y durante el trabajo experimental de esta tesis se ha confirmado esta propiedad, ya fue posible detectar una fácil reoxidación en los catalizadores $x_{Ce}=0.5$ LaNiRh y $x_{Ce}=0.7$ LaNiRh durante el proceso de retirar el catalizador reducido, pesarlo y colocarlo en el reactor ya que mostraron una pequeña, pero detectable ignición durante este proceso previo a la medición de actividad catalítica. Por lo tanto, la baja actividad hidrogenante de estos catalizadores se asocia a la disminución del contenido metálico de Ni y Rh debido a la reoxidación durante el proceso de transferencia desde el reactor de flujo donde fue realizada la reducción *ex-situ* hacia el reactor Parr donde se realiza la reacción de hidrogenación de xilosa. Este proceso de reoxidación espontáneo, imposible de evitar explica los valores de selectividad de la Tabla 24 y Figura 45.

Se observa en la Figura 45 que en los catalizadores de la serie LaNi se obtiene una selectividad constante en función del contenido de Ce hasta el catalizador $x_{Ce}=0.5$ LaNi de alrededor de 30%, y solamente el de mayor contenido de Ce aumenta su

selectividad a xilitol por sobre el 50%. Por otra parte, los catalizadores de LaNiRh presentan una curva de tipo volcán en la que se observa que los catalizadores sin Ce ($x_{\text{Ce}}=0.0$ LaNiRh) y bajo contenido de Ce ($x_{\text{Ce}}=0.1$ LaNiRh) presentan valores de selectividad a xilitol mayor que la serie de catalizadores LaNiRh con mayor contenido de Ce. Con relación a la selectividad hacia xilulosa se observa una tendencia opuesta al xilitol confirmando que la desaparición de sitios metálicos aumenta la acidez del catalizador.



Elaboración propia

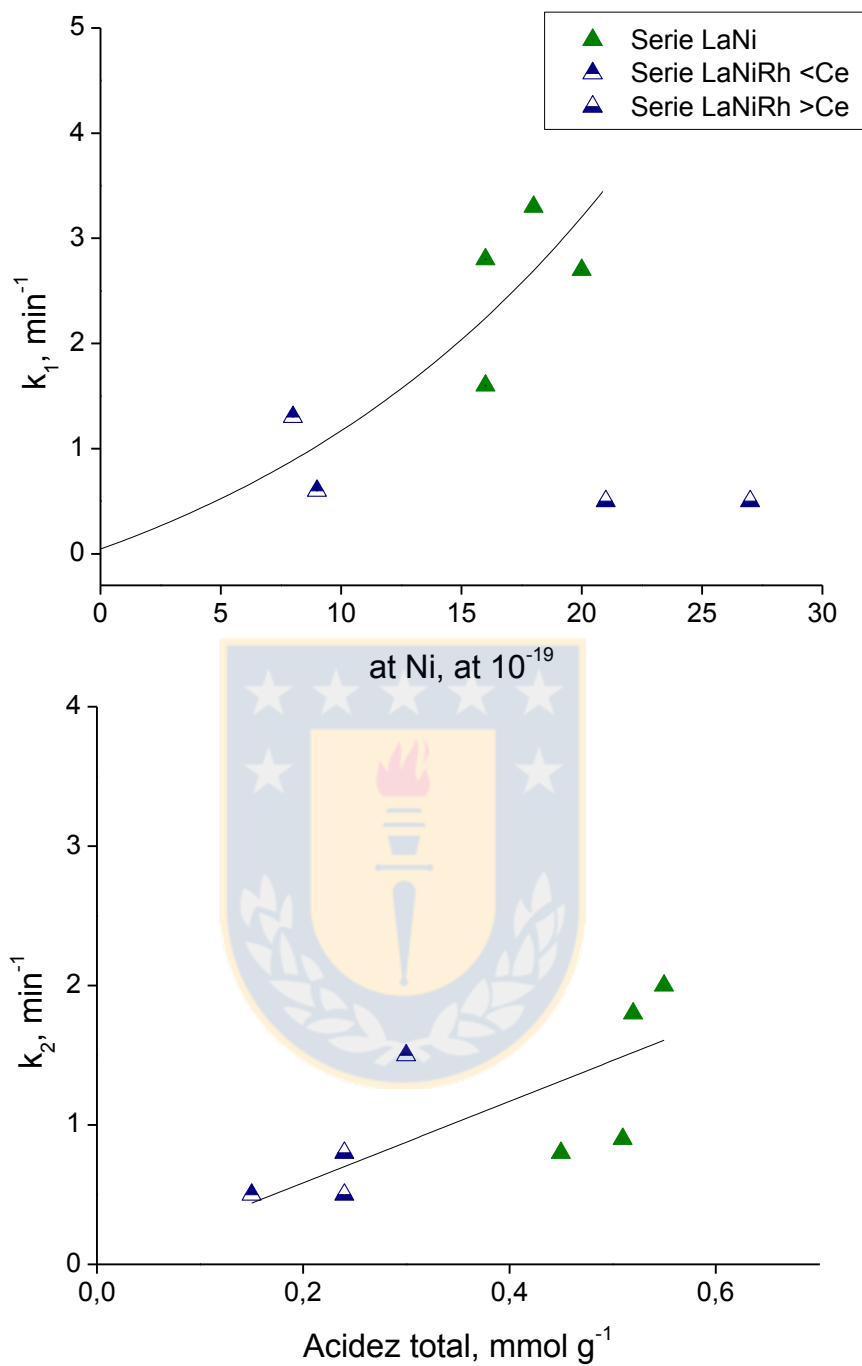
Figura 45: Selectividad a 50% conversión series LaNi y LaNiRh.

