THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
École nationale supérieure d'ingénieurs (Poitiers)
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle)
Secteur de recherche : Chimie appliquée

Cotutelle : Universidad de Antioquia (Medellin)

Présentée par :
Leon Mauricio Velasquez Marquez

Valorización catalítica de glicerol para la producción de hidroxiacetona, hidrógeno y nano-estructuras de carbono

Directeur(s) de Thèse :
Catherine Batiot-Dupeyrat, Alexander Santamaria

Soutenue le 01 décembre 2014 devant le jury

Jury :

Président	**Luis Fernando Giraldo**	Profesor, Universidad de Antioquia, Medellin, Colombia
Rapporteur	**Franck Dumeignil**	Professeur, UCCS, Université de Lille
Rapporteur	**Fernando Martinez Ortega**	Profesor, Universidad de Santander, Bucaramanga, Colombia
Membre	**Catherine Batiot-Dupeyrat**	Professeur, IC2MP, Université de Poitiers
Membre	**Alexander Santamaria**	Doctor, Universidad de Antioquia, Medellin, Colombia

Pour citer cette thèse :
Leon Mauricio Velasquez Marquez. *Valorización catalítica de glicerol para la producción de hidroxiacetona, hidrógeno y nano-estructuras de carbono* [En ligne]. Thèse Chimie appliquée. Poitiers : Université de Poitiers, 2014. Disponible sur Internet <http://theses.univ-poitiers.fr>

Valorización catalítica de glicerol para la producción de hidroxiacetona, hidrógeno y nano-estructuras de carbono

León Mauricio Velásquez Márquez

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Posgrado en Ciencias Químicas

Ecole National Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers

Medellín 2014

Valorización catalítica de glicerol para la producción de hidroxiacetona, hidrógeno y nano-estructuras de carbono

León Mauricio Velásquez Márquez

Tesis para optar al título de doctor en Ciencias Químicas

(Co-tutela: Colombia – Francia)

Directores de Tesis

Ph.D.
Alexander Santamaría Palacio

Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Ph.D.
Catherine Batiot-Dupeyrat

Laboratoire IC2mp, UMR CNRS 7285
Ecole National Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers

Medellín 2014

THESE

pour l'obtention du Grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'INGENIEURS DE POITIERS

Ecole Doctorale : Sciences pour l'environnement Gay Lussac

Secteur de Recherche : Chimie Appliquée

Présentée par :

León Mauricio VELASQUEZ MARQUEZ

****

Valorisation catalytique du glycérol pour la production d'hydroxyacétone et d'hydrogène-nanostructures de carbone

****

Cotutelle entre l'Université d'Antioquia à Medellin (Colombie) et l'Université de Poitiers

Directeurs de Thèse : Alexander Santamaria (Antioquia), Catherine Batiot-Dupeyrat (Poitiers)

****

Soutenance prévue le 1er décembre 2014

devant la Commission d'Examen

****

JURY

Luis GIRALDO MORALES, Professeur, Université d'Antioquia, Colombie	Président
Franck DUMEIGNIL, Professeur, Université de Lille, France Fernando MARTINEZ ORTEGA, Professeur, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombie	Rapporteurs
Alexander SANTAMARIA, Université d'Antioquia, Colombie Catherine BATIOT-DUPEYRAT, Professeure, Poitiers, France	Examinateurs

Valorización catalítica de glicerol para la producción de hidroxiacetona, hidrógeno y nano-estructuras de carbono

León Mauricio Velásquez Márquez

“Prohibida la reproducción sin la autorización expresa del autor”

Universidad de Antioquia

Medellín

2014

… a la memoria de mi padre y un pequeño homenaje en vida para mi madre por los valores inculcados

… à la mémoire de mon père et un petit hommage en vie à ma mère par les valeurs inculquées

Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos por el apoyo recibido durante el desarrollo de este trabajo doctoral a:

- Mis directores de tesis: Doctor Alexander Santamaría Palacio y la Doctora Catherine Batiot-Dupeyrat por brindarme la oportunidad y el honor de trabajar a su lado, por sus consejos y sugerencias en lo académico y en lo personal durante el día a día del desarrollo de la tesis.

- A las instituciones que me brindaron la financiación:

  - Al proyecto CODI No 171443 de la Universidad de Antioquia (Colombia)
  - Al programa PICS (Programa internacional de cooperación científica) del CNRS en Francia
  - A la Universidad de Antioquia y la Universidad de Poitiers
  - A los grupos de investigación Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente (QUIREMA) y Laboratoire IC2mp, UMR CNRS 7285

- A nuestros equipos de investigación:

  - En la Universidad de Antioquia: a Oswaldo Pérez, Dr. Jaime Gallego, Dra. Diana Hernández, Dr. Juan F Espinal, Dr. J.J. Fernández y Dra. Astrid Sánchez que contribuyeron con sus conocimientos en el complemento del trabajo de investigación. A los demás profesores y estudiantes.
  - En la Universidad de Poitiers: a los técnicos en el pôle de mesures physiques (en especial a mi amigo Stephan Pronier), profesores, post-doctorantes y estudiantes.

- A mis amigos:

  - En Colombia: Víctor Sepúlveda, Juan Tapias, Gina Hincapíe, Jazmin, Yuli, Julianita, Angélica, Juan Gonzales, Lucas, Jhonatan, Frank, Nancy, Silva, Jaime, Pedro, Carlos, Natalia, Jennifer…
  - En Francia: A mi parcero Anthony Rodriguez, Clément Lomonaco, Guillaume, Florent, Alina, Fei, Nacim, Pamela, Alice, Kevin, Benoit, Thomas,Tatiana, Justine y los amigos vietnamitas.

- A mi familia y a mi bonita (Isabel Gómez) por todo el apoyo, paciencia y compañía
- A la vida por esta oportunidad de vivir tan inolvidables experiencias!!! MUCHAS GRACIAS!!

Resumen

La dependencia de los combustibles fósiles como principal fuente de energía ha llevado a la generación de un número de problemas relacionados con la contaminación ambiental y otros asociados a la demanda energética en el mundo. Por lo tanto, le generación de biocombustibles como hidrógeno, bioetanol y biodiesel a partir de fuentes renovables como posibles sustitutos de los combustibles fósiles ha incrementado su importancia en los últimos años.

Particularmente, la producción mundial de biodiesel a través de la transesterificación de aceites vegetales ha incrementado exponencialmente impulsados por políticas gubernamentales e incentivos de la empresa privada. Sin embargo, la síntesis del biodiesel tiene un inconveniente asociado a la producción de un 10 % másico de glicerol en el proceso y debido a esto, la problemática se centra en las grandes cantidades de glicerol que está siendo producido y almacenado. Por lo tanto, debido a esta problemática surge la motivación de este trabajo que tiene como principal objetivo la transformación del glicerol a través de procesos catalíticos para formar productos de mayor valor industrial y de esta forma dar un valor agregado al proceso global de producción de biodiesel convirtiéndolo realmente en un proceso sostenible.

En general, este trabajo sobre la valorización del glicerol estuvo enfocado en la formación de tres productos de alto valor industrial. El primero corresponde a la hidroxiacetona (acetol), el cual se utiliza principalmente en la industria de alimentos, farmacéutica, y como precursor del 1,2-propanodiol usado como monómero en la industria de polímeros. Por lo tanto, en la primera parte del trabajo se estudió la producción de hidroxiacetona como producto de la reacción de deshidratación del glicerol puro en fase gaseosa. Posteriormente se realizó un estudio sobre la síntesis de nano-estructuras carbonosas como segundo producto de interés por sus amplias aplicaciones en el campo de la nano-tecnología. La síntesis de estos materiales se llevó a cabo mediante una reacción de descomposición termo-catalítica de una mezcla glicerol-etanol como una renovable fuente de carbono. Finalmente, se estudió la producción de hidrógeno (como biocombustible) mediante la reacción de reformado con vapor de agua, de la mezcla glicerol-etanol.

Para todas las reacciones se parte de precursores catalíticos tipo perovskitas, materiales que han mostrado ser bastante activos en una gran variedad de reacciones., como reformado y descomposición de hidrocarburos, entre otras. Estos materiales han sido ampliamente estudiados debido a sus propiedades fisicoquímicas donde se destacan algunas como la estabilidad térmica, sustitución isomorfa de los cationes que los conforman y la formación de vacantes de oxígeno en su estructura, características que los hace materiales muy versátiles para ser usados como catalizadores o precursores catalíticos. Estas estructuras han sido evaluadas en nuestros grupos de investigación en reacciones de reformado de metano y descomposición termo-catalítica de etanol. Sin embargo, otra propiedad importante que caracteriza estos materiales es su naturaleza básica, la cual no ha sido muy investigada y poco se conoce acerca del efecto de la basicidad de las perovskitas junto con la fase metálica presente en la estructura sobre reacciones de deshidratación y/o deshidrogenación de polialcoholes como el glicerol. Por lo tanto, en esta primera parte del trabajo planteamos como hipótesis que la presencia de Ni o Cu (especies activas en reacciones de deshidratación de polialcoholes) junto con los sitios básicos presentes en la perovskita, la convierte en un catalizador apropiado para la producción de hidroxiacetona a partir de glicerol.

Por otra parte, hasta nuestro conocimiento muy poco se ha reportado sobre el efecto de la sustitución parcial de Ni con Fe en la perovskita $LaNiO_3$ como estructura de referencia, sobre reacciones de reformado y reacciones de descomposición termo-catalítica de alcoholes para la formación de hidrógeno y nano-estructuras de carbono respectivamente. Por lo tanto, en esta segunda parte del trabajo se realizó un estudio metódico sobre el efecto de la presencia de hierro en la estructura $LaNiO_3$ en la actividad y estabilidad de los catalizadores obtenidos para la producción de hidrógeno y nano-estructuras de carbono a partir de una mezcla glicerol-etanol.

Estos materiales tipo perovskita fueron sintetizados por el método de auto-combustión y caracterizados antes y después de reacción por técnicas analíticas como XRD, TPR, SEM, TEM, XPS, ICP-OES, EDX, TGA (por sus siglas en inglés) y sortometría de N_2. En general, las perovskitas sintetizadas mostraron una buena cristalinidad y buena incorporación de los diferentes cationes

metálicos en la estructura cristalina indicando que el método de auto-combustión es un método apropiado para llevar a cabo la síntesis de perovskitas sustituidas.

En la reacción de deshidratación de glicerol para formar hidroxiacetona se evaluaron las estructuras tipo perovskitas $LaNiO_3$ y La_2CuO_4. Las actividades catalíticas fueron evaluadas en función del estado de oxidación del metal (Ni o Cu) con el fin de determinar la fase activa del catalizador. También se hizo una comparación con el óxido de lantano como soporte catalítico para evaluar la influencia de las propiedades básicas de estos materiales en la actividad catalítica.

Durante la evaluación de la perovskita $LaNiO_3$, la temperatura a la cual se obtuvo mayor actividad fue 400 °C donde se alcanzaron conversiones del 75% de glicerol pero con una baja selectividad a hidroxiacetona (26%) debido a la formación de productos de descomposición como metanol, etilenglicol y la formación de oligómeros disminuyendo así, el balance total de carbono medido en la reacción. También se encontró que el estado de oxidación del níquel en el catalizador (Ni^{3+} o Ni^0) no influyó en la actividad catalítica y según los resultados de caracterización, la actividad estuvo determinada por la cantidad de sitios básicos presentes en los catalizadores más no en la fortaleza de estos. Dentro de este contexto, el catalizador que mostró mayor conversión (97 %) fue el óxido de lantano el cual mostró una mayor cantidad de sitios básicos aunque la selectividad a hidroxiacetona fue similar. Sin embargo, con la hipótesis que el níquel podría estar influyendo en la descomposición de la hidroxiacetona formada inducida por el rompimiento de enlaces C-C para formar productos de menor peso molecular, se sustituyó completamente el Ni por Cu en la perovskita, ya que se ha reportado que la actividad del cobre está centrada en el rompimiento de enlaces C-O-H de polialcoholes y no rompe la cadena carbonosa. La estructura tipo perovskita que se obtuvo en la sustitución completa del Ni por Cu tuvo una composición La_2CuO_4 debido a la coordinación cuadrado planar que presenta el cobre en estos materiales cristalinos por lo que es conocida como una perovskita laminar del tipo K_2NiF_4 con una fase cristalina Ruddlesden-Popper. En este caso, la temperatura a la cual se obtuvo mayor actividad fue 260 °C y 280 °C donde se alcanzó una conversión casi completa del glicerol (98 %) y una selectividad mayor (77 %). Según los

resultados de caracterización del catalizador, esta actividad catalítica se asocia a la presencia del cobre, donde se sugiere que la alta selectividad a hidroxiacetona se debe a un efecto cooperativo entre la basicidad del material y la presencia de Cu^{2+} y Cu^{1+} como especies activas del cobre en la reacción.

Por otra parte, en la reacción de descomposición termo-catalítica de la mezcla glicerol-etanol (1-2 molar) se evaluó inicialmente la perovskita $LaNiO_3$ en el cual se obtuvieron diferentes tipos de nanotubos de carbono de múltiple pared según la temperatura de síntesis, es decir a 700 °C se obtuvieron nanotubos de carbono bien estructurados y con diámetros externos promedio de 18 nm, mientras que a temperaturas de 800 °C y 900 °C se obtuvieron nanotubos de carbono tipo bambú con diámetros externos mayores (30 nm y 53 nm respectivamente). Uno de los objetivos de este trabajo fue evaluar el efecto del glicerol en la mezcla con respecto a la naturaleza de los materiales, donde se encontró que los nanotubos de carbono sintetizados a partir de la mezcla mostraron un grado de grafitización mayor que los nanotubos sintetizados a partir de etanol puro a las mismas condiciones. Otra característica observada en los nanotubos obtenidos a partir de la mezcla comparada con aquellos obtenidos con etanol puro fue la disminución de los diámetros externos de los nanotubos, fenómeno que fue relacionado con el alto contenido de oxígeno presente en la mezcla donde a diferencia del etanol puro se obtiene una relación O/C mayor y este puede promover reacciones de gasificación de las capas externas de los nanotubos haciendo que los materiales tengan menores diámetros pero a la vez que sean más resistentes a la oxidación lo cual fue comprobado en los análisis de TGA, donde se observó que la temperatura máxima de oxidación de los nanotubos obtenidos a partir de la mezcla fue alrededor de 100 °C mayor que la temperatura de oxidación obtenida para los nanotubos sintetizados a partir de etanol puro.

Posteriormente, se realizó una sustitución isomorfa de la perovskita $LaNiO_3$ donde se buscó reemplazar parcialmente el Ni por Fe con porcentajes atómicos de 25% y 50% para obtener estructuras perovskitas con composiciones $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ y $LaNi_{0.75}Fe_{0.25}O_3$ respectivamente. Estas sustituciones se realizaron con el objetivo de evaluar el efecto del Fe en la naturaleza de las estructuras carbonosas formadas.

En las reacciones de descomposición termo-catalítica de la mezcla glicerol-etanol usando estas estas perovskitas como precursores catalíticos, los rendimientos en la deposición de carbono fueron menores que los obtenidos con la perovskita $LaNiO_3$ después de 30 minutos de reacción. Sin embargo, los análisis morfológicos de las estructuras mostraron la formación de una estructura carbonosa similar a una cadena, donde se observó que cada eslabón estaba conformado por capas de grafeno apiladas muy similar a la estructura del grafito. También se observó que la unión de estos eslabones se da a través de un entrecruzamiento de las capas de grafeno y la morfología de la cadena seguía la forma de las nano-partículas la cual no fue del todo uniforme debido al estado semi-líquido que presenta la partícula a la temperatura de síntesis (800 °C) y a su tamaño nanométrico.

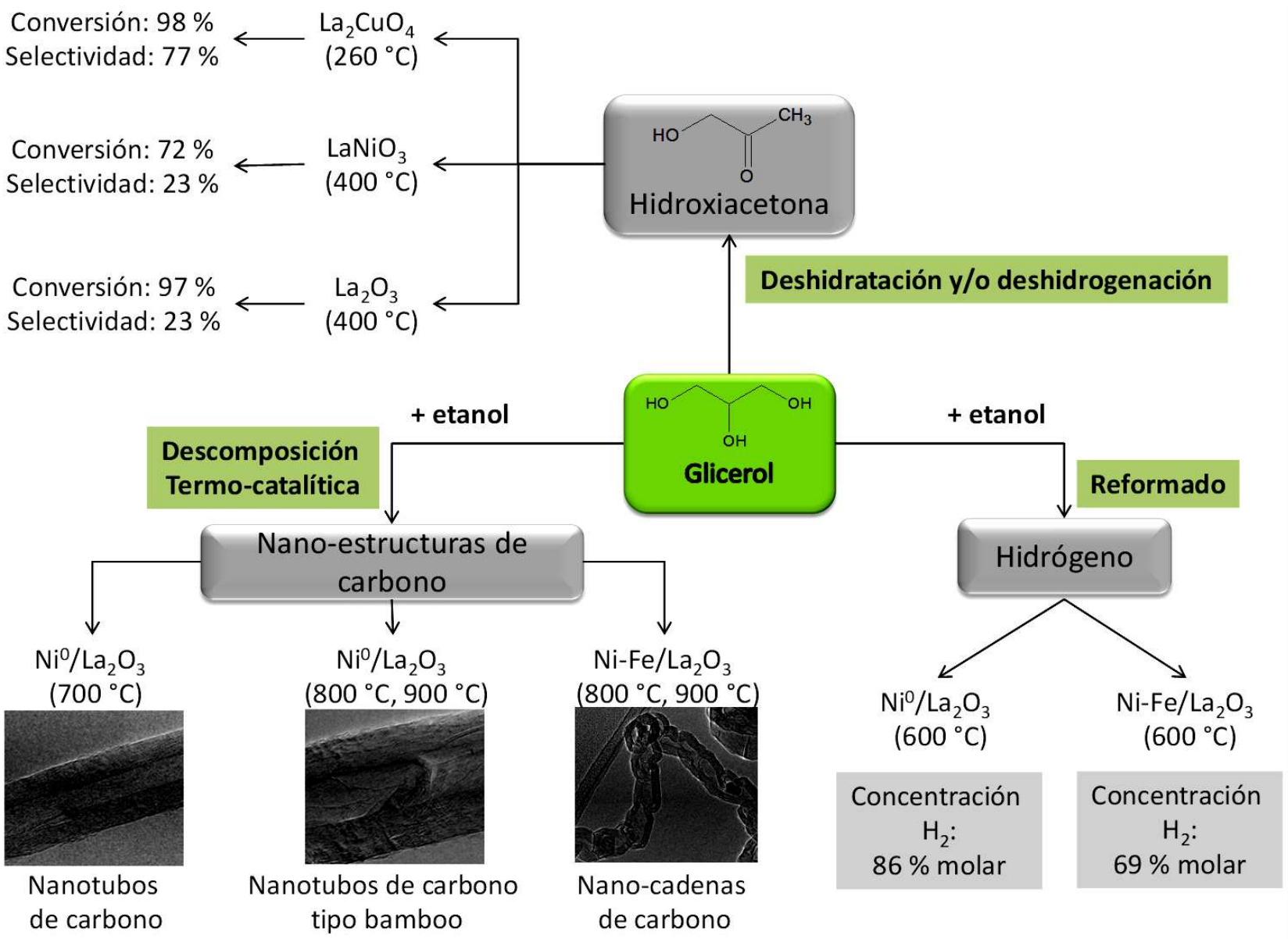
Según los resultados de caracterización de la perovskita reducida y después de reacción, la fase metálica activa que llevó a la formación de las "3D nano-cadenas de carbono" consiste de una aleación Ni-Fe cuya fase cristalina fue identificada como Taenita. Por lo tanto, a partir de la reducción de las perovskitas se da la formación de nano-partículas de la aleación Ni-Fe soportadas en La_2O_3. Se encontró que es posible obtener diferentes tamaños de partícula metálica según la temperatura de reducción de la perovskita, es decir, la reducción de las perovskitas a 600 °C llevó a un tamaño de partícula metálica de 12 nm aproximadamente, mientras que una reducción de la perovskita a 900 °C llevo a un tamaño de partícula de 23 nm. Esto influyó claramente en los diámetros externos de los nano-eslabones de la cadena donde se obtuvieron valores promedio de 35 nm para la reducción a 600 °C y 62 nm para la reducción a 900 °C. Esto sugiere que es posible tener un control en el tamaño de las estructuras carbonosas, parámetro que puede ser importante según la aplicación que se dé a estos materiales.

Finalmente, en la reacción de reformado se utilizó una solución acuosa de la mezcla glicerol-etanol manteniendo la misma relación molar 1:2 de glicerol-etanol que se trabajó en las reacciones de descomposición, solo que en solución acuosa la relación O/C = 3.5. Esta proporción fue seleccionada con el fin de favorecer la producción de hidrógeno como producto de interés. Las reacciones fueron desarrolladas a 600 °C durante 4 horas donde se evaluaron las

perovskitas $LaNiO_3$ y $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ con el fin de comparar la actividad catalítica entre la aleación Ni-Fe y Ni puro en la reacción de reformado.

Los resultados obtenidos con ambos catalizadores mostraron conversiones completas de la mezcla. Sin embargo, las nano-partículas de Ni mostraron ser más activas en la producción de hidrógeno, donde se obtuvo una concentración molar de 86 % comparado con la aleación Ni-Fe para la cual se obtuvo una concentración de hidrógeno de 69 %. Sin embargo, aunque la actividad del níquel fue mayor en la producción de hidrógeno, también mostró un mayor porcentaje de deposición de carbón (34 %) comparado con la aleación (14 %), lo que sugiere que la aleación, aunque tiene una menor actividad catalítica muestra ser un catalizador más estable en cuanto a la formación de coque en la superficie. Esta tendencia, está de acuerdo con lo observado en las reacciones de descomposición termo-catalítica de la mezcla, donde los rendimientos de deposición de carbón con las partículas de níquel fueron mayores que el obtenido con la aleación Ni-Fe.

En este trabajo se realizó una evaluación sistemática de diferentes catalizadores basados en estructuras tipo perovskitas para la valorización de glicerol enfocada a la producción de hidroxiacetona, hidrógeno y nano-estructuras de carbono como productos de valor agregado. Los diferentes catalizadores mostraron ser activos y estables en la formación de los diferentes productos y las modificaciones parcial o total de la fase metálica en la estructura de referencia ($LaNiO_3$) mostró un incremento en la selectividad a hidroxiacetona (Cu) y la síntesis de una nueva nano-estructura carbonosa en forma de cadena (aleación Ni-Fe).


Conversión: 98 %
Selectividad: 77 %
La_2CuO_4
(260 °C)
Conversión: 72 %
Selectividad: 23 %
$LaNiO_3$
(400 °C)
Conversión: 97 %
Selectividad: 23 %
La_2O_3
(400 °C)
HO
CH_3
O
Hidroxiacetona
Deshidratación y/o deshidrogenación
HO
OH
OH
Glicerol
+ etanol
Descomposición
Termo-catalítica
+ etanol
Reformado
Nano-estructuras de carbono
Hidrógeno
Ni^0/La_2O_3
(700 °C)
Ni^0/La_2O_3
(800 °C, 900 °C)
Ni-Fe/La_2O_3
(800 °C, 900 °C)
Ni^0/La_2O_3
(600 °C)
Ni-Fe/La_2O_3
(600 °C)
Concentración
H_2:
86 % molar
Concentración
H_2:
69 % molar
Nanotubos
de carbono
Nanotubos de carbono
tipo bamboo
Nano-cadenas
de carbono

Valorisation catalytique du glycérol pour la production d'hydroxyacétone et d'hydrogène-nanostructures de carbone

Résumé

La dépendance aux carburants fossiles comme source principale d'énergie a généré un certain nombre de problèmes liés à la pollution de l'environnement et à la demande mondiale d'énergie. Par conséquent, la production de biocarburants comme l'hydrogène, le bioéthanol et le biodiesel comme possibles substituts des carburants fossiles a gagné en importance au cours des dernières années.

En particulier, la production mondiale de biodiesel par trans-estérification d'huiles végétales a augmenté de manière exponentielle entraînée par des politiques gouvernementales et incitées par des entreprises privées. Cependant, la synthèse de biodiesel présente un inconvénient associé à la production de 10 % en masse de glycérol au cours de la réaction et en conséquence, la problématique s'est concentré sur les énormes quantités de glycérol qui sont produites et stockées. Compte tenu de ces problèmes, la motivation de ce travail a comme objectif principal la transformation de glycérol par des procédés catalytiques pour former des produits de plus grande valeur industrielle et de cette façon, donner une valeur ajoutée au processus global de production de biodiesel et en faire une procédure vraiment soutenable.

En général, ce travail sur la valorisation de glycérol a été concentré sur trois produits de haute valeur industrielle. La première correspond à l'hydroxyacetone (acétol) qui est principalement utilisé dans l'industrie alimentaire, des produits pharmaceutiques et en tant que précurseur du 1,2-propanediol utilisé comme monomère dans l'industrie de polymères. Donc, dans la

première partie de la thèse a été étudiée la production d'hydroxyacetone comme un produit de la réaction de déshydratation de glycérol en phase gazeuse.

Ensuite, une étude sur la synthèse de nanostructures de carbone comme un deuxième produit d'intérêt pour leurs larges applications dans le domaine des nanotechnologies a été effectuée. La synthèse de ces matériaux a été réalisée par une réaction de décomposition thermo-catalytique d'un mélange glycérol-éthanol comme une source carbonée renouvelable.

Finalement, une étude sur la production d'hydrogène (comme biocarburant) a été réalisée par la réaction de reformage du mélange glycérol-éthanol.