Considerando el camino de reacción propuesto en el Capítulo 5.1.10, se calcularon las constantes de velocidad específica para cada paso de la reacción informadas en la Tabla 25, asignadas como: k_1 para la formación de xilitol, k_2 para xilulosa, k_3 para

glicerol, k_4 para etilenglicol y k_5 para alcohol furfurílico. Los mayores valores de k_1 , k_3 , k_4 y k_5 por sobre k_2 respaldan el comportamiento hidrogenante de los catalizadores. Como una forma de correlacionar el efecto del contenido de Ce de las series LaNi y LaNiRh se ha graficado la dependencia de k_1 con el contenido metálico y k_2 con la acidez total, lo que se muestra en la Figura 46. Para el análisis de estos gráficos se debe asumir que el método de síntesis, y los precursores calcinados permitirán la obtención de catalizadores de Ni reducidos con similar dispersión metálica, por lo que el comportamiento hidrogenante de los catalizadores dependerá sólo del número de partículas reducidas. La Figura 46.a) muestra la dependencia de la constante específica de velocidad de hidrogenación (k_1) como función del número de partículas de Ni reducido expuesto ($R^2=0.88$). La tendencia observada indica que la cantidad de Ni metálico en superficie se asocia con mayores valores k_1 , excepto para los catalizadores $x_{Ce}=0.5$ LaNiRh y $x_{Ce}=0.7$ LaNiRh, en los que se observa el fenómeno de reoxidación espontánea. Por otra parte, la Figura 46.b) ($R^2=0.52$) muestra la dependencia de k_2 con la acidez total que confirma un efecto positivo en la reacción de isomerización de xilosa a xilulosa al aumentar la acidez del catalizador.

Tabla 25: Constante específica pseudo primer orden series LaNi y LaNiRh.

Catalizador	Constante de velocidad, $\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$				
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
$x_{\text{Ce}}=0.0$ LaNi	1.6	0.9	0.8	0.8	15.4
$x_{\text{Ce}}=0.1$ LaNi	2.8	2.0	1.8	1.8	23.6
$x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNi	3.3	1.8	1.9	1.9	24.8
$x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNi	2.7	0.8	2.0	2.0	26.4
$x_{\text{Ce}}=0.0$ LaNiRh	1.3	1.5	0.6	0.5	12.8
$x_{\text{Ce}}=0.1$ LaNiRh	0.6	0.5	0.2	0.2	12.8
$x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNiRh	0.5	0.5	0.2	0.2	5.6
$x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNiRh	0.5	0.8	0.2	0.1	2.9
Elaboración propia					



Elaboración propia

Figura 46: Dependencia: a) constante específica k_1 con el contenido Ni; b) constante específica k_2 con acidez total series LaNi y LaNiRh.

Luego de las 6 h de reacción, el catalizador fue recuperado y analizado por AAS con el fin de determinar el contenido de Ni y descartar la pérdida de fase activa por lixiviación. Los valores de Ni post reacción de la Tabla 19, muestran que no existe lixiviación de Ni en los catalizadores de la serie LaNiRh que confirma la hipótesis de que la síntesis de catalizadores de Ni obtenidos de óxidos mixtos protege las especies de Ni de lixiviación durante la reacción.



6. CONCLUSIONES

- Es posible obtener nano partículas de Ni resistentes a la lixiviación después de 6 horas de reacción en medio acuoso, utilizando como precursores óxidos mixtos con estructura tipo perovskita sometidos a un proceso de reducción. El contenido de Ce no determina el tamaño de las partículas metálicas de Ni.
- Para los catalizadores de Ni reducidos obtenidos a partir de estructuras de fórmula molecular $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{0.18}\text{Ni}_{0.82}\text{O}_3$ (serie LaNi) y fórmula molecular $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{0.173}\text{Ni}_{0.82}\text{Rh}_{0.007}\text{O}_3$ (serie LaNiRh), la elevada dispersión del Ni no permite detectar a las partículas metálicas por TEM y DRX. Debido a la baja área superficial de los materiales se puede asumir la composición *bulk* equivalente a la composición superficial determinada por XPS. Los datos experimentales de la reacción de hidrogenación de xilosa se pueden ajustar a una cinética de pseudo primer orden, y correlacionar la formación de xilitol con el contenido metálico y la formación de xilulosa con la acidez de los catalizadores de Ni.
- Para los catalizadores de Ni reducidos obtenidos a partir de estructuras de fórmula molecular $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{0.162}\text{Ni}_{0.838}\text{O}_3$ (serie NdNi) la mayor reducibilidad del níquel permite determinar la fase de Ni^0 por DRX y correlacionar la mayor actividad hidrogenante con el menor tamaño de partícula de Ni.

- Lantano en el sitio A forma estructuras tipo perovskita para el catalizador sin Ce y el con menor grado de sustitución ($x_{\text{Ce}}=0.0$ LaNi y $x_{\text{Ce}}=0.1$ LaNi) y una disolución sólida de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ para contenidos mayores de Ce ($x_{\text{Ce}}=0.5$ LaNi y $x_{\text{Ce}}=0.7$ LaNi) calcinadas a 700°C . La mayor actividad catalítica de los catalizadores reducidos de Ni en la reacción de hidrogenación de xilosa corresponde a los precursores con menor contenido de Ce que aunque presentan menor cantidad de Ni metálico la actividad por sitio (TOF) es mayor.
- Neodimio en el sitio A no permite obtener la estructura tipo perovskita de fórmula NdNiO_3 sino que una mezcla de óxidos de Nd_2O_3 y NiO para el catalizador sin Ce y el con menor grado de sustitución ($x_{\text{Ce}}=0.0$ NdNi y $x_{\text{Ce}}=0.1$ NdNi) y una disolución sólida $2\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ para contenidos mayores de Ce ($x_{\text{Ce}}=0.5$ NdNi y $x_{\text{Ce}}=0.7$ NdNi) calcinadas a 700°C . En todos los precursores se encuentra NiO como fase segregada la que posterior a un proceso de reducción se transforma en Ni° . La menor actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de xilosa corresponden a los precursores con mayor contenido de Ce atribuido a la fuerte interacción del Ni con los óxidos de Nd y Ce sin lixiviación de Ni.

Efecto del contenido de Ce, naturaleza del sitio B (Ni, Al o Rh, Ga) y La en el sitio A

- Ni y Al en el sitio B forma estructuras tipo perovskita para el precursor sin Ce y bajo contenido de Ce ($x_{Ce}=0.0$ y $x_{Ce}=0.1$) y una disolución sólida de La_2O_3 - CeO_2 para contenidos mayores de Ce ($x_{Ce}=0.5$ y $x_{Ce}=0.7$) al calcinar a $700^{\circ}C$.
- Rh y Ga en el sitio B no forma estructuras cristalinas en el precursor sin Ce y con bajo contenido de Ce. Sólo el contenido de $x_{Ce}=0.5$ permite obtener una estructura tipo perovskita isoestructural con $LaGaO_3$ al calcinar a $600^{\circ}C$. La baja actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de xilosa se atribuye a que el Rh se encuentra inserto en el precursor oxidado sin posibilidad de reducirse.

Efecto del contenido de Ce, dopaje con Rh en el sitio B (Ni, Al, Rh) y La en el sitio A

- La en el sitio A con Ni, Al y Rh en el sitio B forma estructuras tipo perovskita para precursor sin Ce y el con menor grado de sustitución ($x_{Ce}=0.0$ y $x_{Ce}=0.1$) y una disolución sólida para contenidos mayores de Ce ($x_{Ce}=0.5$ y $x_{Ce}=0.7$). El efecto del dopaje con Rh es aumentar la selectividad hacia la formación del producto de interés, xilitol, mayor en los catalizadores con menor contenido de Ce.