Pour toutes les réactions, les précurseurs catalytiques utilisés correspondent à des systèmes cristallins type-pérovskites, matériaux qui ont montré être très actifs dans une grande variété de réactions comme le reformage, la décomposition d'hydrocarbures, oxydation, entre autres.

Ces matériaux ont été beaucoup étudiés en raison de leurs propriétés physico-chimiques qui mettent en évidence la stabilité thermique, la substitution isomorphe des cations et la formation de lacunes d'oxygène dans sa structure cristallin, caractéristiques qui font des pérovskites des matériaux très polyvalents pour une utilisation comme catalyseurs ou précurseurs catalytiques.

Dans nos équipes de recherche les pérovskites ont été évaluées par des réactions de reformage de méthane et décomposition thermo-catalytique d'éthanol. Cependant, une autre propriété qui caractérise ces matériaux est leur nature basique, pour laquelle on en sait peu sur les effets de la basicité de pérovskites ensemble avec les propriétés catalytiques de la phase métallique sur les réactions de déshydratation et déshydrogénation de polyalcools comme le glycérol. Par conséquent, dans cette première partie de la thèse on a proposé l'hypothèse que la présence de Ni et Cu (espèces actives en réactions de déshydratation et déshydrogénation de polyalcools) ensemble avec les sites basiques dans la structure cristalline font de la perovskite un catalyseur approprié pour la production de hydroxyacetone à partir de glycérol.

D'un autre côté, à notre connaissance, très peu a été rapporté sur l'effet de la substitution partielle de Ni par Fe dans la structure perovskite $LaNiO_3$ (structure de référence) sur les

réactions de reformage et réactions de décomposition thermo-catalytiques d'alcools pour la production d'hydrogène et nanostructures de carbone. Donc, dans cette deuxième partie de la thèse on a fait une étude méthodique sur l'effet de la présence de Fe dans la structure $LaNiO_3$ en fonction de l'activité et la stabilité des catalyseurs obtenus pour la production d'hydrogène et nanostructures de carbone à partir d'un mélange glycérol-éthanol.

Les pérovskites ont été préparé par la méthode d'auto-combustion et caractérisées avant et après réaction par des techniques d'analyse comme XRD, TPR, SEM, TEM, XPS, ICP-OES, EDX ,TGA (par leurs sigles en Anglais) et adsorption de N_2. En général, les pérovskites présentent une bonne cristallinité et une bonne incorporation des différents cations dans la structure du cristal, ce qui indique que le procédé d'auto-combustion est approprié pour la synthèse de pérovskites substituées.

Dans la réaction de déshydratation de glycérol pour la formation d'hydroxyacetone les pérovskites $LaNiO_3$ et La_2CuO_4 ont été évaluées. Les activités catalytiques ont été étudié en fonction de l'état d'oxydation du métal (Ni ou Cu) afin de déterminer la phase active du catalyseur. Les résultats ont été aussi comparés avec l'oxyde de lanthane (comme support catalytique) afin d'évaluer l'influence des propriétés basiques de ces matériaux dans l'activité catalytique.

Pendant l'évaluation de la pérovskite $LaNiO_3$, 400 °C est la température à laquelle a été obtenue la meilleure activité avec une conversion de 75% de glycérol mais avec une faible sélectivité pour l'hydroxyacetone (26%) en raison de la formation de produits de décomposition tels que l'éthylène glycol, le méthanol, entre autres et la formation d'oligomères réduit ainsi la balance totale de carboné mesurée dans la réaction. Nous avons également constaté que l'état d'oxydation du Ni dans le catalyseur (Ni^{3+}, Ni^{2+} ou Ni^0) n'a pas influencé l'activité des catalyseurs et selon leurs résultats de caractérisation, l'activité a été déterminée par la quantité de sites basiques sur la surface du catalyseur, mais pas par la force de ceux-ci. Dans ce contexte, le catalyseur qui a montré la plus haute conversion (97%) était le La_2O_3 qui a eu une plus grande quantité de sites basiques, mais la sélectivité à l'hydroxyacetone était similaire. Cependant, en supposant que le Ni peut influencer la décomposition de

l'hydroxyacetone induite par des liaisons C-C pour former des produits plus petits, on a complètement remplacé le Ni par Cu dans la pérovskite, parce que comme il a été rapporté, l'activité du Cu est centrée dans la rupture de liaisons C-O-H de polyalcools sans aucune rupture de la chaîne carbonée. Donc, la structure type pérovskite obtenue avec le Cu a eu une composition La_2CuO_4 en raison à la coordination plané carrée que présente le Cu dans ce matériaux, pour cette raison cette perovskite est connue comme une structure cristalline type-K_2NiF_4 avec une phase Ruddlesden-Popper.

Dans ce cas, les températures qui ont montré la plus haute activité sont 260 °C et 280 °C avec une conversion de glycérol de 98% et une sélectivité à hydroxyacetone de 77%. Donc, selon les résultats des caractérisations du catalyseur, cette activité est associée à la présence de Cu, ce qui suggère que la haute sélectivité à l'hydroxyacetone est dûe à un effet de coopération entre la basicité du matériel et la présence de Cu^{2+} y Cu^{1+} comme espèces actives du cuivre dans la réaction.

D'un autre côté, dans la réaction de décomposition thermo-catalytique du mélange glycérol-éthanol (1-2 molaire), au début on a évalué la pérovskite $LaNiO_3$, où différents types de nanotubes de carbone multi-paroi sont obtenus selon la température de synthèse, c'est-à-dire que à 700 °C sont produits des nanotubes de carbone bien structuré avec un diamètre extérieur moyen de 18 nm, alors que à 800 °C et 900 °C sont obtenus des nanotubes de carbone type-bambou avec un diamètre extérieur moyen de 30 nm et 53 nm respectivement.

Un objectif de ce travail a été d'évaluer l'effet du glycérol dans le mélange, en fonction de la nature des matériaux carbonés, où il a été constaté que les nanotubes de carbone synthétisés à partir du mélange ont un grade de graphitisation plus haute que les nanotubes synthétisés à partir d'éthanol pur, dans les mêmes conditions de réaction. Une autre caractéristique observés de ces nanotubes, par rapport aux nanotubes obtenus d'éthanol pur, est une diminution dans le diamètre extérieur des nanotubes. Ce phénomène a été associé avec la haute proportion d'oxygène présente dans le mélange, où à différence de l'éthanol pur, la relation O/C est plus grande pour le mélange et cet oxygène peut favoriser des réactions d'oxydation des parois extérieures des nanotubes. Par conséquent, les nanotubes ont des diamètres extérieurs plus

petits mais à la fois les nanotubes sont plus résistants à l'oxydation, ce qui a été constaté pour les analyses de TGA, où la température d'oxydation maximale des nanotubes synthétisés à partir du mélange glycérol-éthanol a été 100 °C plus haute que la température d'oxydation pour les nanotubes obtenus à partir de l'éthanol pur.

Ensuite, on a fait une substitution isomorphe du Ni par Fe dans la structure perovskite $LaNiO_3$ avec des pourcentages atomiques de Fe= 25% et 50% pour avoir de structures pérovskites $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ y $LaNi_{0.75}Fe_{0.25}O_3$. Dans cette section du travail, les substitutions ont été faites avec l'objectif d'évaluer l'effet du Fe dans la perovskite sur la nature de nanostructures de carbone.

Dans les réactions de décomposition thermo-catalytique du mélange glycérol-éthanol à partir de ces pérovskites comme précurseurs catalytiques, les rendements de déposition du carbone ont été plus faibles par rapport au rendement obtenu avec le précurseur $LaNiO_3$ après 30 min de réaction.

Cependant, les analyses morphologiques de matériaux carbonés synthétisés sur les catalyseurs composés de Ni et Fe, ont montré avoir une structure carbonée similaire à une chaîne, où chaque maillon est formé par parois de graphème comme la structure du graphite. Il a également été observé que la liaison des maillons s'est fait par l'intersection de parois de graphème et la morphologie des maillons a suivi la forme des nanoparticules métalliques qui ne sont pas uniformes en raison de l'état semi-liquide que présente la nanoparticule à la température de synthèse (800 °C) et à leurs tailles nanométriques.

Selon les résultats de caractérisation du catalyseur après réduction et après réaction, la phase métallique active pour la synthèse de ces matériaux qu'on appelle "3D nano-chaînes de carbone" correspond d'un alliage Ni-Fe avec une phase cristalline identifiée comme Taenite. Donc, la réduction des pérovskites $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ et $LaNi_{0.75}Fe_{0.25}O_3$ conduit à la formation de nanoparticules de l'alliage Ni-Fe supportés sur La_2O_3.

Nous avons trouvé qu'il est possible d'obtenir différentes tailles de particules métalliques en fonction de la température de réduction de la pérovskite, ce qui veut dire que la réduction des

pérovskites à 600 °C conduit à une taille de particule de l'ordre de 12 nm, alors que la réduction de la perovskite à 900 °C conduit à une taille de particule de l'ordre de 23 nm. Cette tendance a influencé nettement les diamètres des maillons de la chaîne, où pour la réduction à 600 °C une valeur moyenne du diamètre de 35 nm a été calculée, alors que pour la réduction à 900 °C une valeur moyenne de 62 nm a été calculée, ce qui suggère qu'il est possible d'avoir un contrôle de la taille des structures carbonées, paramètre qui peut être très important selon l'application.

D'autre part, pour la production d'hydrogène à partir du reformage du mélange glycérol-éthanol avec vapeur d'eau, on a utilisé une proportion glycérol-éthanol-eau (2-4-39, molaire), où la relation glycérol-éthanol c'est aussi 2-1 et la relation total O/C = 3.5. Cette proportion a été sélectionné en raison de maximiser la production d'hydrogène. Les réactions ont été réalisées à 600 °C pendant 4h, où on a évalué les pérovskites $LaNiO_3$ et $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$.

Les résultats obtenus avec les deux catalyseurs ont montré une conversion complète de glycérol et de l'éthanol. Cependant, le catalyseur de Ni a montré être plus actif pour la production d'hydrogène avec une concentration molaire de 86% par rapport à l'alliage Ni-Fe avec une concentration d'hydrogène de 69%. Toutefois, la déposition de coque sur le catalyseur de Ni a été supérieure aussi (34% massique) par rapport à l'alliage Ni-Fe (14%) ce qui suggère que l'alliage, peut être un catalyseur plus résistant à la désactivation par déposition de coque et à la fois c'est un catalyseur actif pour la production d'hydrogène, même si leur activité est un peu plus faible par rapport le catalyseur de Ni.

Finalement, dans ce travail on a réalisé une évaluation systématique des différents catalyseurs à base de structures type-pérovskites pour la valorisation de glycérol orientée à la production d'hydroxyacetone, de l'hydrogène et des nanostructures de carbone comme produits de haute valeur ajoutée. En général, les catalyseurs ont montré être actifs et stables dans la production de différents produits d'intérêts et la modification partielle ou totale de la phase métallique dans la pérovskite $LaNiO_3$ a montré une sélectivité à hydroxyacetone plus haute (Cu) et la synthèse d'une nouvelle structure carbonée en forme de chaîne (alliage Ni-Fe).

Contenido

Capítulo I **1**

Introducción **1**

I.1. Panorama energético mundial; nuevas alternativas y limitaciones 2

I.2. Biodiesel como vector energético alternativo a los combustibles fósiles 3

I.3. Problemática del glicerol 5

I.4. Generalidades en la valorización del glicerol 6

I.4.1. Valorización del glicerol a Hidroxiacetona: Reacción de deshidratación y/o deshidrogenación 12

I.4.2. Valorización del glicerol a hidrógeno: reacciones de reformado 13

1.4.3. Valorización del glicerol a nano-estructuras de carbono: reacción de descomposición 16

I.5. Aspectos relevantes 18

I.6. Referencias 20

Capítulo II **23**

Objetivos **23**

II.1. Objetivo general 24

II.2. Objetivos específicos 24

Capítulo III **25**

Metodología experimental **25**

III.1. Materiales y reactivos 26

III.2. Síntesis de catalizadores y/o precursores catalíticos (estructuras tipo Perovskitas) 27

III.3. Ensayos catalíticos 29

III.3.1. Reacción de deshidratación de glicerol (producción de hidroxiacetona (acetol)) 29

III.3.2. Reacción de descomposición termo-catalítica de la mezcla etanol-glicerol (producción de nano-estructuras de carbono) 31

III.3.3. Reacción de reformado de la mezcla etanol-glicerol con agua (producción de hidrógeno) 33

III.4. Descripción de las técnicas analíticas usadas en la caracterización físico-química de catalizadores y la cuantificación de los productos de reacción 33

III.4.1. Caracterización físico-química de catalizadores y/o precursores catalíticos 34

III.4.2. Caracterización físico-química de los productos de reacción 38

III.5. Referencias 43

Capítulo IV **44**

Producción de hidroxiacetona (acetol) a través de la deshidratación catalítica del glicerol **44**

IV.1. Evaluación catalítica de la perovskita $LaNiO_3$ en la reacción de deshidratación de glicerol 45

IV.1.1. Caracterización fisicoquímica de la perovskita $LaNiO_3$ como catalizador en la reacción de deshidratación del glicerol 45

IV.1.2. Evaluación de la actividad catalítica de la perovskita $LaNiO_3$ en la reacción de deshidratación de glicerol 50

IV.1.3. Evaluación de la estabilidad de los catalizadores 55

IV.1.4. Caracterización de los catalizadores después de reacción 57

IV.2. Evaluación catalítica de la perovskita La_2CuO_4 en la reacción de deshidratación de glicerol 60

IV.2.1. Caracterización de la perovskita La_2CuO_4 61

IV.2.2. Actividad catalítica de La_2CuO_4 en la reacción de deshidratación de glicerol 65

IV.2.3. Caracterización del catalizador después de reducción y después de reacción 68

IV.2.4. Evaluación del estado de oxidación del cobre en la actividad catalítica 73

IV.2.5. Evaluación de la estabilidad de catalítica de La_2CuO_4 76

IV.3. Discusión sobre las rutas de formación de hidroxiacetona 77

IV.4. Modelación molecular del mecanismo de deshidratación y deshidrogenación de glicerol para la formación de hidroxiacetona (un análisis termodinámico) 83

IV.4.1. Metodología computacional 84

IV.4.2. Resultados computacionales 85

IV.5. Conclusiones 89

IV.6. Referencias 90

Capítulo V **92**

Producción de nano-estructuras de carbono a partir de una mezcla glicerol-etanol **92**

V.1. Evaluación de la perovskita $LaNiO_3$ como precursor catalítico en la reacción de descomposición termo-catalítica de la mezcla glicerol-etanol 93

V.1.1. Rendimientos en la deposición de carbón sobre el catalizador 94

V.1.2. Análisis morfológico de los materiales carbonosos. 95

V.1.3. Análisis termogravimétrico de los nanotubos de carbono 102

V.1.4. Análisis de la naturaleza de los nanotubos de carbono por espectroscopía Raman 104

V.1.5. Análisis de los nanotubos de carbono por difracción de rayos X 109

V.2. Evaluación de la sustitución isomorfa de Ni por Fe en la perovskita $LaNiO_3$ como precursor catalítico en la reacción de descomposición termo-catalítica de la mezcla glicerol-etanol 111

V.2.1. Caracterización de las perovskitas $LaFe_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ y $LaFe_{0.25}Ni_{0.75}O_3$ 112

V.2.2. Rendimientos y caracterización de las nano-estructuras 116

V.2.3. Discusión sobre el mecanismo de crecimiento de las 3D nano-cadenas de carbono 124

V.3. Conclusiones 130

V.4. Referencias 131

Capítulo VI 134

Producción de hidrógeno a partir de una mezcla glicerol-etanol 134

VI.1. Evaluación de la actividad catalítica de las perovskitas $LaNiO_3$ y $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ como precursores catalíticos en la reacción de reformado de la mezcla glicerol-etanol 136

VI.2. Conclusiones 142

VI.2. Referencias 142

Capítulo VII 144

Conclusiones generales 144

a) Síntesis y caracterización de las perovskitas como catalizadores y precursores catalíticos 145

b) Producción de hidroxiacetona a partir de glicerol 146

c) Síntesis de nano-estructuras de carbono a partir de la descomposición termo-catalítica de la mezcla glicerol-etanol. 147

d) Producción de hidrógeno en la reacción de reformado de la mezcla glicerol-etanol. 148

Anexos 150

Anexo 1. Discusión sobre las estructuras perovskitas utilizadas 151

A.1.1. Estructuras perovskitas convencionales ($LaNiO_3$) y laminares (La_2CuO_4) 151

Anexo 2. Modelos de cálculo (conversiones, selectividades, factores de respuesta) 156

Anexo 3. Rutas de reacción propuestas para los diferentes productos identificados en las reacciones de deshidratación con la perovskita $LaNiO_3$ a 400 °C. 158

Anexo 4. Gráficos de la coordenada intrínseca de reacción (IRC) (resultados computacionales) 161

A.4.1. Perfiles de IRC obtenidos en los cálculos de la ruta de deshidratación directa de glicerol para formar hidroxiacetona. 162

A.4.2. Ruta de deshidrogenación del glicerol con formación de gliceraldehído como intermediario 163

Anexo 5. Resultados de la fase gaseosa en las reacciones de descomposición termo-catalítica de la mezcla glicerol-etanol. 165

Anexo 6. Micrografías TEM y HR-TEM de las diferentes nano-estructuras obtenidas. 166

Referencias 172

Lista de figuras

Figura I-1	Esquema general de la producción de biodiesel a partir de triglicéridos	3
Figura I-2	Valores estadísticos sobre la producción mundial y local de biodiesel	4
Figura I-3	Valores estadísticos sobre la producción mundial y local de biodiesel	8
Figura I-4	Rutas de reacción en la deshidratación del glicerol	10
Figura III-1	Imágenes del proceso de síntesis de las perovskitas	28
Figura III-2	Esquema del montaje de la reacción de deshidratación de glicerol para la formación de hidroxiacetona	30
Figura III-3	Esquema del montaje para la síntesis de nano-estructuras grafíticas a partir de la descomposición catalítica de las mezclas etanol-glicerol	32
Figura IV-1	Perfil de TPR de la perovskita $LaNiO_3$	47
Figura IV-2	Difractogramas del óxido de lantano y la perovskita $LaNiO_3$ reducida y no reducida	48
Figura IV-3	Perfiles de TPD-CO2 del La_2O_3, $LaNiO_3$ y Ni°/La_2O_3	49
Figura IV-4	Influencia de la temperatura de reacción en la conversión de glicerol	51
Figura IV-5	Estabilidad catalítica del $LaNiO_3$ y La_2O_3 a 400 °C y 200 mg de catalizador	56
Figura IV-6	Perfiles de TGA del $LaNiO_3$, Ni°/La_2O_3 y La_2O_3 a 400 °C después de 2.5 h de reacción	58
Figura IV-7	Patrones de difracción de $LaNiO_3$, Ni°/La_2O_3 y La_2O_3 antes y después de 2.5 h de reacción	59
Figura IV-8	Perfil de TPR-H_2 de la perovskita La_2CuO_4	62
Figura IV-9	Patrones de difracción de la perovskita La_2CuO_4 obtenidos mediante la reducción in-situ del material en atmósfera de hidrógeno	64
Figura IV-10	Influencia del tiempo de contacto sobre el rendimiento de los productos	67
Figura IV-11	Patrones de difracción de La_2CuO_4 después de reacción a 260 °C y 350 °C y después de reducción a 330 °C	69
Figura IV-12	Espectros de XPS de la perovskita La_2CuO_4 antes y después de reacción	71
Figura IV-13	Perfiles de TGA-MS de los catalizadores después de reacción a 260 °C y 350 °C	72
Figura IV-14	Estabilidad de la perovskita La_2CuO_4 durante 20 h de reacción a 260 °C, 1g catalizador	77
Figura IV-15	Esquema de reacción para la formación de hidroxiacetona a partir de glicerol	79
Figura IV-16	Comparación de la actividad catalítica entre La_2CuO_4 y La_2O_3 a iso-conversión	80
Figura IV-17	Esquema general de las rutas de formación de los diferentes productos identificados	81
Figura IV-18	Mecanismo de formación de hidroxiacetona a partir de glicerol	86

Figura IV-19	Superficie de energía potencial del mecanismo de reacción para la formación de hidroxiacetona a partir de glicerol	87
Figura V-1	Micrografías SEM de (a) sistema catalítico, (b, c) materiales carbonosos obtenidos de la descomposición de la mezcla glicerol-etanol (1-2 molar) a diferentes temperaturas	96
Figura V-2	Micrografías TEM de los materiales carbonosos obtenidos en la descomposición de la mezcla glicerol-etanol (1-2 molar) a diferentes temperaturas	98
Figura V-3	Micrografías de alta resolución (HR-TEM) de los materiales carbonosos obtenidos en la descomposición de la mezcla glicerol-etanol (1-2 molar) a diferentes temperaturas	99
Figura V-4	Histogramas de la distribución de los diámetros internos, externos y número de paredes determinados por TEM y HR-TEM de los nanotubos de carbono generados a las diferentes temperaturas de síntesis	101
Figura V-5	Termogramas obtenidos para los nanotubos de carbono obtenidos a diferentes temperaturas de síntesis	103
Figura V-6	Espectro Raman típico de los nanotubos de carbono obtenidos en la descomposición termo catalítica de la mezcla etanol-glicerol (2-1 molar) a 700 °C	104
Figura V-7	Espectros Raman de primer orden obtenidos a diferentes longitudes de onda para los nanotubos de carbono sintetizados a las diferentes temperaturas	107
Figura V-8	Relaciones I_D/I_G y $I_{D'}/I_G$ calculadas para ambas longitudes de onda de los espectros Raman obtenidos de los nanotubos de carbono sintetizados a diferentes temperaturas	108
Figura V-9	Perfiles de difracción de rayos X de los nanotubos de carbono sintetizados a diferentes temperaturas	110
Figura V-10	Difractogramas obtenidos durante la reducción in-situ en atmósfera de hidrógeno de las perovskitas sintetizadas por auto-combustión	112
Figura V-11	Diagrama de fases del sistema bimetálico Ni-Fe	114
Figura V-12	Perfiles de TPR-H_2 de las perovskitas $LaFeO_3$, $LaNiO_3$ y $LaFe_{0.5}Ni_{0.5}O_3$	115
Figura V-13	Micrografías TEM de las nano-estructuras carbonosas obtenidas a partir de la descomposición de la mezcla glicerol-etanol usando las aleaciones Ni-Fe como catalizador	119
Figura V-14	Micrografías HR-TEM de las nano-estructuras carbonosas obtenidas a partir de la descomposición de la mezcla glicerol-etanol usando las aleaciones Ni-Fe como catalizador	121
Figura V-15	Distribución de diámetros externos de los nano-eslabones de carbono obtenidos por HR-TEM para las estructuras carbonosas obtenidas a partir de la perovskita $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ como precursor catalítico reducida a diferentes temperaturas	122
Figura V-16	Espectros Raman de los materiales carbonosos obtenidos de los diferentes precursores catalíticos en la descomposición de la mezcla glicerol-etanol	123
Figura V-17	Espectro EDX representativo de una partícula metálica y distribución de la composición de las partículas metálicas después de la deposición de carbón	125
Figura V-18	Difractogramas de la perovskita $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ obtenidos después de una reducción in-situ a 800 °C y después de reacción a 800 °C	126
Figura V-19	Esquema del mecanismo propuesto para el crecimiento de las nano-cadenas de carbono	129
Figura VI-1	Concentración promedio gases en la reacción de reformado de la mezcla	137

glicerol-etanol a 600 °C

Figura VI-2 Difractogramas de los catalizadores evaluados en la reacción de reformado de la mezcla glicerol-etanol después de 4h de reacción 139

Figura VI-3 Porcentajes másicos de material carbonoso depositado en la reacción de reformado de la mezcla glicerol-etanol 141

Figura A1.1 Estructura perovskita ABO_3 150

Figura A1.2 Esquema estructural de las perovskitas laminares con fases cristalina Ruddlesden-Popper 152

Figura A1.3 Serie de estructuras cristalinas conocidas como fases Ruddlesden-Popper 153

Figura A1.4 Estructuras T (izquierda) y T'(derecha) de la perovskita laminar La_2CuO_4 154

Figura A1.5 Estructura cristalina de la perovskita no estequiométrica $La_2CuO_{3.5}$ 155

Figura A3.1 Rutas propuestas para la formación de etilenglicol y metanol a partir de glicerol 158

Figura A3.2 Rutas propuestas para la formación de acroleína, 1,3-propanodiol y alil alcohol a partir de glicerol 159

Figura A3.3 Rutas propuestas para la formación de glicidol a partir de glicerol 159

Figura A3.4 Rutas propuestas para la formación de propionaldehído, acetaldehído y acetona a partir de glicerol 160

Figura A3.5 Rutas propuestas para la formación de poli-gliceroles a partir de glicerol 161

Figura A5.1 Concentración de productos en fase gaseosa durante la descomposición termo-catalítica de la mezcla glicerol-etanol usando la perovskita $LaNiO_3$ 165

Lista de Tablas

Tabla III-1	Lista de reactivos sólidos usados en la síntesis de los catalizadores	26
Tabla III-2	Lista de reactivos líquidos usados en las reacciones	27
Tabla III-3	Lista de gases utilizados en las reacciones y la cuantificación de productos gaseosos	27
Tabla IV-1	Análisis elemental por ICP-OES de la perovskita $LaNiO_3$	46
Tabla IV-2	Resultados de área superficial y TPD-CO_2	48
Tabla IV-3	Composición superficial de la perovskita reducida y sin reducir obtenidos por XPS	50
Tabla IV-4	Actividad catalítica de los catalizadores basados en La-Ni en la reacción de deshidratación de glicerol en fase gaseosa a 400 °C y 500 °C durante 2.5 h	54
Tabla IV-5	Análisis elemental por ICP-OES de la perovskita La_2CuO_4	62
Tabla IV-6	Composición superficial de la perovskita La_2CuO_4	65
Tabla IV-7	Influencia de la temperatura de reacción en la actividad catalítica de La_2CuO_4	66
Tabla IV-8	Influencia del estado de oxidación en la actividad catalítica a 280 °C	74
Tabla IV-9	Reacciones complementarias usando La_2CuO_4 como catalizador	82
Tabla V-1	Rendimientos y áreas superficiales de los materiales carbonosos depositados a diferentes temperaturas de reacción durante 4 h	94
Tabla V-2	Parámetros de ajuste de curva obtenidos a partir de los espectros Raman de los nanotubos sintetizados a diferentes temperaturas	105
Tabla V-3	Cálculo de la longitud de correlación en el plano (La) de los nanotubos de carbono usando información obtenida a partir de los espectros Raman	109
Tabla V-4	Cálculo de la longitud de correlación en el plano (La) de los nanotubos de carbono y Lc para las partículas metálicas usando información obtenida a partir de rayos X	111
Tabla V-5	Áreas superficiales, tamaños de cristal del óxido y resultados de ICP-OES de los precursores catalíticos sintetizados por auto-combustión	116
Tabla V-6	Rendimientos de carbono, tamaños de partícula metálica y áreas superficiales de los materiales sintetizados durante la descomposición de la mezcla glicerol-etanol (2-1 molar) a 800 °C durante 30 min de reacción	117
Tabla V-7	Relaciones I_D/I_G y dominio cristalino de partícula carbonosa calculados a partir de los espectros Raman de los diferentes materiales carbonosos	124

Capítulo I

Introducción

I.1. Panorama energético mundial; nuevas alternativas y limitaciones

El desarrollo económico e industrial a nivel mundial tiene asociado un incremento en la demanda energética global, y esto ligado al hecho de que aún nuestra principal fuente de energía son los combustibles fósiles, ha llevado a una crisis energética y también a un alto grado de contaminación del medio ambiente debido a las emisiones de material particulado y gases contaminantes como COx, NOx y SOx, las cuales han mostrado tener serias consecuencias en la salud de las personas y un efecto marcado en el calentamiento global [1-5]. Adicional a esto, es bien conocido que las reservas de petróleo y carbón son limitadas y el inevitable incremento en los precios de los combustibles fósiles y demás productos originados a partir de estos, seguramente traerá muchos problemas en el futuro[6, 7].