7. REFERENCIAS

- [1] G. Centi, S. Perathoner, *Catalysis Today* 77 (2003) 287-297.
- [2] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, *Applied Catalysis a-General* 221 (2001) 3-13.
- [3] A. Taguchi, F. Schuth, *Microporous and Mesoporous Materials* 77 (2005) 1-45.
- [4] J.M. Thomas, R. Raja, *Annual Review of Materials Research*, 2005, pp. 315-350.
- [5] A. Choplin, F. Quignard, *Coordination Chemistry Reviews* 178–180, Part 2 (1998) 1679-1702.
- [6] V.R. Choudhary, S. Banerjee, B.S. Uphade, *Applied Catalysis A: General* 197 (2000) L183-L186.
- [7] Z. Zhong, K. Chen, Y. Ji, Q. Yan, *Applied Catalysis A: General* 156 (1997) 29-41.
- [8] M. Alifanti, M. Florea, V.I. Pârvulescu, *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 400-405.
- [9] J. Niu, J. Deng, W. Liu, L. Zhang, G. Wang, H. Dai, H. He, X. Zi, *Catalysis Today* 126 (2007) 420-429.
- [10] Y. Teraoka, K. Nakano, W. Shangguan, S. Kagawa, *Catalysis Today* 27 (1996) 107-113.
- [11] J.M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, *ChemSusChem* 2 (2009) 18-45.
- [12] E. Roduner, *Chemical Society Reviews* 35 (2006) 583-592.
- [13] G.J.K. Acres, *Materials & Design* 8 (1987) 258-262.
- [14] P. Kačer, L. Červený, *Applied Catalysis A: General* 229 (2002) 193-216.
- [15] H.S. Taylor, *The Journal of Physical Chemistry* 30 (1925) 145-171.
- [16] M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chemical Reviews* 101 (2001) 1981-2017.
- [17] G. Pecchi, C. Campos, O. Pena, *Catalysis Today* 172 (2011) 111-117.

- [18] C.A. Orge, J.J.M. Orfao, M.F.R. Pereira, A.M.D. de Farias, M.A. Fraga, *Chemical Engineering Journal* 200 (2012) 499-505.
- [19] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Journal of Catalysis* 230 (2005) 237-248.
- [20] F.J. Perez-Alonso, I. Melián-Cabrera, M. López Granados, F. Kapteijn, J.L.G. Fierro, *Journal of Catalysis* 239 (2006) 340-346.
- [21] R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbrini, C. Oliva, L. Forni, *Applied Catalysis B: Environmental* 28 (2000) 55-64.
- [22] J. Kirchnerova, M. Alifanti, B. Delmon, *Applied Catalysis A: General* 231 (2002) 65-80.
- [23] M. Alifanti, R. Auer, J. Kirchnerova, F. Thyron, P. Grange, B. Delmon, *Applied Catalysis B: Environmental* 41 (2003) 71-81.
- [24] A. Trovarelli, *Catalysis Reviews* 38 (1996) 439-520.
- [25] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, D. Klvana, *Applied Catalysis a-General* 262 (2004) 167-176.
- [26] E. Campagnoli, A. Tavares, L. Fabbrini, I. Rossetti, Y.A. Dubitsky, A. Zaopo, L. Forni, *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) 133-139.
- [27] L. Mikkelsen, I.G.K. Andersen, E.M. Skou, *Solid State Ionics* 152 (2002) 703-707.
- [28] G. Pecchi, P. Reyes, R. Zamora, L.E. Cadus, J.L.G. Fierro, *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 905-912.
- [29] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *Journal of the American Chemical Society* 116 (1994) 3801-3803.
- [30] T. Ishihara, Y. Tsuruta, T. Todaka, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Solid State Ionics* 152-153 (2002) 709-714.
- [31] M. Daturi, G. Busca, R.J. Willey, *Chemistry of Materials* 7 (1995) 2115-2126.
- [32] C. Batiot-Dupeyrat, G. Valderrama, A. Meneses, F. Martinez, J. Barrault, J.M. Tatibouët, *Applied Catalysis A: General* 248 (2003) 143-151.
- [33] G.S. Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, E. Florez, F. Mondragon, *Applied Catalysis a-General* 334 (2008) 251-258.