Debido a esto, muchos países industrializados así como empresas del sector privado han desarrollado fuertes políticas que buscan incentivar la investigación sobre procesos alternativos que lleven a la disminución de la dependencia de los combustibles fósiles, el desarrollo de nuevos vectores energéticos y la síntesis de una gran variedad de productos químicos basados en procesos sostenibles, amigables con el medio ambiente y generados a partir de fuentes renovables [8, 9].

Dentro de este contexto, diferentes vectores han surgido como fuentes energéticas alternativas al carbón y al petróleo, donde las más representativas son el hidrógeno, gas de síntesis, biogás [10, 11], bioetanol [12, 13] y biodiesel. Estos combustibles obtenidos a partir de diferentes métodos de síntesis contribuyen a suplir parte de la demanda energética al ser utilizados para la generación de energía eléctrica y transporte [14-16]. Sin embargo, los subproductos o residuos generados de durante su síntesis presentan actualmente un problema relacionado con el manejo y tratamiento de los mismos. A continuación se discute sobre la problemática del glicerol generado en grandes cantidades como subproducto en la síntesis del biodiesel y que constituye la motivación principal de esta investigación.

I.2. Biodiesel como vector energético alternativo a los combustibles fósiles

Los vectores energéticos corresponden a sustancias que son obtenidas mediante un proceso de síntesis y tienen la característica de almacenar energía, la cual puede ser liberada posteriormente de manera controlada. Basados en esta definición, el biodiesel surge como un vector energético alternativo generado a partir de fuentes renovables, el cual es considerado un sustituto del diésel convencional obtenido a partir de fuentes no renovables.

El biodiesel se genera mediante una reacción de trans-esterificación entre un triglicérido (obtenido a partir de aceites vegetales o grasas animales) y metanol, usando catalizadores de naturaleza básica para generar 3 moléculas de metil-éster (conocido como biodiesel, donde R corresponde a una cadena entre 15-21 átomos de carbono) y una molécula de glicerol tal como se describe en la **Figura I-1** [17].

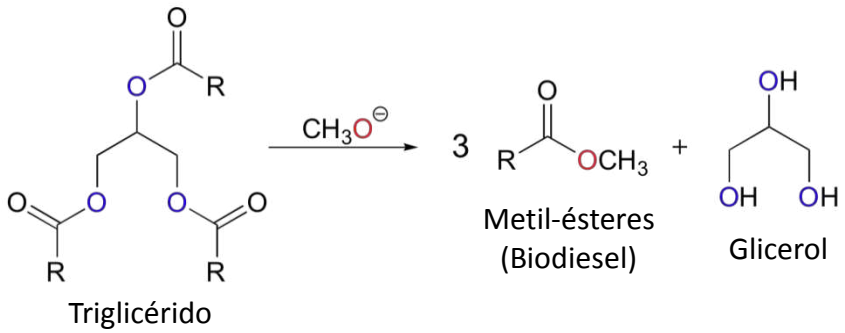


Figura I-1. Esquema general de la producción de biodiesel a partir de triglicéridos.

La etapa determinante de esta reacción está relacionada con la formación del ión metoxi, por lo que es requerido catalizadores con propiedades básicas, donde los más utilizados hasta el momento han sido catalizadores homogéneos como NaOH y KOH.

La **Figura I-2** muestran algunos datos estadísticos sobre la producción de biodiesel a nivel mundial [18] y regional [19]. En ambos casos, la tendencia indica que la producción de biodiesel viene incrementando de manera exponencial con los años. A nivel local, la incursión en el mercado del biodiesel comenzó alrededor del año 2008 donde surgió como política gubernamental la producción de aceite de palma para la producción de biodiesel, año en que fue implementada la primera planta de producción a nivel industrial [19].

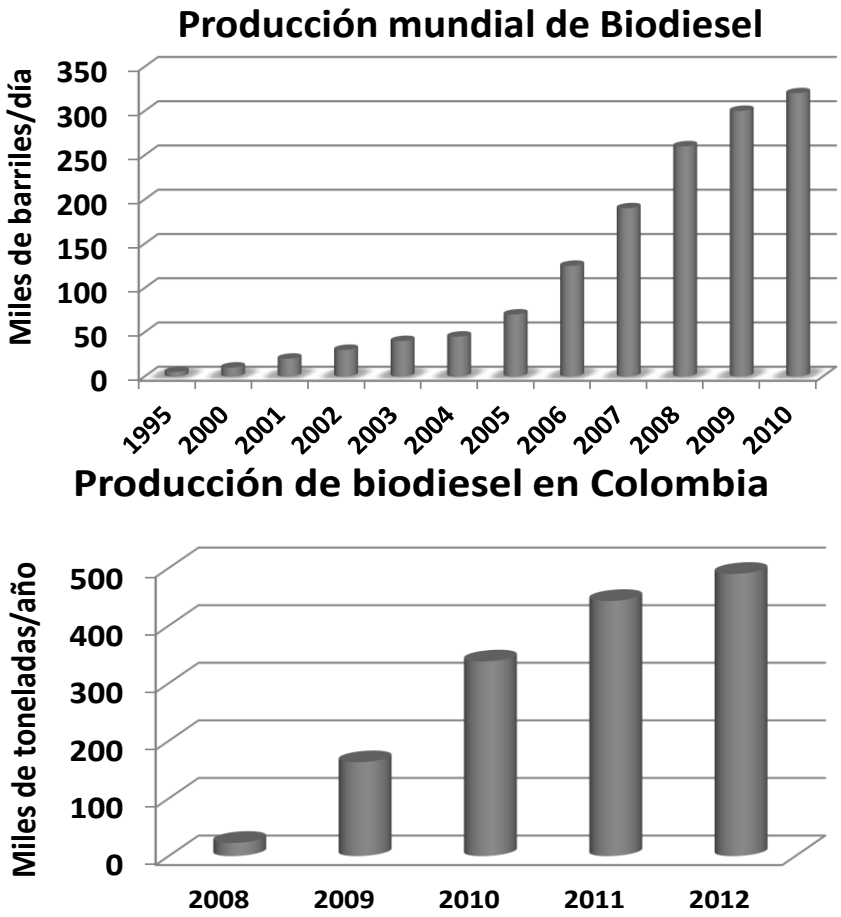


Figura I-2. Valores estadísticos sobre la producción mundial y local de biodiesel (tomado de las referencias [18] y [19]).

Similar a Colombia, muchas políticas gubernamentales de muchos países promueven cada vez más la producción de biodiesel convirtiéndolo en un mercado creciente, el cual según las proyecciones se estima que siga incrementando a través de los años. Sin embargo, la producción de biodiesel presenta algunos inconvenientes económicos y sociales relacionados principalmente con su competencia con el mercado alimentario, ya que la mayoría de aceites utilizados para la producción de biodiesel son comestibles como es el caso de aceite de soya usado ampliamente en los Estados Unidos y Argentina, aceite de palma utilizado en países tropicales como Colombia, Malasia y Nigeria y el aceite de colza (canola) utilizado en la comunidad Europea [20]. Adicional a esto, el proceso de síntesis de biodiesel presenta el inconveniente relacionado con el manejo de subproductos de la reacción principalmente el glicerol. Problemática que se planteada y discute a continuación.

I.3. Problemática del glicerol

La creciente producción de biodiesel tiene asociado una gran producción de glicerol como principal subproducto (ver **Figura I-1**). Según el balance másico de esta reacción, el glicerol es generado en un 10 % aproximadamente, es decir que por cada 10 toneladas de biodiesel se genera una tonelada de glicerol y aunque éste tiene una gran variedad de aplicaciones industriales, la cantidad que se está generando supera enormemente su demanda. Como un problema adicional, el glicerol generado en la síntesis del biodiesel está mezclado con agua, sales, metanol y catalizador, por lo que debe ser sometido a un proceso de purificación antes de ser usado industrialmente, lo que implica un costo adicional que se vería reflejado en el precio del biodiesel en el mercado [17, 21].

Existen diferentes procesos para la purificación del glicerol entre los cuales se encuentra la destilación, filtración, tratamiento químico, adsorción (usando carbón activado), intercambio iónico (usando resinas), extracción, decantación y cristalización en las cuales se hace uso de las propiedades fisicoquímicas del glicerol para hacer la separación. Sin embargo, el proceso más utilizado involucra varias de estas técnicas en conjunto. El primer proceso consiste en una destilación para separar el alcohol y el agua, posteriormente se realiza un proceso de intercambio iónico y adsorción con carbón activado para separar las sales presentes [17]. No obstante, el proceso de destilación del glicerol requiere de altas temperaturas para vaporizarlo, haciando que el proceso sea considerablemente costoso.

Por lo tanto, los inconvenientes económicos asociados con el proceso de purificación ha llevado a los grandes productores de biodiesel a considerar al glicerol como un producto de desecho y la gran cantidad de glicerol que está siendo almacenado se ha convertido no solo en una problemática industrial si no en una seria problemática ambiental [22]. Incluso aún se cuestiona si la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales es realmente un proceso rentable debido al alto costo de las materias primas (aceites vegetales) y el costo de producción del biodiesel, el cual tiene incluido el manejo y almacenamiento del glicerol. Debido a esto, surge la necesidad de encontrar procesos alternativos para transformar el glicerol hacia otros productos

químicos con un mayor valor agregado y de esta manera hacer que la producción de biodiesel sea un proceso realmente sostenible.

I.4. Generalidades en la valorización del glicerol

El glicerol es uno de los polialcoholes más pequeños y constituye el 1% del total de la biomasa. Es un compuesto estable a condiciones ambientales lo que facilita su manipulación, transporte y almacenamiento. Además, tiene la gran ventaja de no ser un compuesto tóxico y debido a su estructura y composición química lo convierte en una materia prima muy versátil para ser transformada en una gran variedad de productos químicos con alto valor industrial, incluyendo productos que actualmente son generados a partir de fuentes no renovables como el petróleo y el carbón.

En principio se pensó que se podría usar el glicerol crudo (sin ningún tratamiento) como vector energético o como aditivo de combustible ya que su composición elemental promedio (52.77 % de carbono y 36.15 % de oxígeno) es favorable. Sin embargo, la combustión del glicerol aún no es considerada como una solución energética a nivel industrial debido a su bajo poder calorífico (16 MJ/Kg aproximadamente) el cual no hace posible mantener una llama estable en un quemador convencional, además es influenciado por la cantidad de agua presente en su composición. Adicional a esto, el glicerol posee una alta temperatura de ignición (360 °C) comparado con la gasolina (280 °C), puede producir acroleína como producto de combustión que es un compuesto altamente tóxico, su viscosidad es bastante elevada lo que desfavorece su proceso de atomización antes de la combustión, y finalmente su contenido de sales puede generar problemas de corrosión durante el proceso de combustión. Por estas razones, su uso directo como vector energético está actualmente restringido [22, 23].

En general, muchas investigaciones se han enfocado en la valorización del glicerol para generar compuestos gaseosos como hidrógeno y gas de síntesis mediante reacciones de reformado usando diferentes catalizadores heterogéneos. Mientras que otras están direccionadas a la

formación de productos condensados mediante diferentes procesos químicos como oxidación, deshidratación, carboxilación, polimerización, hidrogenólisis, pirólisis, entre otros. Todos estos procesos son llevados a cabo mediante el uso de catalizadores. Este hecho, unido al bajo precio del glicerol crudo (glicerina que tiene entre un 70-80 % de glicerol) en el mercado puede llevar a la apertura de nuevos mercados en un futuro cercano, enmarcados en la producción de ésteres, éteres, polímeros, propanodioles, alcoholes, ácidos carboxílicos, biocombustibles, entre otros [24, 25]. La **Figura I-3** presenta un esquema general con algunos de los productos que pueden ser obtenidos mediante la transformación catalítica del glicerol.

En este esquema la producción de hidrógeno a partir de la reacción de reformado de glicerol se ha constituído en una de las alternativas más importantes en la valorización del glicerol crudo debido al potencial que éste presenta para la generación de este biocombustible. Adicional a esto, la reacción de reformado de hidrocarburos es un proceso bien conocido y a nivel industrial es una tecnología que hoy en día está bien desarrollada, lo que constituye una ventaja para producir hidrógeno a partir de esta materia prima renovable [26, 27]. Sin embargo, en el esquema también se observa que la producción de hidrógeno a partir de glicerol tiene asociado la formación de carbono lo que sugiere que tal vez es posible sintetizar materiales carbonosos usando glicerol. No obstante, hasta el momento muy poco se ha reportado acerca de la síntesis de nano-estructuras carbonosas a partir de glicerol.

Actualmente la oxidación selectiva de glicerol también constituye una de las reacciones más importantes en la valorización de éste polialcohol. Mediante esta reacción se generan diferentes ácidos carboxílicos usando como agente oxidante aire, oxígeno o peróxido de hidrógeno. Entre los productos más representativos de la oxidación del glicerol se encuentran el ácido glicérico, di-hidroxiacetona, ácido di-hidroxipirúvico, gliceraldehído, entre otros [28-31]. Recientes investigaciones también han mostrado que es posible la obtención de ácido láctico a partir del glicerol, producto que ha mostrado tener una gran aplicación en la formación de polímeros biodegradables [32, 33].

Por otra parte, las reacciones de hidrogenólisis del glicerol llevan a la formación de propanodioles como el 1,2-propanodiol y el 1,3-propanodiol que son compuestos bastante

utilizados en la síntesis de polímeros [34-36]. La reacción de hidrogenólisis del glicerol se ha llevado a cabo a altas presiones en atmósfera de hidrógeno. Sin embargo, los mejores resultados de conversión y selectividad al 1,2-propanodiol se han obtenido cuando la hidrogenólisis se hace en fase líquida [36-38].

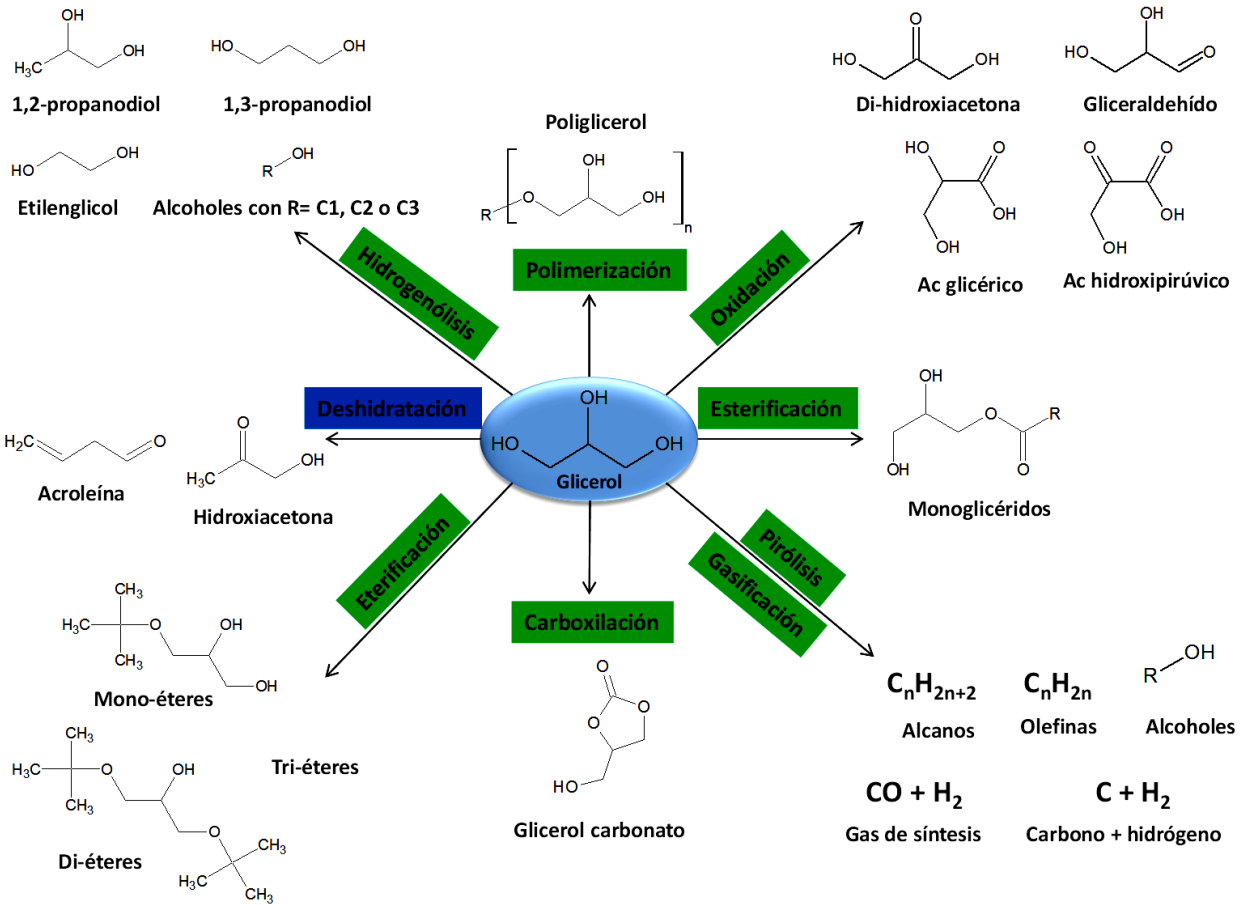


Figura I-3. Productos derivados de la conversión catalítica del glicerol.

Otras investigaciones en las cuales se ha evaluado la producción de 1,2-propanodiol en fase gaseosa han mostrado también buenos resultados, omitiéndose de esta manera el uso de altas presiones que constituyen el principal problema de estas reacciones [39, 40]. Sin embargo, los valores de conversión y selectividad siguen siendo limitados y aún continúa la búsqueda de nuevos catalizadores con mayor actividad y estabilidad en la reacción.

Por otra parte, La formación de 1,3-propanodiol a partir del glicerol es una reacción termodinámicamente más limitada [35] y una forma factible de producirlo es a través de procesos de fermentación bacteriana [34, 41].

En las reacciones de hidrogenólisis se han evaluado diferentes catalizadores heterogéneos basados generalmente en el uso de metales de transición soportados en diferentes tipos de óxidos metálicos. Sin embargo, los mejores resultados reportados han mostrado que el cobre es realmente una fase activa para esta reacción [36, 38, 39, 42], donde también se han evaluado diferentes soportes catalíticos como óxidos metálicos, nanotubos de carbono, materiales tipo zeolitas, entre otros; que han mostrado influenciar de manera importante la actividad del catalizador debido a las propiedades acido-base de estos materiales. También se han implementado nuevas estrategias para incrementar la actividad del cobre en la reacción mediante la inserción de otros metales como rutenio obteniéndose así, catalizadores bifuncionales [42].

Otra de las reacciones más investigadas en la química del glicerol es la deshidratación, la cual es considerada una etapa previa en la reacción de hidrogenólisis del glicerol para formar 1,2-propanodiol como se encuentra reportado en la literatura [39, 43]. A partir de esta reacción se puede generar acroleína, la cual a pesar de ser una sustancia tóxica, constituye un compuesto con una gran variedad de aplicaciones industriales y el único precursor para la formación del ácido acrílico utilizado en la síntesis de diferentes polímeros (poli-acrilatos). La formación de acroleína se da mediante una doble deshidratación del glicerol. Según el mecanismo reportado en la literatura, la primera deshidratación se dá sobre el grupo hidroxilo ubicado en el carbono central del glicerol formándose posteriormente un compuesto intermedio muy inestable (1.3-hidroxipropanal), lo que implica que una vez formado, reacciona mediante una segunda deshidratación que da lugar a la acroleína como se muestra en la **Figura I-4** [44-46]**.**

Sin embargo, dada la estructura del glicerol esta puede tener otra ruta de deshidratación en la cual es extraído uno de los dos hidroxilos de los extremos. En este caso se forma otro intermedio conocido como 2,3-hidroxipropeno, el cual una vez se forma, tautomeriza para formar un producto más estable que es la hidroxiacetona.

De acuerdo con lo reportado en la literatura, la selectividad a acroleína o hidroxiacetona depende drásticamente de la naturaleza ácido-base del catalizador que se utilice, al igual que la fase metálica que lo compone. Se ha encontrado que la selectividad hacia la acroleína se favorece al utilizar catalizadores con sitios ácidos fuertes (sitios ácidos tipo Brønsted) [47]. Debido a esto, se han evaluado una gran variedad de materiales con características ácidas como zeolitas, heteropoliácidos soportados en alúmina o sílica, sulfatos, fosfatos, entre otros [44-46].

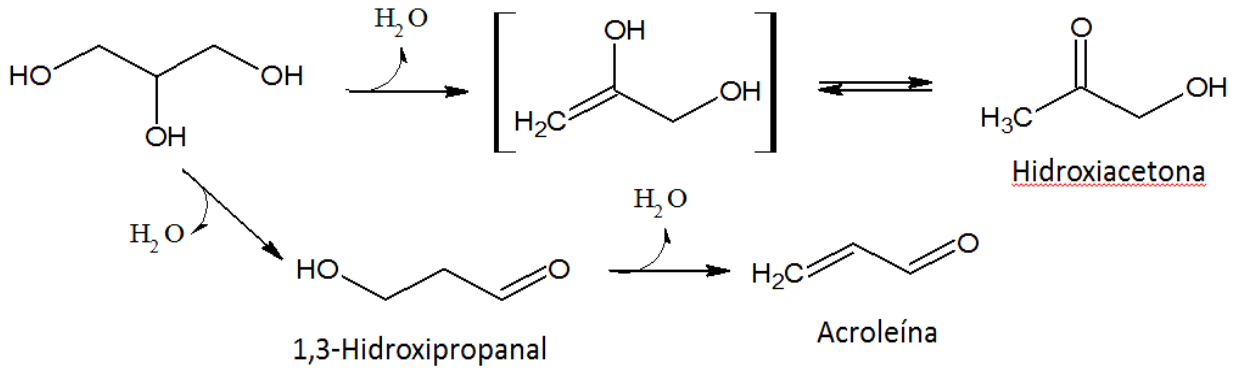


Figura I-4. Rutas de reacción en la deshidratación del glicerol.

El mecanismo de reacción para la formación de acroleína a partir del glicerol mediante la catálisis ácida ha sido ampliamente reportado [45-49]. La primera deshidratación del glicerol se da mediante la protonación de uno de los dos de hidroxilos terminales o central y sus confórmeros más estables dependerán del número de enlaces de hidrógeno internos que tenga la molécula. En un estudio computacional realizado por Mark R. Nimlos y colaboradores [50], los autores encontraron que esta protonación es la función clave del catalizador ácido, ya que las energías de activación del glicerol protonado para la deshidratación son mucho menores que para el glicerol sin protonar. También, mostraron que energéticamente la protonación puede darse en el hidroxilo central o terminal con probabilidades similares. En las moléculas protonadas, la etapa posterior consiste en la salida de la molécula de agua (del hidroxilo protonado) con posterior formación de un carbocatión. La estabilidad del carbocatión resultante es la explicación del por qué la protonación del hidroxilo central (que lleva a la formación de acroleína) es más factible, ya que forma un carbocatión secundario, que al ser

más sustituído hace que sea más estable comparado con un carbocatión primario. Adicional a esto, los autores encontraron que el intermedio resultante de la protonación del hidroxilo central de la molécula de glicerol es el único intermedio que podría presentar una segunda deshidratación mediante un mecanismo llamado "1,2-deshidratación" formándose así la acroleína.

Por otra parte, como se ha mencionado a través de todo el capítulo, estos procesos de transformación de glicerol son realizados mediante el uso de catalizadores, donde se ha indicado que las propiedades ácido-base y la naturaleza del metal o los metales que conforman el catalizador son características claves en la conversión de glicerol y la selectividad hacia los diferentes productos dependiendo del tipo de reacción que se lleve a cabo. En la literatura se han evaluado una gran variedad de sistemas catalíticos basados en estructuras cristalinas como hidrotalcitas y perovskitas sintetizados por diferentes métodos [51-55], las cuales dependiendo de sus propiedades físico-químicas pueden ser utilizadas directamente como catalizadores o como estructuras precursoras del catalizador. Particularmente, los sistemas catalíticos tipo perovskitas (ABO_3 o A_2BO_4) han mostrado ser una buena alternativa para ser usados como catalizadores en diversos procesos industriales debido a su bajo costo de producción y su estabilidad térmica. Además, las estructuras tipo perovskitas tienen la propiedad de sustituir o introducir parcialmente diferentes metales (posiciones A y/o B) de manera controlada sin modificar drásticamente su estructura cristalina. Esta propiedad implica poder modificar de manera controlada los estados de oxidación de los cationes y crear vacancias de oxígeno en la estructura. Por lo tanto, estas modificaciones composicionales y estructurales pueden influenciar de manera importante la actividad y estabilidad catalítica de estos materiales, lo que los convierte en sistemas catalíticos versátiles para una gran variedad de reacciones [56, 57].

Finalmente, se ha mostrado la gran variedad de reacciones que pueden llevarse a cabo para la valorización de glicerol y la gran variedad de productos de valor industrial que pueden ser obtenidos mediante estas reacciones. Sin embargo, en este estudio nos centraremos en dos reacciones específicas para la valorización de glicerol. La primera es la reacción de deshidratación y/o deshidrogenación de glicerol para generar hidroxiacetona (acetol) y la

segunda es la reacción de descomposición de glicerol (reformado) para la producción de hidrógeno y nano-estructuras de carbono. Reacciones en las que se utilizaran catalizadores y/o precursores catalíticos tipo perovskitas basados en La y metales como Ni, Cu y Fe.

I.4.1. Valorización del glicerol a Hidroxiacetona: Reacción de deshidratación y/o deshidrogenación

El campo de investigación sobre la hidroxiacetona es relativamente nuevo comparado con la investigación que se ha desarrollado en torno a la producción de acroleína a partir del glicerol. Por esto, muchos aspectos sobre cómo se genera la hidroxiacetona a partir del glicerol por medio de un catalizador, son temas que aún están abiertos a la discusión.

Actualmente la hidroxiacetona (también conocido como acetol) ha sido síntetizada a nivel industrial a partir del petróleo y su costo de producción está alrededor de US $10 por cada kilogramo, mientras que el costo de producción calculado a partir del glicerol es US $1 por cada kilogramo, es decir que el costo de producción a partir del glicerol es 10 veces menor y además es generado a partir de una fuente renovable [58]. En el campo de aplicación, la hidroxiacetona es utilizada en la industria de alimentos como saborizante y aromatizante, mientras en la industria textil es usado como sustituto del ditionito de sodio, el cual es un agente reductor que convierte en solubles algunos colorantes que normalmente no son solubles en agua, haciendo que el proceso de teñido de los textiles sea más efectivo. La sustitución del ditionito de sodio también tiene un efecto ambiental ya que el uso de éste genera grandes cantidades de compuestos azufrados disueltos que contaminan el agua [59]. También se ha reportado que la hidroxiacetona constituye uno de los principales componentes de los productos de bronceado y otros productos fabricados en la industria de cosméticos. Además por su composición química considerado un precursor en la síntesis de otros productos químicos como acroleína, propanodioles, propanaldehído, acetona, entre otros [59]. Por ejemplo, la síntesis directa 1,2-propanodiol a partir del glicerol presenta grandes dificultades por las diferencias de presión y temperatura requeridas, así como la naturaleza del catalizador utilizado, obteniéndose al final

bajas conversiones y/o selectividades [40]. Sin embargo, la síntesis de este producto a partir de la hidrogenación de la hidroxiacetona resulta ser mucho más factible, por lo que muchas investigaciones se han enfocado al desarrollo de catalizadores que favorezcan la conversión y selectividad del glicerol hacia hidroxiacetona [39].

Como se mencionó anteriormente, la naturaleza acido-base del catalizador es un factor determinante en la selectividad hacia la hidroxiacetona o a la acroleína. En este caso, se ha reportado que la selectividad hacia hidroxiacetona es favorecida usando catalizadores que presentan sitios de naturaleza básica y/o ácida moderados (tipo Lewis), ya que catalizadores con sitios ácidos fuertes llevan a la formación de acroleína. Diferentes investigaciones han evaluado una gran variedad de óxidos metálicos con propiedades básicas y/o ácidas como CeO_2, Al_2O_3, ZrO_2, Ga_2O_3, La_2O_3, SiO_2, entre otros, los cuales han mostrado buenos resultados respecto a la conversión de glicerol y selectividad hacia la hidroxiacetona. Sin embargo, la mayoría de estos trabajos indicaron que la selectividad hacia hidroxiacetona se ve favorecida cuando se obtiene un equilibrio entre las cantidades de sitios ácidos y básicos presentes en el catalizador, especialmente cuando se usan óxidos mixtos[60-62]. Por otra parte, también se ha propuesto el uso de metales de transición como fases activas soportados en óxidos mixtos con el objetivo de mejorar la actividad catalítica del material. En general, se han evaluado metales como Ni y Cu los cuales han mostrado actividad en la deshidratación selectiva del glicerol. Sin embargo, poco se ha reportado sobre la naturaleza del sitio metálico en la actividad catalítica, es decir, la influencia que puede tener el estado de oxidación del metal en la conversión del glicerol y la selectividad de los productos [39, 43, 63, 64].

I.4.2. Valorización del glicerol a hidrógeno: reacciones de reformado

El hidrogeno molecular se encuentra mayoritariamente formando parte de la composición química de otros compuestos como agua, hidrocarburos, entre otros. Que pueden ser transformados mediante reacciones químicas para generar el hidrógeno molecular como

producto. Por lo tanto, el interés por producirlo en mayores cantidades y a partir de fuentes renovables ha incrementado en los últimos años, ya que ha sido catalogado como uno de los vectores energéticos más importantes en la actualidad por las potenciales aplicaciones que tiene al ser usado en celdas de combustible, donde se habla de la generación de energía eléctrica con cero emisiones contaminantes al ambiente. Actualmente la producción de hidrógeno a nivel industrial se lleva a cabo mediante el reformado de hidrocarburos provenientes de fuentes no renovables como el petróleo, el carbón y el gas natural para producir hidrógeno y monóxido de carbono como se muestra en la **ecuación I.1.**

$$C_nH_{m\,(g)} + nH_2O_{(g)} \rightarrow (n+\frac{m}{2})H_{2\,(g)} + nCO_{\,(g)} \qquad \textbf{I.1}$$

Sin embargo, este último puede ser oxidado a CO_2 mediante una reacción paralela a la de reformado, conocida como reacción de "desplazamiento de agua" que se muestra en la **ecuación I.2.**

$$CO_{\,(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow H_{2\,(g)} + CO_{2\,(g)} \qquad \textbf{I.2}$$

Debido a esto, las reacciones de reformado de hidrocarburos se lleva a cabo mezclando estos con grandes proporciones de agua, lo cual lleva a un incremento en el rendimiento de hidrógeno y a su vez, evita la formación de metano que corresponde a una reacción que compite por el CO formado de acuerdo a la reacción de metanación descrita en la **ecuación I.3** [65-68].

$$CO_{\,(g)} + 3H_{2\,(g)} \rightarrow CH_{4\,(g)} + H_2O_{(g)} \qquad \textbf{I.3}$$

Sin embargo, este proceso libera grandes cantidades de CO_2 que pueden contribuír significativamente a incrementar la problemática del calentamiento global. Debido a esto, como una posible alternativa que ayudaría a minimizar este problema, se ha propuesto realizar el reformado de compuestos obtenidos a partir de fuentes renovables como el etanol, glicerol y metano o mezcla de estos, cuyas emisiones de CO_2 generadas en el proceso entrarían a formar parte del ciclo normal del carbono mediante un secuestro natural a través del proceso de fotosíntesis. Esta propuesta tiene dos ventajas significativas enmarcadas en la disminución de

emisiones de CO_2 al ambiente y la otra estaría relacionada con los costos del proceso, ya que el reformado de estos compuestos alternativos se desarrollaría en las plantas de refinería ya existentes, por lo que no sería necesario una inversión adicional en infraestructura [69, 70].

En particular, la generación de hidrógeno como vector energético a partir del glicerol como fuente renovable, ha sido una de las aplicaciones más estudiadas durante los últimos años [71, 72]. La producción de hidrógeno a partir del glicerol en solución acuosa mediante un proceso de reformado catalítico se presenta en la **ecuación I.4**, donde por cada mol de glicerol se pueden generar 7 moles de hidrógeno.

$$C_3H_5(OH)_{3\,(g)} + 3H_2O_{(g)} \rightarrow 7H_{2\,(g)} + 3CO_{2\,(g)} \qquad \textbf{I.4}$$

Del mismo modo, el reformado de bioetanol para la producción de hidrógeno también ha sido ampliamente investigado debido a la cantidad de hidrógeno que puede ser obtenida a partir de éste, como se muestra en la **ecuación I.5.**

$$C_2H_5(OH)_{(g)} + 3H_2O_{(g)} \rightarrow 6H_{2\,(g)} + 2CO_{2\,(g)} \qquad \textbf{I.5}$$

Sin embargo muy pocas investigaciones se han desarrollado usando mezclas de bio-alcoholes como materia prima en las reacciones de reformado y muy poco se sabe del efecto sinérgico de la mezcla de alcoholes en la conversión y selectividad global hacia hidrógeno. Por otra parte, la reacción de reformado de estos compuestos es un proceso catalítico y la selectividad hacia hidrógeno va a depender de la naturaleza del catalizador que se utilice y las condiciones de reacción, en las cuales no solamente se busca un incremento en la cinética de descomposición de estos alcoholes sino también un favorecimiento en la reacción de desplazamiento de agua y una inhibición de la reacción de metanación [73-75].

Algunos metales nobles como platino, oro y paladio han mostrado alta actividad en la reacción de desplazamiento de agua y se han obtenido altos rendimientos de hidrógeno [73]. Sin embargo una de las dificultades que se tiene en este campo es la desactivación del catalizador por deposición de coque en su superficie y por la sinterización del metal que constituye la fase activa [76, 77]. Adicional a estos inconvenientes, estas especies catalíticas implican un alto

costo de operación al considerar una aplicación a nivel industrial por lo que se ha planteado reemplazar estos metales por otros más económicos, de mayor disponibilidad y similarmente activos. Entre los metales que han presentado mejores resultados en las reacciones de reformado de hidrocarburos se encuentran Ni, Cu, Co, Fe y combinaciones de algunos de estos [78-81].Por lo tanto, basados en los antecedentes anteriormente descritos, en este trabajo se ha propuesto el uso de mezclas de bio-alcoholes generados a partir de fuentes renovables, usando catalizadores mono y/o bimetálicos sintetizados a partir de materiales abundantes y económicos para la producción de hidrógeno.

Recientemente, Doukkali y colaboradores evaluaron la reacción de reformado de una mezcla glicerol/etanol/agua (1/1/91) para la producción de hidrógeno. Los autores utilizaron una alta proporción de agua para favorecer la reacción de desplazamiento de agua, usando como catalizadores Pt y Ni-Pt soportado en alúmina modificada con óxido de lantano o cerio, donde el níquel favorece el craqueo de la cadena carbonosa del glicerol, el Pt favorece la reacción de desplazamiento de agua y el lantano o cerio favorecen la dispersión de las partículas metálicas y la estabilidad del catalizador promoviendo la gasificación de coque. Basados en estos criterios, los autores encontraron que efectivamente el catalizador Pt-Ni-Al-Ce fue el que mostró mayor actividad y estabilidad en la reacción. Sin embargo, encontraron un alto grado de desactivación de los catalizadores en función del tiempo por la deposición de coque [82].

1.4.3. Valorización del glicerol a nano-estructuras de carbono: reacción de descomposición

Como se mencionó en la sección anterior, la reacción de reformado puede verse limitada por la deposición de coque sobre la superficie del catalizador, siendo esta la principal desventaja en la producción de hidrógeno. Sin embargo, en muchas ocasiones la deposición de carbono puede ser interesante dependiendo del tipo de estructura formada cuyas propiedades químicas y morfológicas abren la posibilidad de ser usadas en diversas aplicaciones. Se ha encontrado que dependiendo del catalizador utilizado, el tamaño de partícula metálica y las condiciones de reacción utilizadas, esta deposición de carbono puede generar estructuras con un carácter

altamente grafítico como: nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, nano cebollas, entre otras, las cuales, debido a su tamaño nanométrico, poseen propiedades diferentes a los materiales en escala macro, lo que despierta un gran interés en campo de investigación de nuevos materiales.

Particularmente, el etanol ha sido utilizado en algunas investigaciones como precursor para producir hidrógeno y nanotubos de carbono simultáneamente a temperaturas entre 600 °C y 900 °C [51, 83]. Estos materiales carbonosos presentan la ventaja de ser materiales limpios comparados con los obtenidos a partir de hidrocarburos como el metano, es decir, son materiales libres de carbono amorfo debido al contenido de oxígeno presente en el alcohol que favorece la gasificación el carbón amorfo durante la reacción. Maruyama y colaboradores, reportaron la síntesis de nanotubos de carbono de simple pared (SWCNTs) usando etanol como fuente de carbono. Los autores mostraron que los materiales carbonosos obtenidos presentaron un alto grado de pureza debido a la formación de especies radicales hidroxilos ($OH^{\bullet}$) que oxidan preferencialmente a los átomos de carbono que forman agregados amorfos [84].

En trabajos previos desarrollados en nuestros grupos de investigación se encontró que la descomposición de etanol sobre níquel metálico soportado en óxido de lantano, obtenido a partir de la reducción de la perovskita $LaNiO_3$ es un catalizador activo para la síntesis de nanotubos de carbono de múltiple pared (MWCNTs). En esta investigación se encontró que la morfología de los nanotubos es modificada dependiendo de la temperatura de reacción, donde los materiales sintetizados a 700 °C correspondieron a nanotubos de carbono con capas de grafeno paralelas al eje central del tubo, mientras que los materiales obtenidos a 500 °C mostraron una morfología menos uniforme conocidas como nanofibras de carbono con estructura tipo “espina de pescado” [51]. En otro estudio fue observado que el etanol promueve la reducción del hierro en la perovskita $LaFeO_3$ para generar nanotubos de carbono a 900 °C. Este efecto posiblemente se debe a la participación de los grupos OH los cuales pueden reaccionar con el óxido de lantano para formar $La(OH)_3$ y así promover la reducción del hierro [85].

Similar al etanol, el glicerol también puede ser un precursor potencial para la síntesis de nanotubos de carbono. Sin embargo, hasta nuestro conocimiento, muy pocas investigaciones se han enfocado en la síntesis de materiales carbonosos a partir de glicerol. En una investigación reciente, M. Ignat y colaboradores utilizaron glicerol como fuente de carbono para la síntesis de un carbón meso-poroso usando sílica SBA-15 como director estructural [86]. Los autores mostraron que es posible la obtención de un carbón meso-poroso con un alto grado de grafitización usando glicerol como una fuente de carbono alternativa a la sacarosa que es comúnmente utilizada para este fin. La mayor ventaja que presentó el glicerol estuvo enmarcada en la facilidad que tuvo éste para introducirse en los orificios de la sílica debido a su bajo tamaño molecular, obteniéndose finalmente un material uniforme después de haber retirado el director estructural. En otro trabajo más reciente, el glicerol fue utilizado como fuente de carbono en la síntesis de materiales carbonosos similares a las unidades geométricas que conforman un panal de abejas. Estos materiales fueron sintetizados usando ZnO como director estructural, el cual fue sintetizado de manera in-situ durante la interacción del glicerol con zinc metálico [87]. No obstante, la síntesis de materiales carbonosos como nanotubos de carbono o estructuras carbonosas similares no han sido reportadas hasta el momento. Tal vez, debido a la alta relación O/C=1 que presenta el glicerol en su composición, lo que facilitaría las reacciones de gasificación y limitaría los procesos de deposición de carbón. Debido a esto, surge la idea de utilizar mezclas entre etanol y glicerol, lo que permite tener un control sobre la proporción C/O del precursor carbonoso y de esta manera obtener una composición apropiada para la síntesis de materiales carbonosos con alto grado de pureza. Por lo tanto, en esta investigación se propone el uso de una mezcla etanol-glicerol como una nueva fuente renovable para la producción de hidrógeno y materiales carbonosos.

I.5. Aspectos relevantes

Basados en las causas y efectos que ha generado la problemática asociada a la oferte y la demanda energética mundial, esta revisión bibliográfica inicia con la descripción de una de las propuestas energéticas alternativas que ha venido ganando acogida en la última década y que

se basa en la producción de biodiesel que puede ser utilizado como combustible sustituto del diésel convencional. Sin embargo, la inmensa producción de biodiesel tiene asociado igualmente una problemática relacionada a la gran cantidad de glicerol que se genera en el proceso (10% en masa). Esta problemática ha sido el fundamento de muchos trabajos de investigación enfocados en la valorización de glicerol a través de procesos catalíticos que llevan a la formación de productos de mayor valor agregado. Teniendo en cuenta lo anterior, se ha planteado la ruta de varios productos que pueden ser obtenidos a partir de la transformación catalítica de glicerol, entre ellos la hidroxiacetona por sus diversas aplicaciones industriales y como precursor de otros importantes productos como acroleína y 1,2-propanodiol que pueden ser usados en la síntesis de polímeros. Se encontró que la producción selectiva de hidroxiacetona depende de la naturaleza acido-base del catalizador y que algunos metales como níquel y cobre han mostrado ser fases activas para la deshidratación del glicerol.

Por otra parte, la valorización de glicerol en mezclas con etanol a productos de interés industrial como hidrógeno y nano-estructuras de carbono constituye un campo de investigación que aún requiere ser explorado con el fin de evaluar las ventajas y desventajas que presenta el uso de estas mezclas comparado con los procesos que se tienen establecidos para cada uno de estos bio-alcoholes por separado.

Finalmente, se encontró que catalizadores basados en Ni y Cu son materiales activos para la producción de hidroxiacetona a partir del glicerol. Además, teniendo en cuenta el uso de estos metales en óxidos con naturaleza básica, la actividad a hidroxiacetona puede ser favorecida. También se mostró que catalizadores basados en Ni, Cu y Fe presentan actividad catalítica en las reacciones de reformado y descomposición de glicerol y etanol. Por lo tanto se plantea el uso de estos metales como catalizadores obtenidos a partir de precursores generados a partir de estructuras cristalinas tipo perovskitas para la valoración de glicerol en mezclas con etanol para la producción de hidrógeno y nano-estructuras carbonosas.

I.6. Referencias

[1] M. Ali, M. Athar, M.A. Khan and S.B. Niazi, Hum. Ecol. Risk Assess., 17 (2011) 219.
[2] G. D'Amato, L. Cecchi, M. D'Amato and G. Liccardi, J. Invest. Allergol. Clin. Immunol., 20 (2010) 95.
[3] B. Machol and S. Rizk, Environment International, 52 (2013) 75.
[4] M. Höök and X. Tang, Energy Policy, 52 (2013) 797.
[5] L. Chiari and A. Zecca, Energy Policy, 39 (2011) 5026.
[6] S. Shafiee and E. Topal, Energy Policy, 37 (2009) 181.
[7] S. Shafiee and E. Topal, Applied Energy, 87 (2010) 988.
[8] J. Johnson, Chemical & Engineering News Archive, 87 (2009) 8.
[9] P. Short, Chemical & Engineering News Archive, 86 (2008) 10.
[10] P. Merlin Christy, L.R. Gopinath and D. Divya, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 34 (2014) 167.
[11] I.M. Alfa, S.O. Dahunsi, O.T. Iorhemen, C.C. Okafor and S.A. Ajayi, Bioresource Technology, 157 (2014) 270.
[12] M. Balat, Energy Conversion and Management, 52 (2011) 858.
[13] A. Limayem and S.C. Ricke, Progress in Energy and Combustion Science, 38 (2012) 449.
[14] C.H. Brito Cruz, G.M. Souza and L.A. Barbosa Cortez, in T.M. Letcher (Editor), Future Energy (Second Edition), Elsevier, Boston, 2014, p. 215.
[15] S. Shabani, M. Aghajani Delavar and M. Azmi, International Journal of Hydrogen Energy, 38 (2013) 3630.
[16] A. Molino, G. Giordano, V. Motola, G. Fiorenza, F. Nanna and G. Braccio, Fuel, 103 (2013) 179.
[17] H.W. Tan, A.R. Abdul Aziz and M.K. Aroua, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 27 (2013) 118.
[18] http://www.eni.com, (2012).
[19] http://www.fedebiocombustibles.com, (2013).
[20] L.E. Rincón, J.J. Jaramillo and C.A. Cardona, Renewable Energy, 69 (2014) 479.
[21] M. Ayoub and A.Z. Abdullah, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (2012) 2671.
[22] C.A.G. Quispe, C.J.R. Coronado and J.A. Carvalho Jr, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 27 (2013) 475.
[23] C.R. Coronado, J.A. Carvalho Jr, C.A. Quispe and C.R. Sotomonte, Applied Thermal Engineering, 63 (2014) 97.
[24] C.-H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.-X. Fan and G.Q. Lu, Chemical Society Reviews, 37 (2008) 527.
[25] A. Konaka, T. Tago, T. Yoshikawa, H. Shitara, Y. Nakasaka and T. Masuda, Industrial & Engineering Chemistry Research, 52 (2013) 15509.
[26] A. Iriondo, V.L. Barrio, J.F. Cambra, P.L. Arias, M.B. Güemez, R.M. Navarro, M.C. Sanchez-Sanchez and J.L.G. Fierro, Catalysis Communications, 10 (2009) 1275.
[27] Y. Cui, V. Galvita, L. Rihko-Struckmann, H. Lorenz and K. Sundmacher, Applied Catalysis B: Environmental, 90 (2009) 29.
[28] G. Wu, X. Wang, Y.a. Huang, X. Liu, F. Zhang, K. Ding and X. Yang, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 379 (2013) 185.
[29] R. Nie, D. Liang, L. Shen, J. Gao, P. Chen and Z. Hou, Applied Catalysis B: Environmental, 127 (2012) 212.
[30] A.A. Rodriguez, C.T. Williams and J.R. Monnier, Applied Catalysis A: General, 475 (2014) 161.
[31] J. Xu, Y. Zhao, H. Xu, H. Zhang, B. Yu, L. Hao and Z. Liu, Applied Catalysis B: Environmental, 154–155 (2014) 267.