- [34] J. Li, A.E. Smith, K.S. Kwong, C. Powell, A.W. Sleight, M.A. Subramanian, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 1388-1393.
- [35] C.L. Li, Y.C. Lin, *Applied Catalysis B-Environmental* 107 (2011) 284-293.
- [36] H. Tanaka, M. Taniguchi, M. Uenishi, N. Kajita, I. Tan, Y. Nishihata, J. Mizuki, K. Narita, M. Kimura, K. Kaneko, *Angewandte Chemie-International Edition* 45 (2006) 5998-6002.
- [37] N.D. Charisiou, G. Siakavelas, K.N. Papageridis, A. Baklavaridis, L. Tzounis, D.G. Avraam, M.A. Goula, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 31 (2016) 164-183.
- [38] K. Jiang, D. Sheng, Z. Zhang, J. Fu, Z. Hou, X. Lu, *Catalysis Today* 274 (2016) 55-59.
- [39] R. Pereñiguez, V.M. Gonzalez-de la Cruz, A. Caballero, J.P. Holgado, *Applied Catalysis B: Environmental* 123-124 (2012) 324-332.
- [40] R. Shiozaki, A.G. Andersen, T. Hayakawa, S. Hamakawa, K. Suzuki, M. Shimizu, K. Takehira, in: S.T.O.A.M.G. R.K. Grasselli, J.E. Lyons (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1997, pp. 701-710.
- [41] J. Alvarez, G. Valderrama, E. Pietri, M.J. Pérez-Zurita, C.U. de Navarro, E.F. Sousa-Aguiar, M.R. Goldwasser, *Topics in Catalysis* 54 (2011) 170-178.
- [42] L. Bedel, A.C. Roger, C. Estournes, A. Kiennemann, *Catalysis Today* 85 (2003) 207-218.
- [43] C.A. Franchini, W. Aranzuez, A.M. Duarte de Farias, G. Pecchi, M.A. Fraga, *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 193-202.
- [44] S.M. de Lima, A.M. da Silva, L.O.O. da Costa, J.M. Assaf, L.V. Mattos, R. Sarkari, A. Venugopal, F.B. Noronha, *Applied Catalysis B: Environmental* 121-122 (2012) 1-9.
- [45] N. Escalona, W. Aranzuez, K. Leiva, N. Martinez, G. Pecchi, *Applied Catalysis a-General* 481 (2014) 1-10.
- [46] M.E. Rivas, J.L.G. Fierro, M.R. Goldwasser, E. Pietri, M.J. Pérez-Zurita, A. Griboval-Constant, G. Leclercq, *Applied Catalysis A: General* 344 (2008) 10-19.
- [47] J.-P. Mikkola, T. Salmi, R. Sjöholm, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 74 (1999) 655-662.

- [48] M. Yadav, D.K. Mishra, J.-S. Hwang, *Applied Catalysis A: General* 425–426 (2012) 110-116.
- [49] J. Wisniak, M. Hershkowitz, R. Leibowitz, S. Stein, *Product R&D* 13 (1974) 75-79.
- [50] J. Wisniak, M. Hershkowitz, S. Stein, *Product R&D* 13 (1974) 232-236.
- [51] J.-P. Mikkola, R. Sjöholm, T. Salmi, P. Mäki-Arvela, *Catalysis Today* 48 (1999) 73-81.
- [52] J. Lee, Y. Xu, G.W. Huber, *Applied Catalysis B: Environmental* 140–141 (2013) 98-107.
- [53] J. Sun, H. Liu, *Green Chemistry* 13 (2011) 135-142.
- [54] R.F. Perez, M.A. Fraga, *Green Chemistry* 16 (2014) 3942-3950.
- [55] L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, G.J. Exarhos, *Materials Letters* 10 (1990) 6-12.
- [56] F. Rouessac, A. Rouessac, *Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques*, second ed., *John Wiley and Sons Ltd*, 2007.
- [57] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces* sixth ed., John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [58] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
- [59] I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society* 38 (1916) 2221-2295.
- [60] P.W.V.L. Rutger A. van Santen, J. A. Moulijn (Ed.), *Catalysis: An Integrated Approach*, 2nd ed., Elsevier Scientific Publishing Company 2000.
- [61] L.E.A. Harold Philip Klug, *X-Ray Diffraction for polycrystalline and amorphous materials*, 2nd ed., John Wiley & Sons 1974.
- [62] M.A. Vannice, *Kinetics of catalytic reactions*, Springer, 2005.
- [63] C.B.a.T. Massalski, *Estructura de los metales*, 2da ed., McGraw Hill, 1957.
- [64] D. Liu, P. Yuan, H. Liu, J. Cai, D. Tan, H. He, J. Zhu, T. Chen, *Applied Clay Science* 80–81 (2013) 407-412.
- [65] A. Azzouz, D. Nistor, D. Miron, A.V. Ursu, T. Sajin, F. Monette, P. Niquette, R. Hausler, *Thermochimica Acta* 449 (2006) 27-34.