[32] P. Lakshmanan, P.P. Upare, N.-T. Le, Y.K. Hwang, D.W. Hwang, U.H. Lee, H.R. Kim and J.-S. Chang, Applied Catalysis A: General, 468 (2013) 260.
[33] D. Roy, B. Subramaniam and R.V. Chaudhari, ACS Catalysis, 1 (2011) 548.
[34] D.M. Rossi, E.A. de Souza, S.H. Flôres and M.A.Z. Ayub, Renewable Energy, 55 (2013) 404.
[35] L. Huang, Y. Zhu, H. Zheng, G. Ding and Y. Li, Catalysis Letters, 131 (2009) 312.
[36] Z. Huang, F. Cui, J. Xue, J. Zuo, J. Chen and C. Xia, Catalysis Today, 183 (2012) 42.
[37] I. Gandarias, P.L. Arias, S.G. Fernández, J. Requies, M. El Doukkali and M.B. Güemez, Catalysis Today, 195 (2012) 22.
[38] Z. Wu, Y. Mao, M. Song, X. Yin and M. Zhang, Catalysis Communications, 32 (2013) 52.
[39] M. Akiyama, S. Sato, R. Takahashi, K. Inui and M. Yokota, Applied Catalysis A: General, 371 (2009) 60.
[40] Y. Feng, H. Yin, A. Wang, L. Shen, L. Yu and T. Jiang, Chemical Engineering Journal, 168 (2011) 403.
[41] A. Drożdżyńska, J. Pawlicka, P. Kubiak, A. Kośmider, D. Pranke, A. Olejnik-Schmidt and K. Czaczyk, New Biotechnology, 31 (2014) 402.
[42] Z. Wu, Y. Mao, X. Wang and M. Zhang, Green Chemistry, 13 (2011) 1311.
[43] R.B. Mane and C.V. Rode, Green Chemistry, 14 (2012) 2780.
[44] H. Zhao, C.H. Zhou, L.M. Wu, J.Y. Lou, N. Li, H.M. Yang, D.S. Tong and W.H. Yu, Applied Clay Science, 74 (2013) 154.
[45] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvanaud and P. O'Connor, Journal of Catalysis, 257 (2008) 163.
[46] S. Rao Ginjupalli, S. Mugawar, P. Rajan N, P. Kumar Balla and V.R. Chary Komandur, Applied Surface Science, 309 (2014) 153.
[47] A.S. de Oliveira, S.J.S. Vasconcelos, J.R. de Sousa, F.F. de Sousa, J.M. Filho and A.C. Oliveira, Chemical Engineering Journal, 168 (2011) 765.
[48] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang and B.-Q. Xu, Green Chemistry, 9 (2007) 1130.
[49] D. Stošić, S. Bennici, S. Sirotin, C. Calais, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, A. Travert and A. Auroux, Applied Catalysis A: General, 447–448 (2012) 124.
[50] M.R. Nimlos, S.J. Blanksby, X. Qian, M.E. Himmel and D.K. Johnson, The Journal of Physical Chemistry A, 110 (2006) 6145.
[51] J. Gallego, G. Sierra, F. Mondragon, J. Barrault and C. Batiot-Dupeyrat, Applied Catalysis A: General, 397 (2011) 73.
[52] E. Rodrigues, P. Pereira, T. Martins, F. Vargas, T. Scheller, J. Correa, J. Del Nero, S.G.C. Moreira, W. Ertel-Ingrisch, C.P. De Campos and A. Gigler, Materials Letters, 78 (2012) 195.
[53] Z. Yu, D. Chen, M. Rønning, T. Vrålstad, E. Ochoa-Fernández and A. Holmen, Applied Catalysis A: General, 338 (2008) 136.
[54] O. Mihai, D. Chen and A. Holmen, Journal of Catalysis, 293 (2012) 175.
[55] C. Zhu, A. Nobuta, I. Nakatsugawa and T. Akiyama, International Journal of Hydrogen Energy, 38 (2013) 13238.
[56] J. Zhu and J. Chen, in M. Borowski (Editor), Perovskites: Strucutre, properties and uses, 2010.
[57] J. Zhu and A. Thomas, Applied Catalysis B: Environmental, 92 (2009) 225.
[58] The Future of Glycerol (2), The Royal Society of Chemistry, 2010, p. 45.
[59] M.H. Mohamad, R.Awang and W.M.Z.W. Yunus, Am. J. Applied Sci, 8 (2011).
[60] H.S.A. de Sousa, F.d.A.A. Barros, S.J.S. Vasconcelos, J.M. Filho, C.L. Lima, A.C. Oliveira, A.P. Ayala, M.C. Junior and A.C. Oliveira, Applied Catalysis A: General, 406 (2011) 63.
[61] S.J.S. Vasconcelos, C.L. Lima, J.M. Filho, A.C. Oliveira, E.B. Barros, F.F. de Sousa, M.G.C. Rocha, P. Bargiela and A.C. Oliveira, Chemical Engineering Journal, 168 (2011) 656.
[62] A.K. Kinage, P.P. Upare, P. Kasinathan, Y.K. Hwang and J.-S. Chang, Catalysis Communications, 11 (2010) 620.

[63] B.C. Miranda, R.J. Chimentão, J.B.O. Santos, F. Gispert-Guirado, J. Llorca, F. Medina, F.L. Bonillo and J.E. Sueiras, Applied Catalysis B: Environmental, 147 (2014) 464.
[64] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui and M. Yokota, Applied Catalysis A: General, 347 (2008) 186.
[65] Y. Chen, H. Xu, Y. Wang and G. Xiong, Catalysis Today, 118 (2006) 136.
[66] N. Bundaleska, D. Tsyganov, E. Tatarova, F.M. Dias and C.M. Ferreira, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 5663.
[67] A. Singh, S. Singh, S. Ganguly and A.V. Patwardhan, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 18 (2014) 286.
[68] B. Dou, Y. Song, C. Wang, H. Chen and Y. Xu, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 30 (2014) 950.
[69] C. Reyes Valle, A.L. Villanueva Perales, F. Vidal-Barrero and A. Gómez-Barea, Applied Energy, 109 (2013) 254.
[70] D.B. Levin and R. Chahine, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 4962.
[71] E.B. Pereira, P. Ramírez de la Piscina and N. Homs, Bioresource Technology, 102 (2011) 3419.
[72] S. Shao, A.-W. Shi, C.-L. Liu, R.-Z. Yang and W.-S. Dong, Fuel Processing Technology, 125 (2014) 1.
[73] Ç. Odabaşı, M.E. Günay and R. Yıldırım, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 5733.
[74] T. Wang, M.D. Porosoff and J.G. Chen, Catalysis Today, 233 (2014) 61.
[75] E.T. Saw, U. Oemar, X.R. Tan, Y. Du, A. Borgna, K. Hidajat and S. Kawi, Journal of Catalysis, 314 (2014) 32.
[76] J. Vicente, C. Montero, J. Ereña, M.J. Azkoiti, J. Bilbao and A.G. Gayubo, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 12586.
[77] I. Yati, M. Ridwan, G.E. Jeong, Y. Lee, J.-W. Choi, C.W. Yoon, D.J. Suh and J.-M. Ha, Catalysis Communications, 56 (2014) 11.
[78] D.-W. Jeong, W.-J. Jang, J.-O. Shim, W.-B. Han, H.-S. Roh, U.H. Jung and W.L. Yoon, Renewable Energy, 65 (2014) 102.
[79] F. Meshkani and M. Rezaei, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20 (2014) 3297.
[80] R. Watanabe, Y. Fujita, T. Tagawa, K. Yamamoto, T. Furusawa and C. Fukuhara, Applied Catalysis A: General, 477 (2014) 75.
[81] A.C. Lua and H.Y. Wang, Applied Catalysis B: Environmental, 156–157 (2014) 84.
[82] M. El Doukkali, A. Iriondo, P.L. Arias, J.F. Cambra, I. Gandarias and V.L. Barrio, International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012) 8298.
[83] R. Chen, Y. Xie, Y. Zhou, J. Wang and H. Wang, Journal of Energy Chemistry, 23 (2014) 244.
[84] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, Chemical Physics Letters, 360 (2002) 229.
[85] J. Gallego, F. Mondragon and C. Batiot-Dupeyrat, Applied Catalysis A: General, 450 (2013) 73.
[86] M. Ignat, C.J. Van Oers, J. Vernimmen, M. Mertens, S. Potgieter-Vermaak, V. Meynen, E. Popovici and P. Cool, Carbon, 48 (2010) 1609.
[87] H. Li, W. Kang, Y. Yu, J. Liu and Y. Qian, Carbon, 50 (2012) 4787.

Capítulo II

Objetivos

Basados en los antecedentes discutidos en el capítulo de introducción planteamos en este estudio que la perovskita $LaNiO_3$ y modificaciones de esta con Cu o Fe favorece la actividad catalítica en reacciones orientadas hacia la producción selectiva de hidroxiacetona, hidrógeno y nano-estructuras de carbono usando glicerol o mezclas glicerol-etanol como fuentes renovables de carbono e hidrógeno.

Por lo tanto, para demostrar la validez de esta hipótesis, en este trabajo se desarrolló un procedimiento sistemático para la valorización catalítica de glicerol, basado en los objetivos que se describen a continuación.

II.1. Objetivo general

Valorizar el uso de glicerol a través de procesos orientados hacia la producción de hidroxiacetona, hidrógeno y nano-estructuras de carbono usando la perovskita $LaNiO_3$ y sus modificaciones con Cu o Fe como catalizadores o precursores catalíticos.

II.2. Objetivos específicos

- Determinar las propiedades físico-químicas de la perovskita $LaNiO_3$ y sus modificaciones parcial o total con Cu o Fe.
- Evaluar el efecto de la modificación de la perovskita $LaNiO_3$ con Cu o Fe en la actividad catalítica de las reacciones de valorización de glicerol.
- Correlacionar los resultados de actividad catalítica y las propiedades físico-químicas de los catalizadores que serán utilizados en las reacciones de valorización de glicerol.
- Proponer rutas de formación de los productos líquidos y gaseosos de interés y modelos de crecimiento de las estructuras carbonosas.

Capítulo III

Metodología experimental

En este capítulo se describe los diferentes procesos experimentales que han dado lugar al desarrollo de la tesis. Estos procesos comprenden la síntesis de los diferentes catalizadores, una descripción de los materiales utilizados, el ensamble de los montajes para el desarrollo de las diferentes reacciones y las diferentes técnicas de caracterización de los materiales obtenidos antes y después de reacción. Finalmente se hace una breve descripción de los protocolos utilizados en la identificación y cuantificación de los productos de interés y los equipos empleados para este desarrollo analítico.

III.1. Materiales y reactivos

La **Tabla III-1** muestra los diferentes reactivos sólidos utilizados en la síntesis de los catalizadores tipo perovskitas, en la **Tabla III-2** se listan las diferentes materias primas utilizadas en las reacciones (etanol y glicerol) y el ácido nítrico que fue utilizado en el proceso de purificación de algunos materiales carbonosos obtenidos. La **Tabla III-3** muestra los diferentes gases utilizados en las reacciones y en los equipos de identificación y cuantificación de los productos gaseosos.

Tabla III-1. Lista de reactivos sólidos usados en la síntesis de los catalizadores.

Fuente	Fórmula	Nombre	Pureza	Marca
Ni	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Nitrato de níquel	99.9 %	Aldrich
Cu	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Nitrato de cobre	99.9 %	Aldrich
Fe	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	Nitrato de hierro	99 %	Merck
La	$La(NO_3)_3.6H_2O$	Nitrato de lantano	99.95 %	Aldrich
Comburente	H_2NCH_2COOH	Glicina	99 %	Merck

Tabla III-2. Lista de reactivos líquidos usados en las reacciones

Compuesto	Fórmula estructural	Pureza	Marca
Glicerol	$C_3H_8O_3$	99.5 %	J.T. Baker
Etanol	C_2H_6O	99.6 %	J.T. Baker
Ácido nítrico	HNO_3	65 %	Merck

Tabla III-3. Lista de gases utilizados en las reacciones y la cuantificación de productos gaseosos.

Gases	Contenido	Pureza	Marca
He	He	99.999 %	Linde
N_2	N_2	99.999 %	Linde
H_2	H_2	99.999 %	Linde
Mezcla de calibración	H_2, CH_4, CO,CO_2,Ar	9.8, 24.4, 10, 24.7, 31.1 %	Aldrich

III.2. Síntesis de catalizadores y/o precursores catalíticos (estructuras tipo Perovskitas)

En el capítulo de introducción se mencionó las propiedades que poseen los sólidos tipo perovskita y las ventajas que tienen al ser usados como catalizadores ya que pueden tolerar la sustitución parcial en uno o ambos sitios catiónicos por cationes que presenten tamaños iónicos similares a los originales, proceso que se conoce como sustitución isomorfa. Esta característica le confiere a estos materiales la posibilidad de modificar sus propiedades físico-químicas de manera controlada lo que implica poder modificar la actividad de un catalizador al introducir otro tipo de metales en la estructura. Debido a esto, nuestros grupos de investigación han evaluado estos materiales en una gran variedad de reacciones por su actividad catalítica, estabilidad térmica, bajo costo de producción, entre otras características [1-4]. Actualmente existen diferentes métodos mediante los cuales se pueden sintetizar perovskitas con tamaños de partícula nanométricos, siendo los más comunes el de sol-gel se

encuentran sol-gel, la síntesis hidrotérmica, la co-precipitación, la síntesis en estado sólido, entre otros, los cuales son descritos en la referencia [5].

En esta investigación las perovskitas fueron sintetizadas por el método de auto-combustión con el que se obtiene partículas del óxido muy finas, apropiadas para su uso como catalizadores. Este método también presenta la ventaja de usar reactivos de partida de bajo costo, es un proceso simple, rápido y al ser una reacción altamente exotérmica hace que el material resultante tenga un alto grado de cristalinidad, el cual es incrementado al someter este material a un proceso de calcinación a altas temperaturas [5].

En esta metodología, se diluyen en agua des-ionizada, cantidades apropiadas de nitratos de los cationes que conformaran la estructura y del promotor de la combustión que consiste de un compuesto orgánico nitrogenado (glicina), conservando siempre una relación molar NO_3^- /NH_3=1. Posteriormente la solución resultante se somete a un proceso de evaporación del agua a 90 °C hasta la formación de un gel. Una vez formado el gel, se incrementa la temperatura rápidamente hasta 270 °C donde se da la auto ignición del material debido a la presencia de especies oxidantes como óxidos de nitrógeno, los cuales son generados por la descomposición de los nitratos, formándose finalmente una estructura porosa en forma de esponja. Imágenes del proceso de síntesis se muestran en la **Figura III-1.**

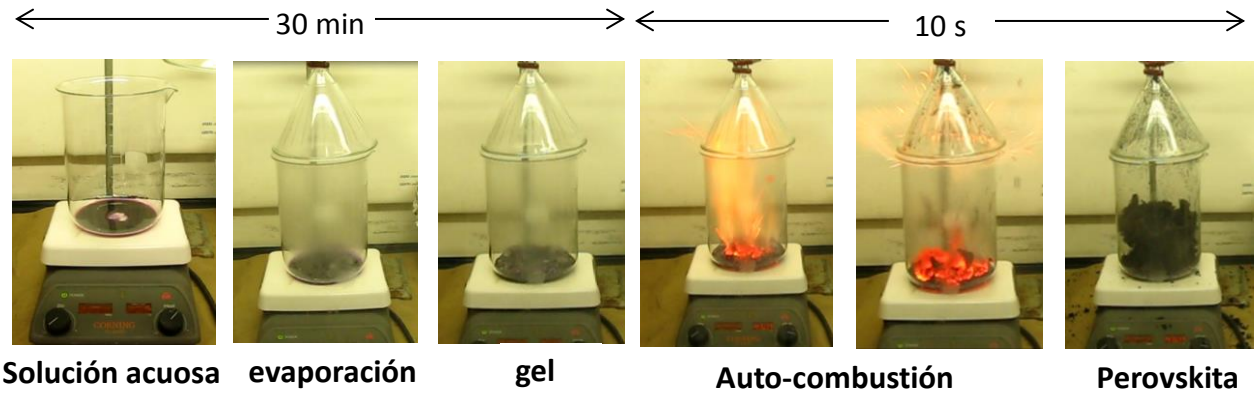


Figura III-1. Imágenes del proceso de síntesis de las perovskitas.

Posteriormente, el material obtenido es sometido a un proceso de calcinación en aire a 700 °C durante 7h, donde se forma un polvo con partículas muy finas. Este proceso de calcinación se realiza con el objetivo de eliminar el carbono remanente en el material y favorecer la cristalización de la perovskita. Finalmente, el polvo obtenido es tamizado usando un tamiz 3No 70 (tamaño de partícula de 200 μm) y almacenado para posterior caracterización y evaluación.

Las sustituciones isomorfas se realizan a partir de las proporciones atómicas nominales de los diferentes metales van a componer la perovskita. Por lo tanto, se realizan los respectivos cálculos estequiométricos en relación con cada uno de los nitratos de cada metal, conservando siempre la relación $NO_3^-/NH_3=1$, entre la cantidad total de nitratos y la glicina. Finalmente, se verifica la efectividad de la sustitución mediante un análisis elemental por ICP-OES.

III.3. Ensayos catalíticos

En general se sintetizaron materiales tipo perovskitas (ABO_3 y A_2BO_4) donde el catión A corresponde siempre a La^{3+} y en la posición B algunos metales de transición como Ni, Cu, Fe, o aleaciones de estos formadas por sustituciones isomorfas en la estructura. Estos materiales fueron utilizados como catalizadores o como precursores catalíticos para evaluar su actividad en tres tipos de reacciones diferentes en las cuales se busca la valorización de glicerol y glicerol etanol como precursores para la síntesis de hidroxiacetona (acetol), hidrógeno y nano-estructuras de carbono. A continuación se hace una descripción detallada de los sistemas catalíticos evaluados en cada una de las tres reacciones que componen los objetivos de esta investigación.

III.3.1. Reacción de deshidratación de glicerol (producción de hidroxiacetona (acetol))

De acuerdo con lo mencionado en el capítulo de introducción, la reacción de deshidratación de glicerol que lleva a la formación de hidroxiacetona depende de la naturaleza básica del

catalizador. Debido a esto, basado en caracterizaciones físico-químicas que se han realizado anteriormente en nuestros grupos de investigación sobre la perovskita $LaNiO_3$ se ha encontrado que posee un grado de basicidad moderado, esto junto con la presencia de níquel como sitio activo, lo convierte en un material idóneo como catalizador en la reacción de deshidratación de glicerol.

La descomposición catalítica de glicerol sobre la perovskita $LaNiO_3$ fue llevada a cabo en fase gaseosa a presión atmosférica pasando un flujo continuo de glicerol puro de 0.02 $mL \cdot min^{-1}$ que equivale a un 20% v/v de vapor de glicerol en nitrógeno como gas de arrastre, pasando a través de un lecho fijo donde está ubicado el catalizador. Las reacciones fueron realizadas en un reactor tubular de cuarzo el cual está ubicado en un horno horizontal equipado con dos zonas de calentamiento. En la primera zona se realiza la evaporación de glicerol a 300 °C y la segunda zona se ajusta a la temperatura de reacción como se ilustra en la **Figura III-2.**

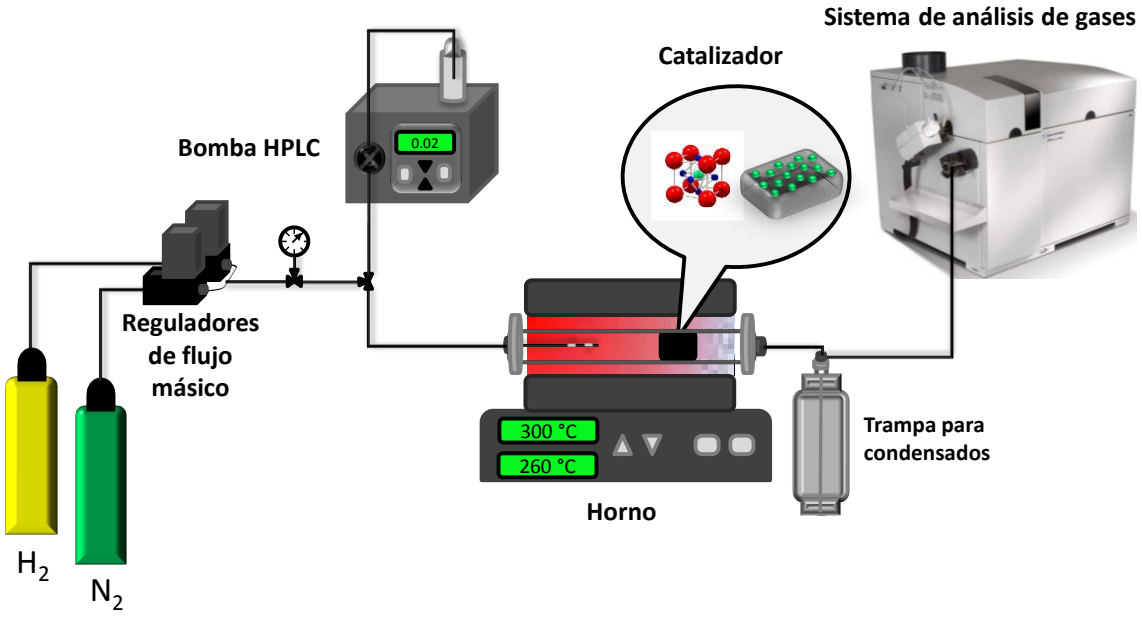


Figura III-2. Esquema del montaje de la reacción de deshidratación de glicerol para la formación de hidroxiacetona.

A la salida del reactor se ubica una trampa de condensados para la cual se utiliza una mezcla refrigerante de iso-propanol con nitrógeno líquido que mantiene la temperatura a -70 °C

durante la reacción. Finalmente, el condensado obtenido es almacenado para posterior análisis, mientras que los gases de reacción son analizados directamente durante el tiempo de la reacción por cromatografía gaseosa (GC).

Inicialmente se optimizó la temperatura de reacción en un rango entre 300 °C - 700 °C mientras que la masa de catalizador y el tiempo de reacción se mantuvieron constantes (200 mg y 2.5 h respectivamente). Luego, se evaluó el efecto en la actividad catalítica que tiene el níquel en su estado de oxidación Ni^{3+} (catalizador sin tratamiento de reducción) y su estado metálico Ni^{0} (catalizador reducido) comparado con el soporte catalítico (La_2O_3) el cual se ha encontrado que también tiene naturaleza básica. Finalmente se evaluó la estabilidad del catalizador más activo durante 10 h y las correspondientes rutas de formación de los productos identificados fueron propuestas.

Igualmente se evaluó otro catalizador tipo perovskita (A_2BO_4) con una composición La_2CuO_4 la cual se forma debido al estado de oxidación 2+ que presenta el cobre (ver **anexo 1**). Para este catalizador, también fue evaluado el efecto del estado de oxidación del cobre en la actividad catalítica, el efecto de la temperatura de reacción y el efecto de la velocidad espacial variando la masa de catalizador. La conversión de glicerol y la selectividad de cada una do los productos identificados se calculó por cromatografía de gases (GC) y cromatografía líquida (HPLC) donde los métodos utilizados para la cuantificación se discuten más adelante (**sección III.4.2.1.**).

III.3.2. Reacción de descomposición termo-catalítica de la mezcla etanol-glicerol (producción de nano-estructuras de carbono)

Como una fuente de carbono novedosa y proveniente de fuentes renovables, mezclas etanol-glicerol con proporciones molares de 1-1 (C/O= 1.25) y 2-1 (C/O= 1.5) fueron evaluadas para la síntesis de materiales carbonosos. Ambas relaciones fueron empleadas con el fin de evaluar la calidad y el rendimiento en la producción de nano-estructuras de carbono al variar la cantidad de carbono y oxígeno en el sistema. Las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor tubular

de cuarzo en posición horizontal. En su interior se ubica una placa semicircular de cuarzo que contiene 50 mg de catalizador como se muestra en la **Figura III-3.**

En esta reacción en particular, la perovskita $LaNiO_3$ fue evaluada como precursor catalítico. Por lo tanto, antes de reacción la perovskita fue reducida en hidrógeno puro a 700 °C (temperatura seleccionada según análisis de TPR) durante 1 h para generar níquel metálico soportado en óxido de lantano. Después del pretratamiento, se evaluó el efecto de la temperatura de reacción en un rango entre 700 °C y 900 °C durante 4 h. El flujo de la mezcla durante la reacción fue 0.05 $mL \cdot min^{-1}$ evaporada a 290 °C antes de entrar en contacto con el catalizador. Después de reacción, el sólido resultante fue pesado para calcular el rendimiento de la deposición de carbono (ver **anexo 2**). Finalmente el material fue almacenado para posterior análisis.

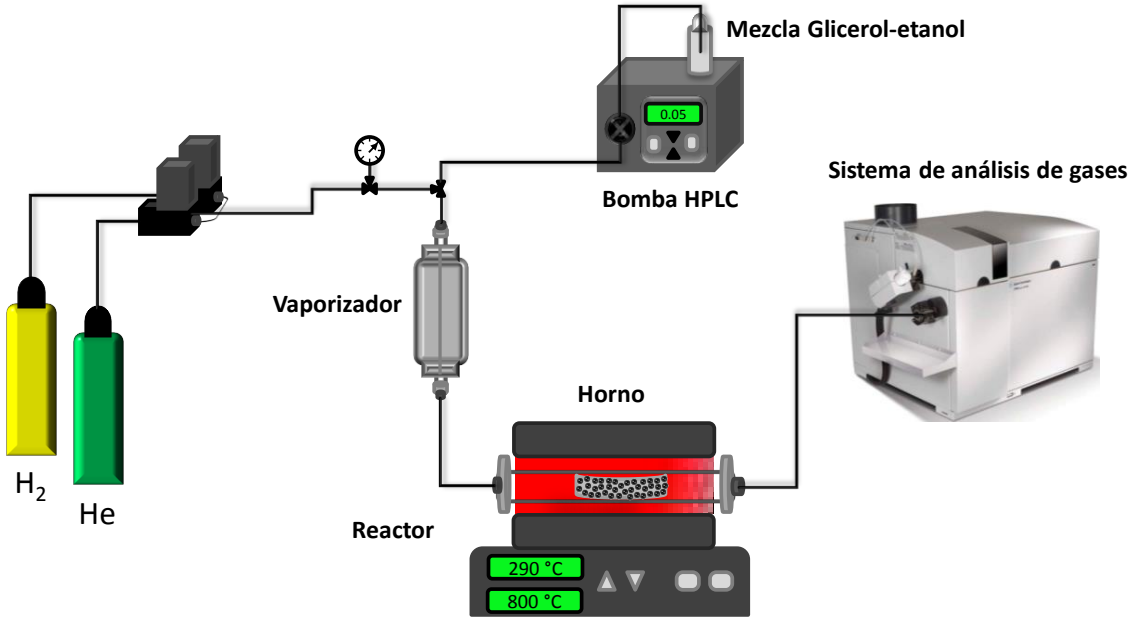


Figura III-3. Esquema del montaje para la síntesis de nano-estructuras grafíticas a partir de la descomposición catalítica de las mezclas etanol-glicerol.

Una vez culminada esta serie de reacciones, se realizó la sustitución isomorfa del níquel en la estructura perovskita (catión B en la estructura ABO_3) con dos diferentes proporciones de Fe ($LaFe_xNi_{1-x}O$, con x= 0.25 y 0.50) para evaluar el efecto catalítico del hierro en el rendimiento y

la naturaleza de las nano-estructuras de carbono obtenidas a 800 °C durante 30 minutos de reacción.