- [66] H. Provendier, C. Petit, C. Estournès, S. Libs, A. Kiennemann, *Applied Catalysis A: General* 180 (1999) 163-173.
- [67] J. Choisnet, N. Abadzhieva, P. Stefanov, D. Klissurski, J.M. Bassat, V. Rives, L. Minchev, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 90 (1994) 1987-1991.
- [68] S.M. Lima, J.M. Assaf, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 311 (2006) 94-104.
- [69] F. Liu, L. Zhao, H. Wang, X. Bai, Y. Liu, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 10454-10466.
- [70] H. Zhu, W. Wang, R. Ran, Z. Shao, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 3741-3749.
- [71] Y.-J. Su, K.-L. Pan, M.-B. Chang, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 4917-4925.
- [72] M. Lo Faro, V. Modafferi, P. Frontera, P. Antonucci, A.S. Aricò, *Fuel Processing Technology* 113 (2013) 28-33.
- [73] T. Maneerung, K. Hidajat, S. Kawi, *Catalysis Today* 171 (2011) 24-35.
- [74] N. Rezlescu, E. Rezlescu, P.D. Popa, C. Doroftei, M. Ignat, *Composites Part B: Engineering* 60 (2014) 515-522.
- [75] K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 54 (1982) 2201-2218.
- [76] V. Perrichon, L. Retailleau, P. Bazin, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Applied Catalysis A: General* 260 (2004) 1-8.
- [77] M.I. Zaki, M.A. Hasan, F.A. Al-Sagheer, L. Pasupulety, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 190 (2001) 261-274.
- [78] P. Osorio-Vargas, C.H. Campos, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, P. Reyes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 407 (2015) 169-181.
- [79] N. Hosseinpour, Y. Mortazavi, A.A. Khodadadi, *Applied Catalysis A: General* 487 (2014) 26-35.
- [80] J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, S.T. Oyama, *Applied Catalysis B: Environmental* 136-137 (2013) 140-149.
- [81] R. Dinamarca, C. Sepúlveda, E.J. Delgado, O. Peña, J.L.G. Fierro, G. Pecchi, *Journal of Catalysis* 338 (2016) 47-55.

- [82] B. Kucharczyk, W. Tylus, *Catalysis Today* 90 (2004) 121-126.
- [83] B. Kucharczyk, W. Tylus, *Applied Catalysis A: General* 335 (2008) 28-36.
- [84] E. Paparazzo, G.M. Ingo, N. Zacchetti, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 9 (1991) 1416-1420.
- [85] Y. Ohno, *Physical Review B* 48 (1993) 5515-5524.
- [86] P.S. Bagus, C.J. Nelin, Y. Al-Salik, E.S. Ilton, H. Idriss, *Surface Science* 643 (2016) 142-149.
- [87] J.C. Klein, D.M. Hercules, *Journal of Catalysis* 82 (1983) 424-441.
- [88] S.M.d. Lima, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, J.M. Assaf, in: M.S. Fábio Bellot Noronha, S.-A. Eduardo Falabella (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2007, pp. 481-486.
- [89] L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascón, in: H.P. D.D. Eley, B.W. Paul (Eds.), *Advances in Catalysis*, Academic Press, 1989, pp. 237-328.
- [90] G. Pecchi, C.M. Campos, M.G. Jiliberto, E.J. Delgado, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 371 (2009) 78-84.
- [91] A. Caballero, J.P. Holgado, V.M. Gonzalez-delaCruz, S.E. Habas, T. Herranz, M. Salmeron, *Chemical Communications* 46 (2010) 1097-1099.
- [92] N. Li, G.W. Huber, *Journal of Catalysis* 270 (2010) 48-59.
- [93] J. Sun, H. Liu, *Catalysis Today* 234 (2014) 75-82.
- [94] K. Wang, M.C. Hawley, T.D. Furney, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34 (1995) 3766-3770.
- [95] V. Choudhary, S. Caratzoulas, D.G. Vlachos, *Carbohydrate Research* 368 (2013) 89-95.
- [96] D.K. Mishra, A.A. Dabbawala, J.-S. Hwang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 376 (2013) 63-70.
- [97] A. Tathod, T. Kane, E.S. Sanil, P.L. Dhepe, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 388-389 (2014) 90-99.
- [98] C. Tang, B. Sun, J. Sun, X. Hong, Y. Deng, F. Gao, L. Dong, *Catalysis Today* (2016) <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.1005.1026>.
- [99] J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catalysis Today* 50 (1999) 285-298.

- [100] J.A. Villoria, M.C. Alvarez-Galvan, S.M. Al-Zahrani, P. Palmisano, S. Specchia, V. Specchia, J.L.G. Fierro, R.M. Navarro, *Applied Catalysis B: Environmental* 105 (2011) 276-288.
- [101] S. Shylesh, T. Radhika, K.S. Rani, S. Sugunan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 236 (2005) 253-259.
- [102] S.A. Jirátová Květa, Kaluza Luděk, Palcheva Radostina, Balabánová Jana, Tyuliev Georgi, *Chinese Journal of Catalysis* 37 (2016) 258-267.
- [103] R. Morales, C.H. Campos, J.L.G. Fierro, M.A. Fraga, G. Pecchi, *RSC Advances* 6 (2016) 67817-67826.
- [104] D.D. Sarma, C.N.R. Rao, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 20 (1980) 25-45.
- [105] M. Shi, N. Liu, Y. Xu, Y. Yuan, P. Majewski, F. Aldinger, *Journal of Alloys and Compounds* 425 (2006) 348-352.
- [106] C.H. Campos, P. Osorio-Vargas, N. Flores-González, J.L.G. Fierro, P. Reyes, *Catalysis Letters* 146 (2016) 433-441.
- [107] P. Osorio-Vargas, C.H. Campos, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, P. Reyes, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 407 (2015) 169-181.
- [108] Y. Okamoto, N. Ishida, T. Imanaka, S. Teranishi, *Journal of Catalysis* 58 (1979) 82-94.
- [109] R. Pereñíguez, V.M. González-DelaCruz, J.P. Holgado, A. Caballero, *Applied Catalysis B: Environmental* 93 (2010) 346-353.
- [110] G.S. Ross, R.A. Ross, *Journal of Catalysis* 2 (1963) 528-537.