III.3.3. Reacción de reformado de la mezcla etanol-glicerol con agua (producción de hidrógeno)

Para la reacción de reformado se utilizó una proporción etanol/glicerol/agua (4/2/39) de manera que se mantenga una relación O/C = 3.5. Con la alta proporción de agua en la mezcla se busca favorecer la selectividad hacia el hidrógeno y minimizar la producción de CO y CH_4 mediante la reacción de desplazamiento de agua como se mencionó en el capítulo de introducción. Con esta proporción también se sigue manteniendo una relación etanol-glicerol de 2-1. Las reacciones se llevaron a cabo en el mismo montaje utilizado para la reacción de deshidratación de glicerol (**Figura III-2)**. En este caso, la temperatura de vaporización de la mezcla fue de 180 °C y la temperatura de reacción fue 600 °C. Para la reacción de reformado se usaron las perovskitas $LaNiO_3$ y $LaFe_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ como precursores catalíticos para evaluar el efecto sinérgico entre Fe y Ni en la selectividad hacia el hidrógeno. Previo a la reacción, los catalizadores fueron reducidos en hidrógeno puro durante una hora a la temperatura seleccionada para cada uno según sus respectivos análisis de TPR. Las reacciones fueron llevadas a cabo durante 4 horas usando 100 mg de catalizador a un flujo de la mezcla glicerol-etanol-agua de 0.05 $mL \cdot min^{-1}$.

III.4. Descripción de las técnicas analíticas usadas en la caracterización físico-química de catalizadores y la cuantificación de los productos de reacción

Los materiales tipo perovskitas obtenidos por auto-combustión fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas con el objetivo de obtener información de las propiedades químicas, físicas y texturales de los mismos. Igualmente, los materiales fueron caracterizados después de ser sometidos a procesos de reducción y reacción con el objetivo de analizar

cambios en la estructura y determinar cuál es el sitio activo en las diferentes reacciones, hecho que permitirá entender y proponer las posibles rutas de formación de los productos de interés.

Por otra parte, la identificación y cuantificación de los diferentes productos de reacción en fase líquida y gaseosa fue llevada a cabo usando también técnicas analíticas como cromatografía y espectrometría de masas. A continuación se hace una breve descripción del fundamento y de las condiciones de operación usadas en las diferentes técnicas de caracterización, cuantificación de productos y en los ensayos catalíticos.

III.4.1. Caracterización físico-química de catalizadores y/o precursores catalíticos

III.4.1.1. Difracción de rayos x (DRX)

El fenómeno de difracción de rayos X se presenta cuando un rayo de alta energía (rayos x) interacciona con el arreglo uniforme de átomos que conforman la red cristalina de un sólido, provocando que la luz se disperse en todas direcciones debido a la presencia de los diferentes planos de difracción que conforman el sólido. Por lo tanto, en un difractograma, cada banda observada corresponde a un conjunto de rayos dispersados por un plano de difracción del cristal y este conjunto de rayos detectados representan las intensidades de cada banda, las cuales mediante la *ley de Bragg* (**Ecuación III-1**), son interpretadas según la ubicación de los átomos en el cristal. Es decir, lo que se obtiene es un patrón de difracción que es característico de cada muestra.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\, sen\theta \qquad \textbf{III-1}$$

Dónde, $\boldsymbol{n}$ es un número relacionado con el orden de reflexión, $\boldsymbol{\lambda}$ es la longitud de onda de la radiación incidente, $\boldsymbol{d_{hkl}}$ es el distanciamiento interplanar y $\boldsymbol{\theta}$ es el ángulo entre la radiación incidente y los planos de difracción. La técnica de difracción de rayos X también permite hacer una estimación del tamaño promedio del cristal mediante la ecuación de *Debye-Scherrer* (**Ecuación III-2**):

$$d = {}^{K\lambda}/_{\beta cos\theta} \qquad \textbf{III-2}$$

Dónde, $\boldsymbol{d}$ es el tamaño promedio de los cristales, $\boldsymbol{K}$ es la constante de Scherrer, la cual puede variar según la naturaleza del material analizado como se mostrará más adelante, $\boldsymbol{\lambda}$ es la longitud de onda de la radiación utilizada, $\boldsymbol{\beta}$ es la longitud del ancho de la banda medido a la altura media de un pico seleccionado y $\boldsymbol{\theta}$ es el ángulo de Bragg para reflexiones *hkl*.

En este estudio el análisis de difracción de rayos X para los catalizadores antes y después de reacción fue llevado a cabo en un equipo *Siemens D5005* equipado con un ánodo de cobre ($CuK_{\alpha 1}$ = 1.5406 y $CuK_{\alpha 2}$ = 1.5439 Å) operado a 40 kV y 30 mA. La adquisición de los datos fue realizada para ángulos 2θ entre 10° y 80° con un tamaño de paso de 0.01° y un tiempo de adquisición de $1s{\cdot}paso^{-1}$. La identificación de las fases cristalinas fue realizada usando el software PANalytical X'Pert HighScore Plus (versión 2.2.2).

III.4.1.2 Espectroscopia foto-electrónica de rayos x (XPS)

Es una técnica que permite obtener información del ambiente químico y el estado electrónico de los elementos presentes en la superficie del material. La técnica consiste en pasar un haz de rayos X sobre la muestra y medir al mismo tiempo la energía cinética de los electrones que escapan de la superficie y hasta una profundidad de 10 nm. Por lo tanto, es una técnica que requiere de alto vacío.

Los espectros de XPS fueron obtenidos en un espectrómetro Kratos Axis Ultra DLD equipado con una fuente monocromática de Al Kα (10 mA, 15 kV) y un sistema neutralizador de cargas. La presión utilizada fue de 9×10^{-8} pascales. Espectros de alta resolución fueron tomados sobre un área de 300 μm x 700 μm y una energía de paso de 20 eV con una energía de adquisición de 0.1 eV por etapa. Las energías de enlace fueron calibradas con la energía de referencia (C1s) fijada a 284.6 eV. Los espectros fueron analizados y deconvolucionados usando funciones Gaussianas y Lorentzianas por medio del software casaXPS (versión 2.3.17).

III.4.1.3. Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada es una técnica que permite deducir las diferentes etapas de reducción y las temperaturas máximas a las cuales se desarrollan estas etapas. El análisis tiene lugar debido a la variación en el consumo del agente reductor (H_2, CH_4, CO, entre otros) que es censado mediante el uso de detectores de conductividad térmica (TCD) o detectores de masas. También se pueden detectar las diferentes etapas de reducción de la muestra mediante la pérdida de masa (gravimetría TGA-TPR) o mediante la detección de cambios de fases por difracción de rayos X (XRD-TPR).

Los experimentos de TPR fueron llevados a cabo sobre 100 mg de muestra usando H_2 como agente reductor (TPR-H_2) en un equipo Micromeritics Autochem 2910 operado a una velocidad de calentamiento de 5 °C•min^{-1} desde temperatura ambiente hasta 900 °C con una isoterma de 30 minutos . Previo al experimento de TPR las muestras fueron sometidas a un proceso de des-gasificación a 350 °C por 8 h para eliminar especies adsorbidas como agua o CO_2 que pueden interferir en la cuantificación del H_2 consumido en la reducción.

III.4.1.4. Espectroscopia de emisión óptica acoplada a plasma inductivo (ICP-OES)

Esta metodología permite identificar y cuantificar todos los elementos presentes en los catalizadores. Inicialmente, se disuelven aproximadamente 20 mg de muestra en ácido y la solución es inyectada en un plasma de argón que ioniza cada uno de los átomos presentes. Posteriormente, los átomos ionizados regresan a su estado basal emitiendo fotones que son separados por sus diferencias en longitudes de onda usando filtros mono-cromadores, característico de cada átomo. Finalmente, los fotones son censados mediante un detector CCD (Charge-coupled devicecon una sensibilidad de hasta partes por billón (ppb)) y la intensidad de la emisión es proporcional a la concentración de cada elemento. El análisis composicional de los catalizadores y precursores catalíticos sintetizados en este estudio fueron llevados a cabo en un equipo ICP-OES Perkin Elmer Optima 2000 DV.

III.4.1.5. Sortometría de N_2

Los procesos catalíticos consisten de reacciones químicas que se generan en la superficie de los catalizadores. Por lo tanto el área expuesta y la distribución de sitios activos por unidad de área de un catalizador, son factores fundamentales que determinan su actividad catalítica. El contacto entre un gas y el sólido a analizar puede crear interacciones físicas o químicas que permiten que cierta cantidad del gas quede adsorbido en la superficie del sólido, fenómeno que aparte de brindar información acerca del área superficial también proporciona información de los tamaños y distribución de los poros presentes en el material.

En este trabajo, los análisis de área superficial de los catalizadores y los materiales carbonosos obtenidos fueron llevados a cabo usando un equipo Micromeritics TRISTAR. Previo a la medición, aproximadamente 100 mg de muestra es des-gasificada a 250 °C durante 12 h a una presión entre 5 μmHg y 10 μmHg. Se utilizó el método de 5 puntos a una temperatura de -196 °C usando nitrógeno como gas adsorbente y las áreas superficiales fueron calculadas usando el modelo BET.

III.4.1.6. Desorción a temperatura programada (TPD)

En esta técnica se utiliza el mismo principio mencionado en la sortometría de N_2, es decir, se busca la interacción entre un gas y el sólido a analizar, solo que en este caso se utiliza un gas reactivo y las interacciones que se forman ya no son físicas si no químicas. En catálisis muchas reacciones son gobernadas por la naturaleza ácido-base de los catalizadores, es por esta razón que la determinación de la cantidad y la fortaleza de los sitios básicos o ácidos en la superficie del catalizador es determinante al momento de evaluar su actividad. La medición de sitios básicos en un catalizador se hace mediante la interacción de CO_2 (u otras moléculas con carácter ácido) con el sólido, en este proceso una cantidad del gas es adsorbido en los sitios básicos presentes en la superficie. Una vez es saturado el sólido con el gas, se inicia una desorción a temperatura controlada y se detecta el CO_2 que se desorbe durante el incremento

de temperatura. Finalmente se obtiene un perfil de concentración de gas desorbido en función de la temperatura y los diferentes eventos encontrados en este perfil, permiten deducir la cantidad y fortaleza de los sitios básicos presentes en el catalizador, donde las bandas que aparecen a mayor temperatura indican una mayor interacción química entre el gas y el sólido, y por consiguiente, una mayor fortaleza del sitio básico. Por otra parte, la acidez de un catalizador se analiza de manera similar, solo que en este caso se usan gases con propiedades básicas como amoniaco o piridina. Los análisis de TPD-CO_2 fueron realizados en un equipo Autochem 2910 (Micromeritics) usando100 mg de perovskita (catalizador) des-gasificada a 700 °C en atmósfera de helio. Después de enfriamiento, una mezcla de 5% v/v de CO_2 en helio es inyectada sobre la muestra durante 30 minutos a 50 $mL \cdot min^{-1}$. Finalmente, el catalizador es sometido a un calentamiento en atmósfera de helio hasta 800 °C con el fin de provocar la desorción.

III.4.2. Caracterización físico-química de los productos de reacción

III.4.2.1. Identificación y cuantificación de productos en la reacción de deshidratación de glicerol

a) Cromatografía gaseosa (GC)

La cromatografía gaseosa es una técnica de separación que utiliza como principio la fuerza de interacción de cada uno de los componentes a separar con una fase estacionaria empacada en una columna. En general, mediante cromatografía es posible hacer separaciones por diferencias en polaridad, tamaño molecular, volatilidad, quiralidad, entre otras propiedades físico-químicas. Por lo tanto, la separación de sustancias va a depender de las interacciones entre los analitos y la fase estacionaria, pero también son importantes otros parámetros como la naturaleza de la fase móvil (N_2, He o Ar), la temperatura y la presión para garantizar una buena separación.

Antes de llevar a cabo la cuantificación del glicerol en el condensado obtenido después de reacción para calcular la conversión, se realizó un proceso de derivatización para hacerlo óptimo para cromatografía. Esta derivatización consiste de una sililación de los grupos hidroxilos del glicerol, para el cual se tomaron 100 μL de muestra y se le adicionaron 200 μL de piridina, 100 μL de hexa-metildisilazano y finalmente se adiciona 200 μL de trimetilclorosilano donde se forma una solución blanca (formación de NH_4Cl). Esta solución se deja en reposo por 10 minutos, luego es centrifugada y la solución sobrenadante es la que se inyecta en cromatografía de gases.

Por otra parte, la cuantificación de los diferentes productos identificados en los condensados que provienen de la reacción de deshidratación del glicerol se llevó a cabo por cromatografía gaseosa mediante el método de factores de respuesta utilizando butanol como estándar interno (Ver **anexo 2**). La cromatografía se realizó en un equipo Varian 430 GC equipado con una columna capilar CP WAX 58 CB con magnitudes 50 m x 0.25 x 0.2 μm y un detector de ionización en llama (FID). El programa utilizado se describe a continuación:

Temperatura del inyector = 280 °C

Temperatura del detector (FID) = 250 °C

Programa de calentamiento de la columna:

$$40\ °C\ (2\ \text{min}) \xrightarrow{10\ °C \bullet min^{-1}} 100\ °C\ (1\ \text{min}) \xrightarrow{10\ °C \bullet min^{-1}} 230\ °C\ (18\ \text{min})$$

Flujo de gas vector (N_2) = 1 mL•min

Volumen inyectado = 0.2 μL

b) Cromatografía Liquida (HPLC)

Esta técnica es comúnmente conocida como HPLC por sus siglas en inglés (High Performance Liquid Chromatography). El principio de separación de compuestos en esta técnica es similar al

de cromatografía gaseosa, la diferencia se centra en que la fase móvil es un líquido, el cual es inyectado en la columna a alta presión.

En este estudio la cuantificación de gliceraldehído y piruvaldehído generados como subproductos en la formación de la hidroxiacetona a partir de la transformación catalítica de glicerol fue llevada a cabo por HPLC, ya que por cromatografía gaseosa no fue posible realizarla. Para la cuantificación se utilizó un equipo Varian 356 LC equipado con un detector de ultra violeta (UV) y un detector de índice de refracción. La separación de los productos fue realizada en una columna ICSep ICE-COREGEL-107H usando agua grado HPLC como fase móvil a un flujo de 0.8 $mL \cdot min^{-1}$. La detección se llevó a cabo en el UV a una longitud de onda de 210 nm usado ácido oxálico como estándar.

III.4.2.2. Caracterización de productos carbonosos obtenidos en la reacción de descomposición catalítica de la mezcla etanol-glicerol

a) Análisis termogravimétrico (TGA)

La técnica se basa en la detección de los cambios de masa que tiene la muestra por efecto de los cambios en la temperatura y la atmósfera de gas presente. Estos cambios se generan debido a reacciones de desorción, deshidratación, adsorción, oxidación, reducción, descomposición entre otras. Los gases utilizados en la técnica dependerán de las reacciones que se quieran evaluar, por lo que pueden ser gases inertes, gases reactivos o mezclas de estos. Además de tener una atmósfera controlada, la temperatura también se puede controlar mediante el uso de rampas de calentamiento que pueden ser lineales, no lineales o isotermas y el cambio de gases puede hacerse en cualquier fase del análisis térmico.

Los análisis termogravimétricos fueron realizados en un equipo TA Instruments SDT Q600, equipado con un porta muestras de platino, una balanza con sensibilidad de 0.001 mg y un horno que alcanza temperaturas hasta 1400 °C. En este equipo se realizaron dos tipos de análisis. El primero corresponde a un proceso de oxidación para determinar el porcentaje de

coque o la cantidad y grado de grafitización de los materiales carbonosos depositados en los catalizadores después de reacción. En este caso se utilizó 10 mg de muestra y una rampa de temperatura de 10 °C•min^{-1} en atmósfera de aire desde temperatura ambiente hasta 900 °C. El segundo corresponde a un análisis próximo donde se busca determinar los porcentajes de carbono por la formación de especies oxicarbonato y los porcentajes correspondientes a la deposición de coque en las reacciones de reformado de la mezcla glicerol-etanol. Para este análisis se utilizó 10 mg de muestra, una rampa de 40 °C•min^{-1} hasta 120 °C (isoterma de 5 min) en atmósfera de N_2 para observar la presencia de agua, luego se incrementó la temperatura a 20 °C•min^{-1} hasta 800 °C (isoterma de 20 min) para observa la descomposición del oxicarbonato de lantano y finalmente se cambia a atmósfera a 800 °C durante 20 min para observar la oxidación del material carbonoso depositado en el catalizador.

b) Análisis morfológico: Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica se diferencia de sus técnicas ópticas homólogas en la fuente de energía utilizada. Mientras los microscopios ópticos usan un haz de fotones, el microscopio electrónico usa en haz de electrones altamente energéticos que son enfocados en la zona de la muestra que se va a observar. Mediante esta técnica, además de obtenerse un análisis de la morfología de las muestras también es posible obtener información de la estructura y composición de las mismas. Para las muestras analizadas por SEM (en polvo), los sólidos fueron depositados en una cinta de grafito y posteriormente adheridas al porta muestras. En este estudio, las muestras (catalizadores y materiales carbonosos) presentan una alta conductividad eléctrica y por lo tanto no fue necesario el uso de recubrimiento con metal que se hace en algunas muestras no conductoras para evitar la formación de cargas electrostáticas que influyen en el análisis. Las micrografías SEM fueron obtenidas en un microscopio JEOL JSM 840 equipado con una sonda de análisis de rayos X (EDX) que permite determinar la composición química puntual. Para los análisis de microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopia electrónica de alta resolución, las muestras fueron suspendidas en etanol mediante un proceso de ultrasonido y luego depositadas sobre una rejilla de cobre para luego

ser analizadas en un microscopio JEOL 2100 UHR (Ultra High Resolution), el cual utiliza un filamento de LaB_6 como fuente de electrones que son sometidos a una tensión aceleradora de 200 kV.

c) Espectroscopía Raman

El fenómeno físico que da lugar a la espectroscopia Raman se debe a los cambios de frecuencia que presentan los rayos dispersados debido a choques inelásticos entre el haz de luz y los átomos que componen la muestra. Estos cambios de frecuencia son representativos de la naturaleza química y la estructura física del material que se analiza. Los espectros Raman fueron tomados usando un equipo HORIBA JOBIN YVON HR800UV. El cual está equipado con un detector CCD y puede trabajar con dos tipos de laser diferentes: uno de He-Ne (rojo) que posee una longitud de onda de 632.81 nm y el otro de Ar^+ (verde) con una longitud de onda de 514.53 nm. Los espectros fueron tomados en un rango de número de onda entre 50 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} a un tamaño de paso de 4 cm^{-1} y un tiempo de conteo de 60 s. Las respectivas deconvoluciones de los espectros fueron realizadas utilizando funciones Gausianas.

III.4.2.3. Cuantificación de gases en la reacción de descomposición catalítica de la mezcla etanol-glicerol

a) Espectrometría de masas (MS)

Es una técnica de análisis cualitativo y cuantitativo de especies iónicas que pueden ser formadas por diferentes procesos como: impacto de electrones, ionización por láser, ionización química, entre otras. Una vez ionizada la muestra, los iones son dirigidos a una cámara que se encuentra en alto vacío donde se da una separación selectiva de los iones de acuerdo a su relación masa/carga (m/z). Posteriormente los iones separados van al detector que pueden tener un límite de detección hasta el orden de los ppb. La separación e identificación de los productos gaseosos de la reacción de deshidratación orientada hacia la producción de

hidroxiacetona fue llevada a cabo por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). En este caso el detector de masas utilizado fue un Varian 1200L equipado con un analizador de iones triple cuadrupolo y una fuente de impacto de electrones de 70 eV.

Por otro lado, la cuantificación de hidrógeno como producto de la descomposición catalítica de la mezcla etanol-glicerol fue llevada a cabo por espectrometría de masas utilizado un equipo Pfeiffer Omnistar^{TM} que cuenta con un analizador de iones tipo cuadrupolo, un detector tipo Faraday y unfotomultiplicador. Para realizar la cuantificación, pulsos de volumen constante del gas de reacción fueron inyectados al espectrómetro de masas, luego, el área de hidrógeno generada fue comparada con el área de hidrogeno obtenida de una mezcla estándar de gases que fue inyectada a las mismas condiciones de reacción. Este equipo también fue utilizado para los análisis de identificación y cuantificación de productos de descomposición térmica (CO_2 y H_2O) al ser acoplado al equipo de TGA. Éste análisis forma parte de la caracterización de los catalizadores después de reacción para analizar la naturaleza y estabilidad térmica de las especies presentes en la superficie mediante un proceso oxidativo a temperatura controlada en el cual se detectan los gases generados en los diferentes eventos térmicos.

III.5. Referencias

[1] J. Gallego, G. Sierra, F. Mondragon, J. Barrault and C. Batiot-Dupeyrat, Applied Catalysis A: General, 397 (2011) 73.
[2] J. Gallego, F. Mondragon and C. Batiot-Dupeyrat, Applied Catalysis A: General, 450 (2013) 73.
[3] G.S. Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, E. Florez and F. Mondragón, Applied Catalysis A: General, 334 (2008) 251.
[4] G.S. Gallego, J.G. Marín, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault and F. Mondragón, Applied Catalysis A: General, 369 (2009) 97.
[5] J. Zhu and J. Chen, in M. Borowski (Editor), Perovskites: Strucutre, properties and uses, 2010.

Capítulo IV

Producción de hidroxiacetona (acetol) a través de la deshidratación catalítica del glicerol

En este capítulo se evaluó la conversión de glicerol puro en fase gaseosa usando catalizadores basados en La-Ni y La-Cu, los cuales poseen propiedades básicas que son determinantes en la reacción de deshidratación de glicerol para formar hidroxiacetona. En la primera parte del capítulo se evalúa la actividad catalítica de la perovskita $LaNiO_3$ reducida y sin reducir con el objetivo de investigar el efecto de la basicidad de los catalizadores y la naturaleza de los sitios metálicos en la transformación de glicerol en fase gaseosa. En la segunda parte del capítulo se evaluó el efecto de la sustitución isomorfa del Ni por Cu en la estructura perovskita sobre la actividad catalítica orientada a la síntesis de hidroxiacetona a partir de glicerol. Finalmente, los materiales antes y después de reacción fueron caracterizados para correlacionar sus propiedades fisicoquímicas con la actividad catalítica y de esta forma proponer las respectivas rutas que conducen a la formación de los productos que son finalmente verificadas mediante un estudio computacional.

IV.1. Evaluación catalítica de la perovskita $LaNiO_3$ en la reacción de deshidratación de glicerol

IV.1.1. Caracterización fisicoquímica de la perovskita $LaNiO_3$ como catalizador en la reacción de deshidratación del glicerol

En catálisis, la perovskita $LaNiO_3$ ha sido un material ampliamente estudiado como precursor catalítico (Ni^0/La_2O_3) en una gran variedad de reacciones que involucran el reformado y la descomposición de hidrocarburos [1-3]. Sin embargo, muy poco se ha investigado sobre la actividad catalítica que tiene este material por sus propiedades básicas y en conjunto con la presencia de un metal de transición como el níquel que puede representar un sitio activo en una reacción determinada.

En esta sección se mostrará la caracterización de la perovskita $LaNiO_3$ reducida y sin reducir que va a servir como información de soporte para sustentar y explicar los resultados obtenidos en las pruebas de actividad catalítica en la reacción de deshidratación y/o deshidrogenación de

glicerol, donde se busca evaluar el efecto que tiene la basicidad de los catalizadores y el estado de oxidación del níquel. Además, también se hace una caracterización del óxido de lantano para evaluar la influencia de la basicidad de este sólido como soporte catalítico en la reacción.

La **Tabla IV-1** muestra la composición elemental de la perovskita $LaNiO_3$ obtenida por ICP-OES. Los valores mostrados entre paréntesis corresponden a los porcentajes atómicos calculados teóricamente. Se observa que los valores experimentales son muy cercanos a los teóricos indicando que no hay pérdidas de los metales durante la combustión. No obstante, al relacionar estos resultados con lo observado en el patrón de difracción de la perovskita mostrado en la **Figura IV-2** sugieren que todo el metal fue incorporado en la estructura perovskita, ya que otras fases como NiO o La_2O_3 no fueron detectadas.

Tabla IV-1. Análisis elemental por ICP-OES de la perovskita $LaNiO_3$.

Catalizador	Composición elemental (% atómico)	
	La	Ni
$LaNiO_3$	54.5 (56.6)*	23.7 (23.9)*

*Valores teóricos

Como se mencionó anteriormente, uno de los objetivos es la evaluación del efecto del estado de oxidación del níquel en la reacción de deshidratación de glicerol, por lo tanto se realizó un experimento de reducción a temperatura programada (TPR) de la perovskita $LaNiO_3$ (ver perfil en la **Figura IV-1)** para obtener las temperaturas a las que debe ser reducida la perovskita para obtener los diferentes estados de oxidación del Ni que serán evaluados, que en este caso corresponden al Ni^{3+} (perovskita sin reducir) y el Ni metálico (Ni^0) soportado en La_2O_3. En muchas reacciones la partícula de níquel en su estado metálico constituye la fase activa del catalizador y por eso evaluamos el efecto de ésta en la reacción de deshidratación y/o deshidrogenación de glicerol.

En el perfil se observa el comportamiento de la estructura durante el proceso de reducción. Los diferentes eventos que se muestran en la deconvolución de las señales indican que la perovskita pasa por diferentes estructuras intermedias como $La_4Ni_3O_{10}$, $La_2Ni_2O_5$, La_2NiO_4, $LaNiO_2$ entre otras, las cuales tienen lugar debido a la formación de vacancias de oxígeno y al

cambio en el estado de oxidación del níquel, haciendo que la estructura tenga re-arreglos en su red cristalina como ha sido reportado [4].