ANEXO 1

Calculo de parámetros cinéticos

1. Determinación de la constante global de reacción (kg)

Asumiendo la ecuación de diseño para reactores que operan en régimen batch, se tiene que la cinética se ajusta a la ecuación:

$$v = -\frac{d[\text{xilosa}]}{dt} = k[\text{xilosa}] \cdot P_{H_2}$$

Donde al tener un exceso de hidrogeno, se dice que la reacción sólo dependerá de la concentración de xilosa. Al resolver la ecuación diferencial y ser linealizada se obtiene:

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{xilosa}]}{[\text{xilosa}]} &= k \cdot dt \\ -\int_0^t \frac{d[\text{xilosa}]}{[\text{xilosa}]} &= \int_0^t k \cdot dt \\ -\ln\left(\frac{[\text{xilosa}]_t}{[\text{xilosa}]_0}\right) &= k \cdot (t - t_0) \\ \ln\left(\frac{[\text{xilosa}]_0}{[\text{xilosa}]_t}\right) &= k \cdot t \end{aligned}$$

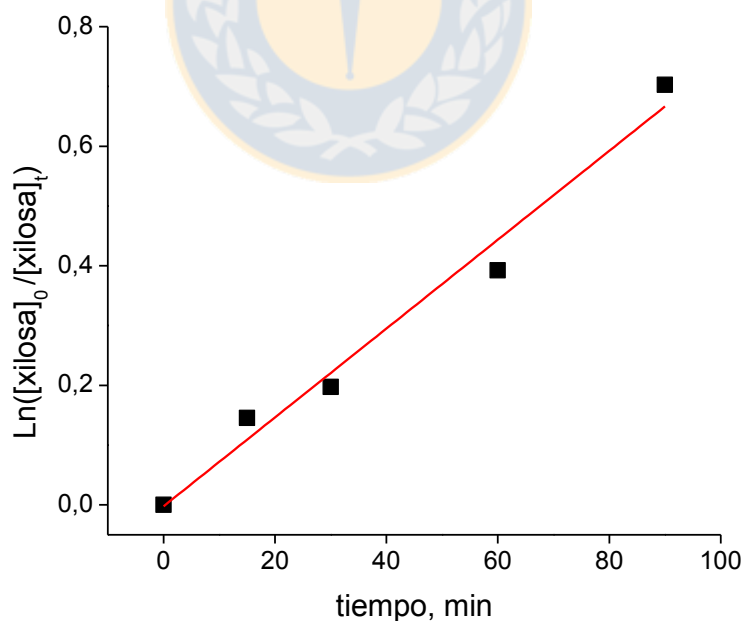
La ecuación obtenida, es luego graficada en función de los datos de concentración en función del tiempo colectadas en la medición de la actividad catalítica. La Figura 47 ejemplifica, para el catalizador $x_{Ce}=0.0$ LaNi, este proceso. Sobre los puntos

graficados se realizó un ajuste lineal por medio del software *Origin 8.0* obteniendo la siguiente ecuación de la recta:

$$\ln\left(\frac{[\text{xilosa}]_0}{[\text{xilosa}]_t}\right) = 0.0074 \cdot t - 0.0023$$

$$R^2 = 0.974$$

De esta forma se concluye que la pendiente de la recta corresponde al valor de la constante de velocidad de pseudo primer orden con respecto a la desaparición de reactante. El valor del R^2 muy cercano a la unidad corrobora que el ajuste de esta recta está de acuerdo al comportamiento de los datos obtenidos, y por lo tanto también confirma que asumir que la reacción es de pseudo primer orden es correcto.