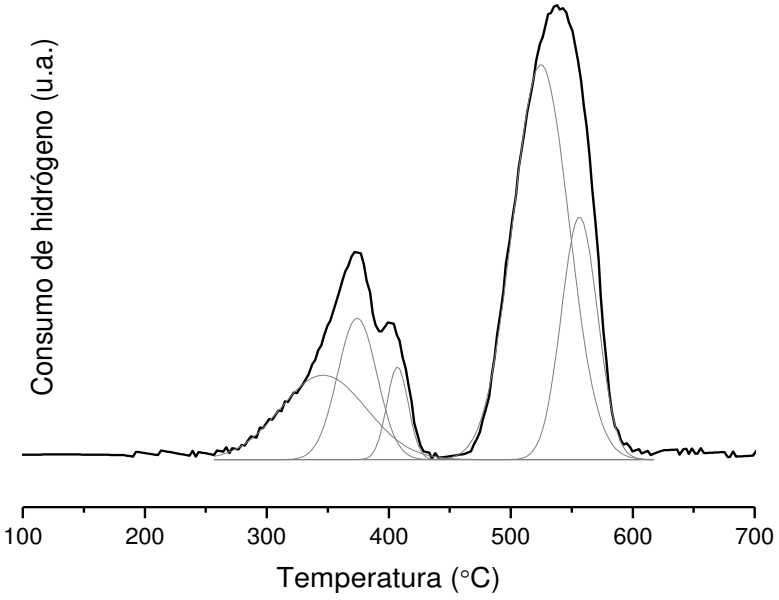


Figura IV-1. Perfil de TPR de la perovskita $LaNiO_3$.

Sin embargo, a temperaturas superiores a 600 °C no se observan más eventos, lo que indica que la estructura perovskita es completamente destruída para formar níquel metálico soportado en óxido de lantano ($Ni°/La_2O_3$), tal como se observa en el perfil de difracción de rayos X para el catalizador reducido a 700 °C en atmósfera de hidrógeno mostrado en la **Figura IV-2.**

El patrón de difracción del material sintetizado por auto-combustión muestra que solo la fase perovskita fue formada ya que no fueron detectadas otras fases para níquel y lantano, mientras que el patrón de difracción de la perovskita reducida muestra que solo se obtiene níquel metálico y óxido de lantano. Por lo tanto, teniendo en cuenta estos resultados de caracterización de los materiales, se plantean tres sólidos diferentes para ser evaluados como catalizadores en la reacción de deshidratación de glicerol: $LaNiO_3$, $Ni°/La_2O_3$ y La_2O_3.

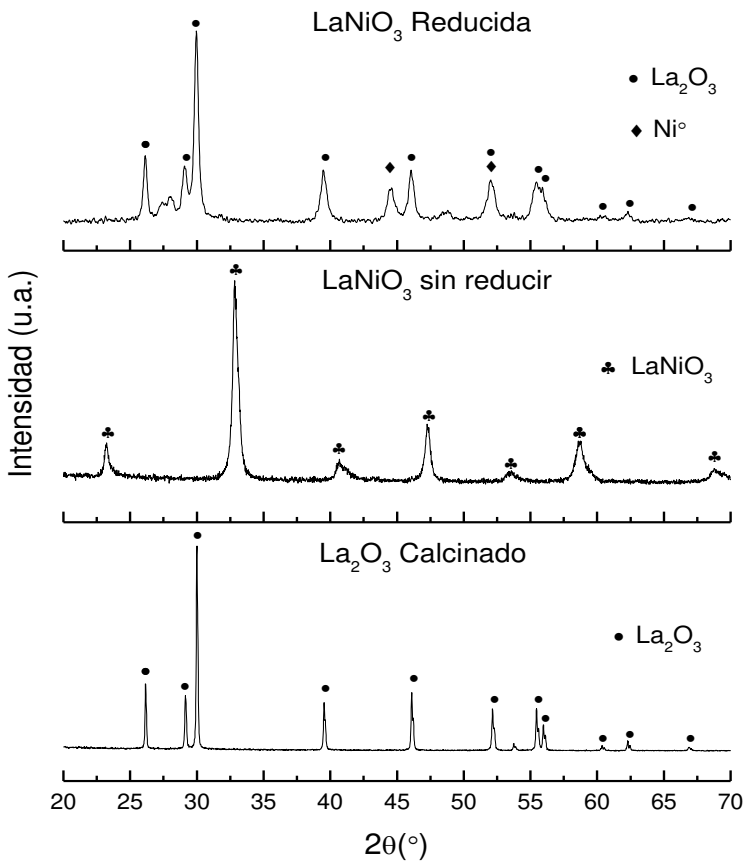


Figura IV-2. Difractogramas del óxido de lantano y la perovskita $LaNiO_3$ reducida y no reducida.

En la **Tabla IV-2** se muestran los resultados de algunas de las propiedades texturales de estos catalizadores. En general, las áreas superficiales de estos materiales son bajas debido a las altas temperaturas de calcinación (700 °C) a las que deben ser sometidos para favorecer la cristalización de la perovskita (o el óxido de lantano) y eliminar el carbono remanente que se forma durante la combustión. Estas condiciones de calcinación llevan a la sinterización del material disminuyendo así el área superficial.

Tabla IV-2. Resultados de área superficial y TPD-CO_2.

Catalizador	$Area_{BET}$ (m^2/g)	Fases (DRX)	Cantidad de CO_2 adsorbido	
			µmol CO_2/g	µmol CO_2/m^2
$LaNiO_3$	13	$LaNiO_3$	196	15.1
$LaNiO_3$ reducido	13	Ni°, La_2O_3	196	15.1
La_2O_3	15	La_2O_3	250	16.6

Por otra parte, la basicidad de los catalizadores fue medida mediante un análisis de TPD (Thermal Programed Desorption) usando CO_2 como gas reactivo. Según los resultados, los catalizadores que poseen níquel en su composición presentan una menor cantidad de sitios básicos por gramo de catalizador comparado con el óxido de lantano. También se puede observar que el estado de oxidación del níquel (Ni^{3+} o Ni°) no influye en la cantidad de sitios básicos presentes en el catalizador. Sin embargo, a pesar que los perfiles de TPD-CO_2 (**Figura IV-3)** para el óxido de lantano y la perovskita reducida son similares con un máximo alrededor de 500 °C, el perfil obtenido con la perovskita sin reducir muestra un máximo alrededor de 300 °C. Esto indica que la fortaleza de los sitios básicos de la perovskita sin reducir es menor comparado con los otros catalizadores. Por lo tanto, el catalizador con mayor número de sitios básicos y a la vez con mayor fortaleza de estos es el La_2O_3.

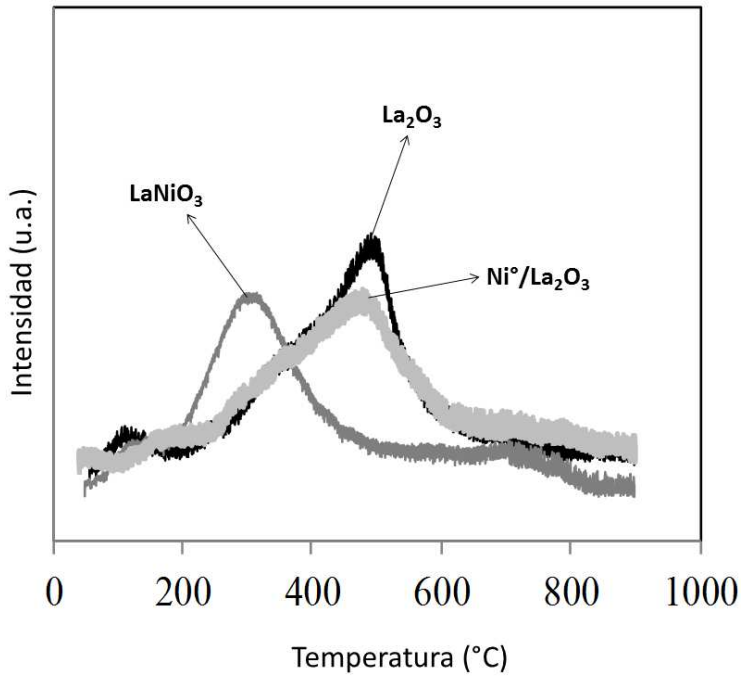


Figura IV-3. Perfiles de TPD-CO_2 del La_2O_3, $LaNiO_3$ y Ni°/La_2O_3

La **Tabla IV-3** muestra la composición elemental en la superficie de la perovskita reducida y sin reducir. En ambos casos la relación La/Ni es mayor que la unidad, indicando que la cantidad de átomos de lantano en la superficie de estos catalizadores es mayor, principalmente para el

catalizador reducido que tiene una relación La/Ni=2.9. Esta tendencia ha sido observada por varios autores quienes sugieren que durante el proceso de reducción del material se da una segregación de átomos de lantano hacia la superficie y posiblemente el La_2O_3 estaría cubriendo parcialmente las partículas de Ni [5]. Por lo tanto, la mayor proporción de átomos de lantano en el catalizador reducido también puede estar asociada con la mayor fortaleza de sitios básicos encontrada en el análisis de TPD-CO_2.

Tabla IV-3. Composición superficial de la perovskita reducida y sin reducir obtenidos por XPS.

Catalizador	La/Ni	Estado del Ni
$LaNiO_3$	1.4	Ni^{2+} y Ni^{3+}
$LaNiO_3$ reducido	2.9	100% Ni°

Igualmente, el análisis elemental muestra que después de la reducción, el níquel es transformado completamente a su estado metálico, el cual esta soportado en el La_2O_3, lo que permite garantizar que realmente se puede hacer un análisis comparativo del efecto del estado de oxidación del níquel en la actividad catalítica.

IV.1.2. Evaluación de la actividad catalítica de la perovskita $LaNiO_3$ en la reacción de deshidratación de glicerol

Inicialmente la reacción de deshidratación de glicerol fue evaluada en un rango de temperaturas entre 300 °C y 700 °C. Previo a la evaluación de los catalizadores, la descomposición térmica de glicerol puro fue realizada en el rango de temperaturas tal como se observa en la línea punteada de la **Figura IV-4.** Los modelos de cálculo para conversiones y selectividades se reportan en el **anexo 2.**

A bajas temperaturas (300 °C y 400 °C) y sin catalizador (descomposición térmica de glicerol), la conversión de glicerol fue casi nula. A 500 °C la conversión de glicerol fue tan solo 15% con una selectividad a productos orgánicos en fase líquida de 93.9% y una baja selectividad a productos gaseosos (6.1%). A 600 °C la conversión fue considerablemente mayor (80%) y la selectividad a

productos orgánicos en fase líquida disminuyó a 66.5%. Finalmente, a 700 °C la conversión de glicerol fue completa pero con una selectividad de 30.8% a productos orgánicos en fase líquida. Esta tendencia muestra claramente que ha temperaturas mayores de 500 °C la descomposición térmica del glicerol hacia productos en fase gaseosa comienza a ser importante.

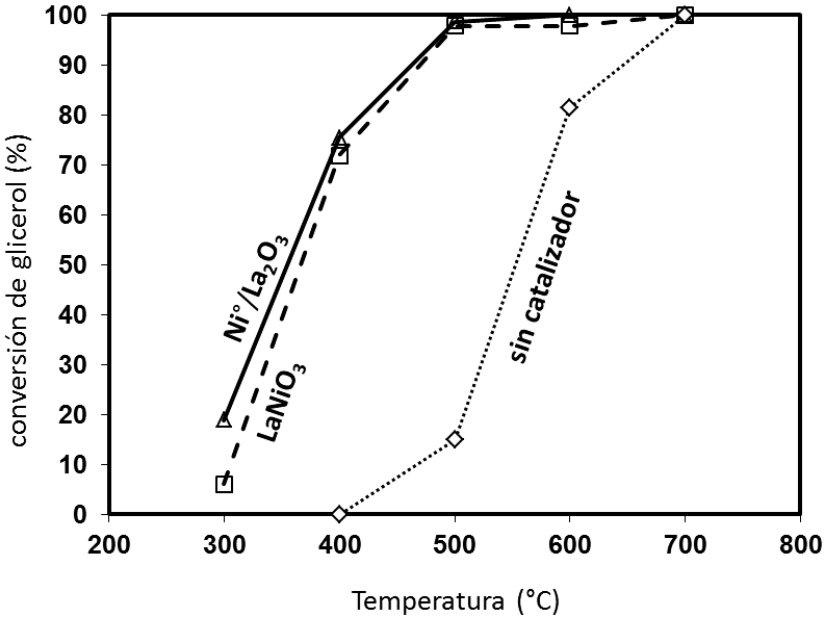


Figura IV-4. Influencia de la temperatura de reacción en la conversión de glicerol

Por otra parte, en la evaluación de la perovskita reducida y sin reducir se observa que a 300 °C las conversiones de ambos catalizadores están por debajo del 20% con una selectividad a productos orgánicos en fase líquida de 15% y un balance total de carbono medido a la salida del reactor de tan solo 30% en masa. No obstante, a 400 °C la conversión de glicerol para ambos catalizadores incrementó alrededor de 75% con una selectividad hacia productos orgánicos en fase líquida de 40% y un balance total de carbono de 68%. A 500 °C la conversión incrementa a 96% con una selectividad hacia productos orgánicos en fase líquida de 53% y un balance total de carbono de 75%. Esta tendencia muestra que realmente hay un efecto catalítico en la transformación de glicerol con estos materiales. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas en los valores de conversión para ambos catalizadores lo que indica que las partículas de níquel metálico no participan de manera relevante en la conversión de glicerol.

Los bajos porcentajes en el balance total de carbono para estas reacciones medido a la salida del reactor se debe a la formación de oligómeros, los cuales son formados debido a la presencia de una gran variedad de productos de menor peso molecular (etilenglicol, metanol, acetaldehído…) con grupos funcionales altamente reactivos como aldehídos, alcoholes, ácidos y cetonas que pueden reaccionar entre si y formar polímeros a las condiciones de reacción, los cuales, según espectrometría de masas tipo MALDI-TOF presentan una relación m/z mayor a 1000. La polimerización del glicerol ha sido reportada por varios autores cuando se lleva a cabo la reacción en fase líquida o en fase gaseosa [6]. Sin embargo, la polimerización de glicerol puede llevar a productos de alto valor industrial como poli-gliceroles cuando las reacciones se llevan a cabo de manera controlada [7].

Finalmente, a temperaturas mayores las conversiones son cercanas al 100% pero la selectividad hacia productos orgánicos en fase líquida disminuye drásticamente por debajo de 20% a 600 °C y prácticamente a cero cuando la temperatura se incrementó a 700 °C. Los productos principales identificados en la fase líquida obtenida en esta sección del trabajo fueron Hidroxiacetona, etilenglicol, 1,2-propanodiol y metanol. Otros productos en menor proporción como propanaldehído, glicidol, acetaldehído, acetona, 1,3-propanodiol, alil alcohol, ácido acético, ácido propanoico, etanol y 1-propanol fueron identificados. Las concentraciones de estos productos fueron calculados por el método de factores de respuesta usando cromatografía de gases y HPLC y el modelo de cálculo y los factores de respuesta obtenidos se reportan en el **anexo 2.**

De acuerdo con estos resultados, la evaluación de la actividad catalítica para la producción de hidroxiacetona se llevó a cabo a temperaturas de 400 °C y 500 °C donde los mayores porcentajes de productos orgánicos en fase líquida fueron obtenidos. En la **Tabla IV-4** se muestra la actividad de los tres catalizadores evaluados en la deshidratación de glicerol a 400 °C y 500 °C. La cuantificación de la fase orgánica reportada muestra la hidroxiacetona como el principal producto obtenido para todos los catalizadores evaluados, lo que prueba que la deshidratación de glicerol es favorecida sobre los sitios básicos.

A 400 °C, la conversión y la selectividad hacia los diferentes productos fueron muy similares para la perovskita reducida y sin reducir, lo que indica que bajo nuestras condiciones de reacción el estado de oxidación del níquel no corresponde al principal sitio activo del catalizador en la conversión de glicerol. Esto sugiere que es la basicidad del catalizador la propiedad más representativa para llevar a cabo la reacción y como fue observado en los resultados de XPS, la composición superficial de estos catalizadores es mayoritariamente de óxido de lantano, lo que sugiere que la presencia de sitios La-O tiene un gran efecto en la conversión de glicerol. Es interesante observar que la actividad de la perovskita reducida y no reducida fue similar. Sin embargo, aunque el número de sitios básicos presentes en ambos catalizadores es la misma, la fortaleza de los sitios básicos presentes en la perovskita reducida es mayor que los sitios de la perovskita sin reducir, lo que sugiere que la fortaleza de los sitios básicos parece no influir en la actividad catalítica. Dentro de este contexto, el La_2O_3 que mostró una mayor cantidad de sitios básicos es el catalizador con mejor rendimiento al tener una conversión de glicerol de 96.5% y una selectividad hacia hidroxiacetona de 21.5% a 400°C. Sato y colaboradores [8] reportaron que la producción de etilenglicol y metanol se da a través de la descomposición de gliceraldehído. Por lo tanto, las selectividades hacia estos dos productos obtenidas con La_2O_3 muestra que la producción de gliceraldehído como un producto de deshidrogenación del glicerol es una ruta importante cuando se utilizan catalizadores básicos.

También es importante notar que la cantidad de productos generados mediante etapas de hidrogenación es mayor para La_2O_3 comparado con los otros catalizadores, lo que indica que la basicidad del catalizador también puede favorecer reacciones de hidrogenación.

En general, a 500 °C la conversión se incrementa por encima del 90% para todos los catalizadores pero la selectividad hacia hidroxiacetona no fue considerablemente modificada. A esta temperatura de reacción la selectividad hacia productos gaseosos incrementa en gran parte para la perovskita reducida debido a un efecto térmico y posiblemente a un efecto catalítico del Ni, ya que ha sido bien aceptado en la literatura que una de las propiedades que posee el níquel es el rompimiento de los enlaces C-C y C-H induciendo la descomposición de glicerol hacia productos gaseosos a altas temperaturas (600 °C – 900 °C). Sin embargo, es

posible sugerir que a 400 °C y 500 °C la temperatura no es suficientemente alta para favorecer estos rompimientos hasta el punto de generar productos gaseosos pero si es posible un rompimiento parcial de la cadena carbonosa por efecto de la temperatura y un efecto catalítico del níquel, sumado al carácter básico fuerte que presenta el óxido de lantano promoviendo así la formación de estos productos líquidos de menor peso molecular. En el **anexo 3**, se proponen las rutas de formación de estos productos a partir del glicerol.

Tabla IV-4. Actividad catalítica de los catalizadores basados en La-Ni en la reacción de deshidratación de glicerol en fase gaseosa a 400 °C y 500 °C durante 2.5 h.

	Catalizador					
	$LaNiO_3$		$LaNiO_3$ reducido		La_2O_3	
	Temperatura de reacción (°C)					
	400	500	400	500	400	500
Conversión (%)	72.2	93.3	75.6	95.8	96.5	100
Productos	**Selectividad (%)**					
Hidroxiacetona	22.9	21.4	26.5	22.8	21.5	19.7
Etilenglicol	12.5	13.2	14.1	8.9	14.2	5.3
1,2-propanodiol	5.3	8.2	9.6	7.0	8.0	3.1
Metanol	5.0	4.1	3.0	2.3	10.0	18.2
Propanaldehído	4.2	3.6	4.5	3.4	4.0	4.3
Glicidol	2.4	2.7	2.7	2.4	3.8	6.6
1,3-propanodiol	0.9	0.5	0.5	0.4	4.2	0.5
Acetona	0.4	1.7	0.3	1.1	0.8	4.4
Acetaldehído	1.1	0.9	1.2	1.5	2.3	3.6
Otros*	4.5	4.3	2.2	6.1	4.1	5.6
CO, CO_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6	9.4	15.8	3.2	17.8	4.4	12.0
Balance de carbono (%)	**68.6**	**76.4**	**67.8**	**73.7**	**77.3**	**83.3**

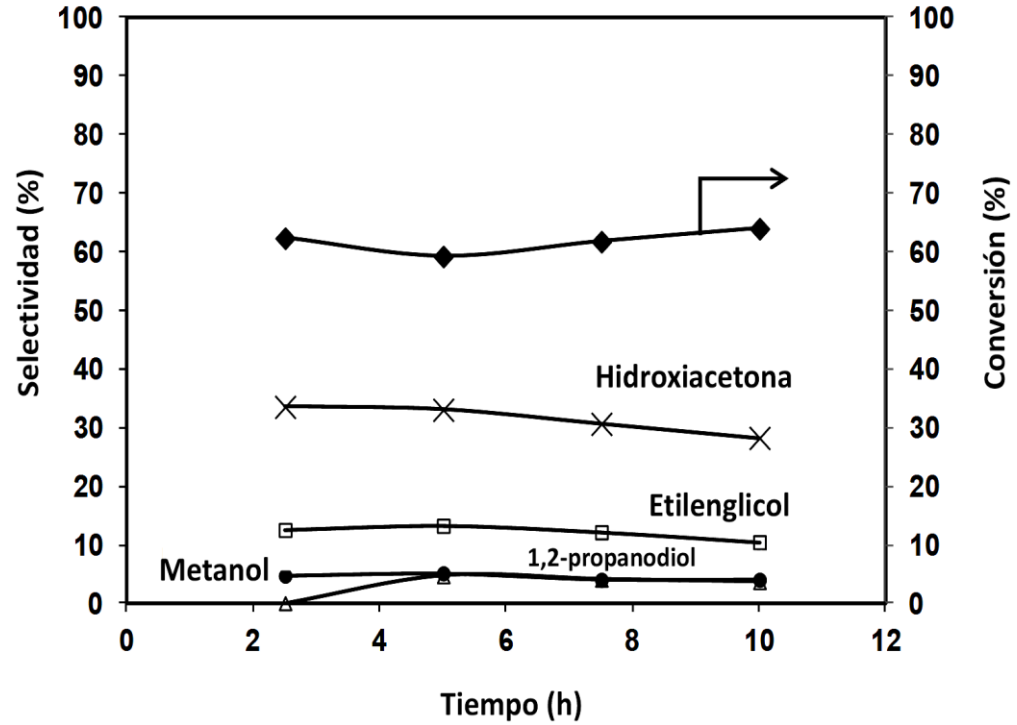
Por otra parte, a 500 °C es importante resaltar la selectividad a metanol como producto de descomposición y las selectividades hacia productos como propanaldehído, acetaldehído y acetona (suma de selectividades de 12.3% para el La_2O_3), donde la acetona puede ser obtenida mediante la hidro des-oxigenación de hidroxiacetona, mientras que los aldehídos pueden ser formados mediante un mecanismo de transferencia de hidrógeno [9].

La presencia de acroleína como producto de una doble deshidratación de glicerol no fue detectada. Sin embargo, el alil alcohol fue cuantificado como un posible producto de hidrogenación de la acroleína. Por lo tanto, aunque con estos catalizadores no se obtuvo altas selectividades a hidroxiacetona, se abre la posibilidad de obtener otros productos químicos de alto valor industrial.

IV.1.3. Evaluación de la estabilidad de los catalizadores

Debido a que no se observaron diferencias significativas en la actividad catalítica entre la perovskita reducida y no reducida, se evaluó la estabilidad de los catalizadores $LaNiO_3$ y La_2O_3 a 400 °C durante 10 h de reacción cuyos resultados se pueden observar en la **Figura IV-5.** Ambos catalizadores permanecen relativamente estables durante todo el tiempo de reacción en términos de la conversión de glicerol, mientras que la selectividad hacia hidroxiacetona disminuye un poco en función del tiempo debido a la formación de oligómeros que condensan a bajas temperaturas justo antes de la salida del reactor, lo que sugiere que la formación de estos polímeros no influye en la desactivación del catalizador, ya que no se formarían en los sitios activos de éste.

$LaNiO_3$



La_2O_3

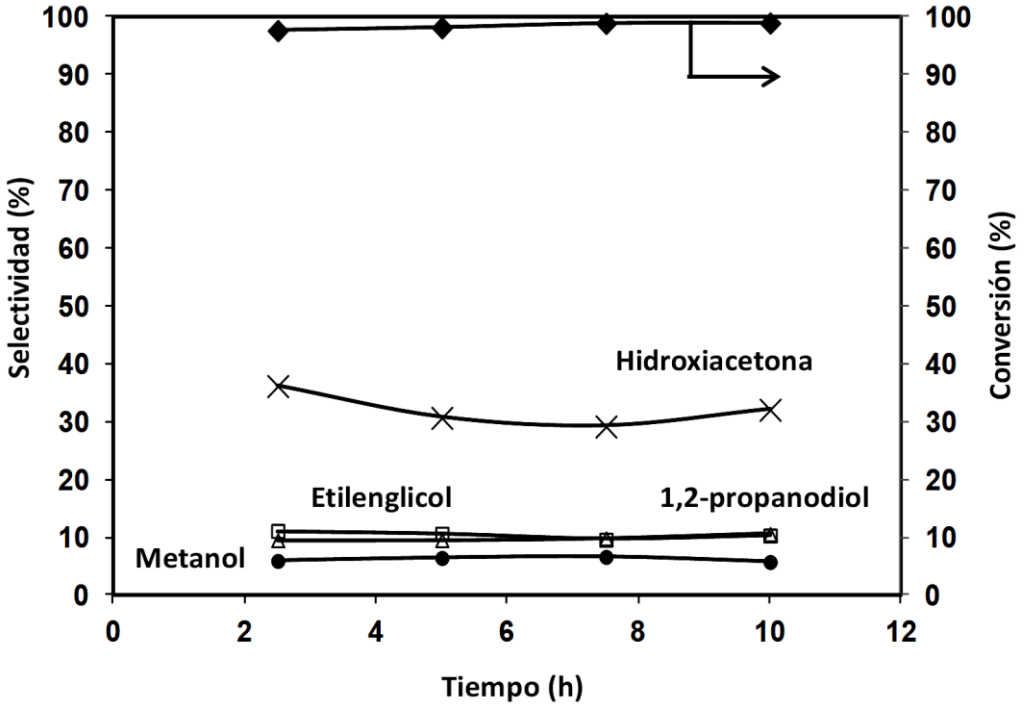


Figura IV-5. Estabilidad catalítica del $LaNiO_3$ y La_2O_3 a 400 °C y 200 mg de catalizador.