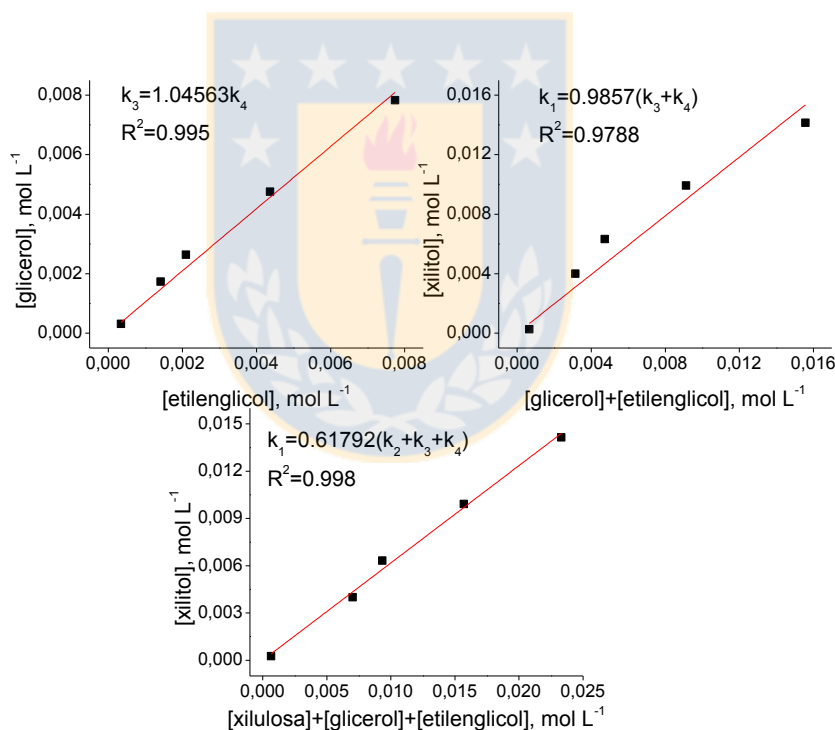


Elaboración propia

Figura 47: Ajuste lineal de pseudo primer orden para el catalizador $x_{Ce}=0.0$ LaNi.

2. Determinación de constantes específicas de pseudo primer orden

La relación de las concentraciones a un mismo tiempo para los diferentes productos está relacionada con la constante de velocidad de formación de cada etapa. Dado que en el esquema de reacción propuesto aparecen reacciones en paralelo y una reacción consecutiva, se asume que el consumo de xilosa, sustrato inicial de la reacción, dependerá sólo de las reacciones paralelas, por lo que es posible relacionar las constantes específicas con la constante global. Los gráficos correspondientes a estas relaciones se muestran en la Figura 48.



Elaboración propia

Figura 48: Relación de concentraciones de productos de catalizador $x_{Ce}=0.0$ LaNi.

La relación de concentraciones es equivalente a la relación entre constantes específicas de velocidad de pseudo primer orden. Los datos de concentración fueron

utilizados sólo hasta el punto de máxima cantidad de xilulosa, dado que esta presenta una reacción consecutiva, de esta forma, es posible determinar solo el efecto de las reacciones paralelas.

Con los datos obtenidos a partir de los gráficos, las suposiciones iniciales correspondientes al esquema de reacción propuesto, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned}k_3 &= 1.04563 \cdot k_4 \\k_1 &= 0.9857 \cdot (k_3 + k_4) \\k_1 &= 0.61792 \cdot (k_2 + k_3 + k_4) \\k_g &= k_1 + k_2 + k_3 + k_4\end{aligned}$$

Dado que k_g fue previamente calculado, el sistema de ecuaciones resulta en cuatro incógnitas y cuatro ecuaciones diferentes por lo que tiene solución real.

Para determinar la constante específica para la reacción consecutiva, el paso de xilulosa a alcohol furfurílico, se asume que en el punto de máxima concentración de xilulosa la velocidad de reacción de este es 0, dado que la pendiente de una recta tangente a la curva en el punto máximo presenta un valor de 0. A partir de esta suposición y de la ley de velocidad que involucra la concentración de un producto intermedio en reacciones consecutivas se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}t_{[xilulosa]_{\max}} &= \frac{\ln\left(\frac{k_5}{k_2}\right)}{k_5 - k_2} \\[xilulosa]_{\max} &= [xilosa]_i \left(\frac{k_2}{k_5}\right)^{\frac{k_5}{k_5 - k_2}}\end{aligned}$$

Desde estas ecuaciones es posible hacer una sustitución para obtener:

$$\ln\left(\frac{[xilulosa]_{\max}}{[xilosa]_i}\right) = -k_5 \cdot t_{[xilulosa]_{\max}}$$

Dado que tanto la concentración de xilulosa máxima y el tiempo a la que se obtiene así como la concentración inicial de xilosa son conocidos experimentalmente, el valor de la constante específica k_5 es fácilmente calculado.