IV.1.4. Caracterización de los catalizadores después de reacción

En esta sección se hace una caracterización de los catalizadores después de reacción con el objetivo de identificar cambios en la naturaleza del catalizador y otros factores que pueden influir en la actividad como por ejemplo, la formación de coque sobre la superficie de los catalizadores. Por lo tanto, a través de la caracterización de los materiales antes y después de reacción se busca obtener una correlación entre sus propiedades físico-químicas y los resultados de la actividad catalítica.

Análisis termogravimétrico bajo atmósfera de aire fueron realizados para los catalizadores después de 2.5 h de reacción a 400 °C y los perfiles obtenidos se muestran en la **Figura IV-6**. Estos análisis fueron realizados utilizando 8 mg de muestra, con una rampa de calentamiento de 10 °C·min^{-1} desde temperatura ambiente hasta 800 °C con una isoterma de 10 minutos a esta temperatura.

Para el catalizador Ni°/La_2O_3 (línea azul) se observa una pérdida de masa alrededor de 3% a 350 °C debido a la desorción y descomposición térmica de los productos aún adsorbidos en la superficie del catalizador. A mayores temperaturas (entre 600 °C y 680 °C) se observa una segunda pérdida de masa (3%) correspondiente a la oxidación de carbón sólido generado sobre las partículas metálicas de níquel durante la descomposición de glicerol.

Para la perovskita no reducida (línea verde), el perfil de TGA es bastante diferente. El primer evento, que corresponde a una leve ganancia de masa sugiere una oxidación del catalizador alrededor de 300 °C. Esto puede estar relacionado con la regeneración de vacantes de oxígeno formadas en la estructura durante la reacción. Sin embargo, no se tiene ninguna evidencia experimental que la estructura perovskita recupere su forma original.

A 350 °C se observa una leve pérdida de masa (2%) correspondiente a la desorción y descomposición de productos orgánicos en la superficie del catalizador. Sin embargo, el perfil de TGA realizado para el mismo catalizador después de 10 h de reacción mostró una pérdida de masa de 8% pero como se observó en la gráfica de actividad, la conversión de glicerol no fue alterada después de 10 h a estas condiciones de reacción.

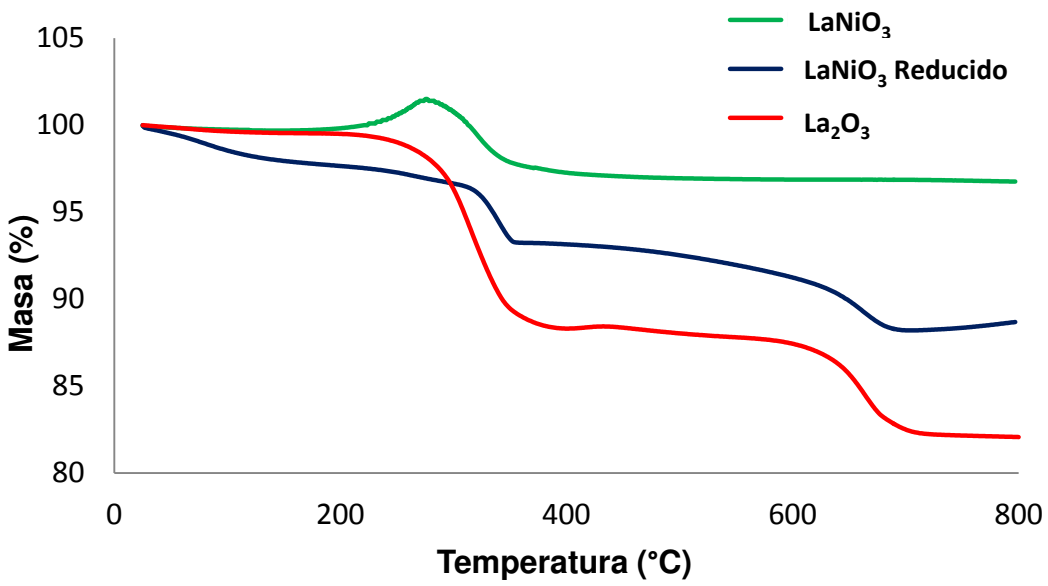


Figura IV-6. Perfiles de TGA del $LaNiO_3$, Ni°/La_2O_3 y La_2O_3 a 400 °C después de 2.5 h de reacción.

Por otra parte, para el La_2O_3 (línea roja) se observa que la cantidad de productos orgánicos depositados en la superficie es mucho mayor (11.6%) lo que indica que la interacción de estos productos con el óxido de lantano es más fuerte comparado con los demás catalizadores. La cantidad de coque depositado también fue mayor (6.3 %) sugiriendo que la deposición de carbono procede efectivamente sobre los sitios básicos del óxido de lantano. Esta tendencia también fue observada para los perfiles de TGA después de 10 h de reacción, los cuales mostraron una pérdida de masa a bajas temperaturas de 32.3% y a altas temperaturas de 7.8%.

Para determinar cambios en las fases cristalinas de los diferentes catalizadores durante el proceso catalítico, fueron realizados los respectivos análisis de difracción de rayos X (XRD) mostrados en la **Figura IV-7.** Los patrones de difracción de la perovskita reducida muestran que después de reacción no hay una modificación del catalizador, ya que la presencia de níquel metálico y óxido de lantano siguen siendo evidenciados. Para el La_2O_3 no hubo modificaciones, solo pequeños picos correspondientes a $La(OH)_3$ formado por la interacción del La_2O_3 con el agua. Para la perovskita sin reducir, el patrón de difracción corresponde a una estructura perovskita no estequiométrica ($LaNiO_{2.5}$) indicando una reducción parcial del catalizador durante la reacción a 400 °C. Esta observación está de acuerdo con lo reportado por Fierro y

colaboradores [10], quienes mostraron la aparición de vacancias de oxígeno en la perovskita en atmósfera de hidrógeno a bajas temperaturas (531 K). La formación de $LaNiO_{2.5}$ explica el pico de oxidación observado en el perfil de TGA, el cual correspondería a una re oxidación de la especie $LaNiO_{2.5}$.

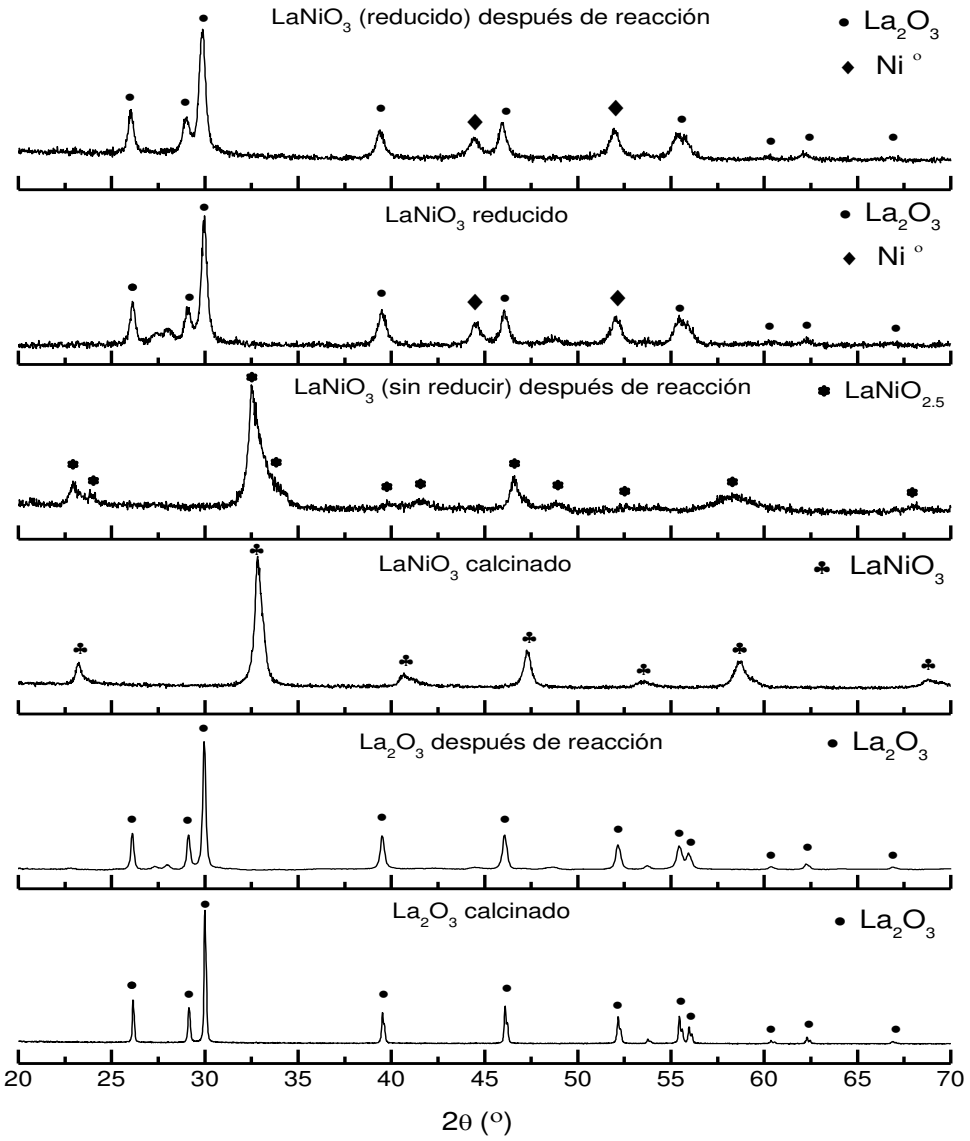


Figura IV-7. Patrones de difracción de $LaNiO_3$, Ni°/La_2O_3 y La_2O_3 antes y después de 2.5 h de reacción.

Estos resultados están indicando que durante la reacción hay un cambio en el estado de oxidación del Ni en la perovskita (de Ni^{3+} a Ni^{2+}) pero este cambio tampoco afecta de manera

relevante la actividad catalítica al igual que el Ni^0 evaluado en la perovskita reducida. Sin embargo, este movimiento de oxígeno en la perovskita durante la reacción puede influir de manera importante en la estabilidad del material ya que se ha encontrado que promueve procesos de gasificación de coque en la superficie del sólido.

Finalmente, en esta primera parte del capítulo se evaluó la actividad catalítica de la perovskita $LaNiO_3$ en la reacción de deshidratación y/o deshidrogenación de glicerol para formar hidroxiacetona. Los resultados mostraron altas conversiones de glicerol con los diferentes catalizadores evaluados, donde se estima que la reacción es gobernada por el carácter básico de éstos y no por un efecto catalítico del Ni. Por lo tanto, la basicidad de los catalizadores favorece la deshidratación y la deshidrogenación del glicerol a las condiciones de reacción usadas en este trabajo. No obstante, la selectividad a hidroxiacetona fue limitada debido a un efecto térmico junto con un posible efecto catalítico del níquel induciendo el rompimiento de la cadena carbonosa del glicerol, que llevó a la formación de productos de descomposición como metanol, etilenglicol, entre otros. Por lo tanto, para evitar estos inconvenientes y tratar de incrementar la selectividad a hidroxiacetona se propuso reemplazar completamente el Ni por Cu en la perovskita, ya que el cobre ha mostrado ser activo en reacciones que involucran etapas de deshidrogenación y deshidratación de polialcoholes sin romper la cadena carbonosa como se discutirá a continuación.

IV.2. Evaluación catalítica de la perovskita La_2CuO_4 en la reacción de deshidratación de glicerol

Tal como se discutió en la **sección IV.1.5**, la basicidad de los catalizadores puede promover la deshidratación y/o deshidrogenación de polialcoholes. Además se mencionó que la reacción de deshidrogenación procede preferentemente sobre un sitio metálico, donde la efectividad de ésta depende drásticamente del tipo de metal utilizado. En este sentido, muchos autores han reportado en la literatura el uso de catalizadores basados en cobre, donde éste representa la fase activa en reacciones que involucran etapas de deshidrogenación y deshidratación de

grupos alcoholes para generar grupos aldehídos o cetonas [8, 11-13]. Sin embargo, muchos autores enfocados en la producción de propanodioles a partir de glicerol también han reportado que el cobre favorece las reacciones de hidrogenación de aldehídos y cetonas para formar los respectivos alcoholes [14-17].

Particularmente catalizadores basados en cobre muestran alta actividad hacia estas reacciones debido a las propiedades intrínsecas que tiene el cobre de hidro-deshidrogenar los enlaces C-O en los polialcoholes [8], y también de romper selectivamente los enlaces C-O en lugar de romper la cadena carbonosa (C-C) del glicerol [17, 18], propiedades que son indispensables para el propósito de nuestra investigación.

Por lo tanto, apoyados en estos antecedentes surge una nueva hipótesis en la que se propone que basados en las propiedades básicas del óxido de lantano y las propiedades catalíticas del cobre, un catalizador sintetizado a partir de ambos sería un material apropiado para la síntesis de hidroxiacetona a partir de la deshidratación y deshidrogenación de glicerol. Con esto en mente, se sustituyó completamente el níquel por cobre en la síntesis de la perovskita por auto-combustión, donde se obtuvo una estructura perovskita del tipo K_2NiF_4 (estructura con fase Ruddlesden-Popper) con una composición La_2CuO_4, debido al estado de oxidación 2+ que presenta el cobre y a su coordinación cuadrado planar (**ver anexo 1)**. A continuación se mostraran los resultados obtenidos de la caracterización de este material y la actividad catalítica en la reacción de deshidratación y deshidrogenación de glicerol, los cuales también serán comparados con el óxido de lantano.

IV.2.1. Caracterización de la perovskita La_2CuO_4

La **Tabla IV-5** muestra la composición elemental de la perovskita La_2CuO_4 obtenida por ICP-OES. Los valores mostrados entre paréntesis corresponden a los porcentajes atómicos calculados teóricamente. Igual que para la perovskita $LaNiO_3$, la composición de La_2CuO_4 es muy cercana a la calculada teóricamente, lo que indica que no hay pérdida del metal durante el proceso de combustión. Además, según el patrón de difracción del material calcinado mostrado

en la **Figura IV-9** (a 25 °C) solo la fase perovskita fue obtenida, lo que sugiere que todo el cobre fue introducido en la estructura cristalina.

Tabla IV-5. Análisis elemental por ICP-OES de la perovskita La_2CuO_4.

Catalizador	Composición elemental (% atómico)	
	La	Cu
La_2CuO_4	66.0 (68.5)*	15.8 (15.8)*

*Valores teóricos

La **Figura IV-8** muestra el perfil de TPR-H_2 de éste material donde se observan dos etapas de reducción, la primera se presenta en el rango de temperatura entre 230 °C – 320 °C correspondiente a un consumo de hidrógeno de 1.8 mmol•g^{-1} y la segunda en un rango entre 420 °C – 550 °C con un consumo de hidrógeno de 0.7 mmol•g^{-1}. El pico más grande es atribuído a la reducción de la perovskita donde el estado de oxidación del cobre pasa de Cu^{2+} a Cu^{1+} llevando a la formación de una nueva fase (Cu_2O). Sin embargo, similar al perfil de la perovskita $LaNiO_3$, a bajas temperaturas en presencia de hidrógeno, la perovskita pasa por estructuras intermedias debido a la formación de vacancias de oxígeno, dando lugar en principio a la formación de la estructura $La_2CuO_{3.5}$ [19] y posteriormente a otra estructura con un mayor grado de reducción conocida como delafosita ($LaCuO_{2+x}$) la cual según lo reportado puede tener en su estructura Cu^{2+} y Cu^{1+} simultáneamente [20].

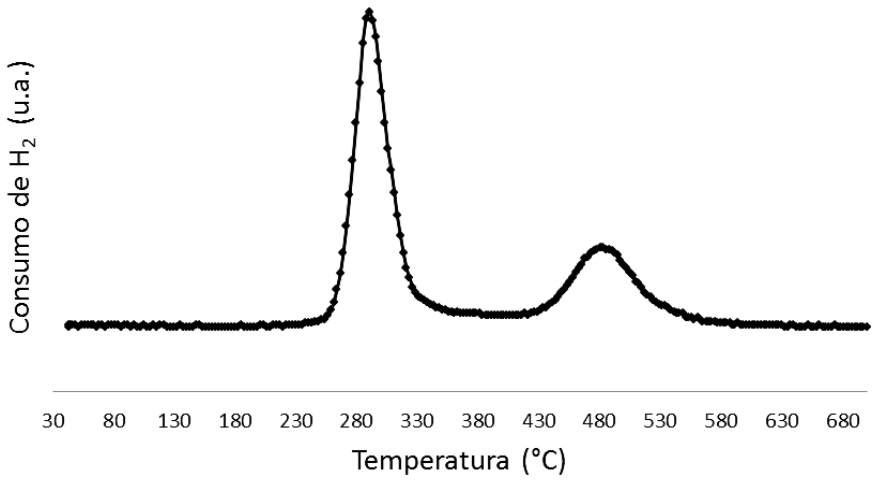


Figura IV-8. Perfil de TPR-H_2 de la perovskita La_2CuO_4.

La alta cantidad de hidrógeno consumido en la primera etapa prueba que la reducción del Cu^{2+} en La_2CuO_4 no es la única reacción que ocurre. Ha sido reportado para esta estructura que el Cu^{3+} asociado con un exceso de oxígeno están presentes en el compuesto, es decir es posible tener la composición La_2CuO_{4+y}, con $0 < y < 0.1$ [21]. Esto sugiere que la reducción del exceso de oxígeno en La_2CuO_{4+y} es removido a bajas temperaturas. También es de esperarse que si hubo formación de pequeñas partículas de CuO (no detectadas por DRX) durante la auto-combustión, la reducción de estas proceda a bajas temperaturas lo que implica un consumo adicional de hidrógeno.

La segunda etapa de reducción a mayores temperaturas es atribuída a la reducción del cobre hasta su estado metálico (Cu^0) [20, 22]. Las diferentes reacciones involucradas en la reducción de esta perovskita se proponen en las **ecuaciones IV.1 - IV.7**:

$$La_2CuO_{4+y} + yH_2 \rightarrow La_2CuO_4 + H_2O \qquad T: 230\ °C - 320\ °C \qquad \textbf{IV.1}$$

$$2La_2CuO_4 + H_2 \rightarrow 2LaCuO_{3.5} + H_2O \qquad T: 230\ °C - 320\ °C \qquad \textbf{IV.2}$$

$$2La_2CuO_{3.5} + H_2 \rightarrow 2LaCuO_{2+x} + La_2O_3 + H_2O \qquad T: 230\ °C - 320\ °C \qquad \textbf{IV.3}$$

$$2La_2CuO_4 + H_2 \rightarrow Cu_2O + 2La_2O_3 + H_2O \qquad T: 230\ °C - 320\ °C \qquad \textbf{IV.4}$$

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu^0 + H_2O \qquad T: 230\ °C - 320\ °C \qquad \textbf{IV.5}$$

$$Cu_2O + H_2 \rightarrow 2Cu^0 + H_2O \qquad T: 420\ °C - 550\ °C \qquad \textbf{IV.6}$$

$$2LaCuO_{2+x} + (2x+1)H_2 \rightarrow 2Cu^0 + La_2O_3 + (2x+1)H_2O \qquad T: 420\ °C - 550\ °C \qquad \textbf{IV.7}$$

Para indagar más a fondo sobre las posibles estructuras intermedias que se forman mediante la reducción de la perovskita La_2CuO_4 se llevó a cabo un análisis de difracción de rayos X in-situ, es decir tomando espectros de rayos X a determinadas temperaturas durante el proceso de reducción del material, lo cual permite hacer un seguimiento en los cambios de fases de la estructura cristalina en función de la temperatura de reducción.

En la **Figura IV-9** se muestran los patrones de difracción obtenidos a las diferentes temperaturas de reducción. A 25 °C se observa la fase cristalina correspondiente a la perovskita La_2CuO_4 (JCPDS PDF 22-0642) (ver **Anexo 1**).

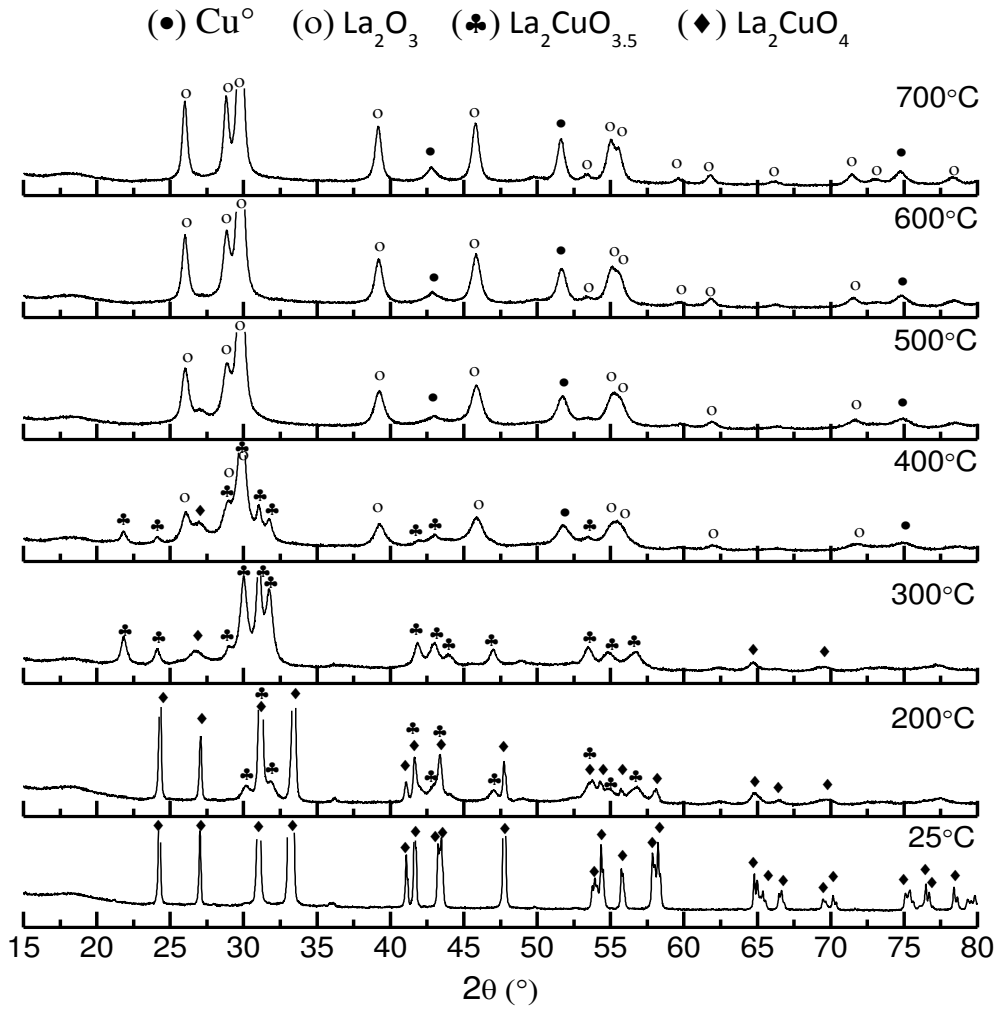


Figura IV-9. Patrones de difracción de la perovskita La_2CuO_4 obtenidos mediante la reducción in-situ del material en atmósfera de hidrógeno.

Cuando la temperatura incrementa a 200 °C se observa la presencia de una nueva fase indicando un cambio en la estructura de la red cristalina, aunque la fase inicial de la perovskita sigue presente. A 300 °C se obtiene una fase completamente diferente correspondiente a una estructura no estequiométrica ($La_2CuO_{3.5}$) formada por la generación de vacantes de oxígeno en la estructura, resultado que está de acuerdo con lo inferido en el análisis de TPR-H_2. A 400 °C se observa claramente que la fase $La_2CuO_{3.5}$ comienza a desaparecer para dar lugar a la formación

de La_2O_3 y Cu^0, fases que son claramente evidenciadas a 600 °C y 700 °C. Esta tendencia también está de acuerdo con lo analizado para el segundo pico de reducción observado en el perfil de TPR-H_2.

Por otra parte, la **Tabla IV-6** muestra los porcentajes atómicos de Lantano, cobre y oxígeno presentes en la superficie del catalizador antes de reacción (% carbono se debe a una contaminación de la muestra con el ambiente). La alta relación La/Cu obtenida es de esperarse por la proporción de átomos de lantano en la composición del catalizador. El alto contenido de lantano y oxígeno puede sugerir una alta cantidad de sitios básicos presentes en la superficie del catalizador. Sin embargo, no fue posible corroborar este supuesto sobre la basicidad del catalizador debido a su baja área superficial (menor de 10 m^2/g) que no permitió una adecuada adsorción de CO_2 en el análisis de TPD.

Tabla IV-6. Composición superficial de la perovskita La_2CuO_4.

Catalizador	Composición en la superficie (% atómico)					Estado del Cu
	La	O	C	Cu	La/Cu	
La_2CuO_4	16.3	56.5	20.6	6.5	2.5	Cu^{2+}

IV.2.2. Actividad catalítica de La_2CuO_4 en la reacción de deshidratación de glicerol

IV.2.2.1. Influencia de la temperatura de reacción

La transformación de glicerol usando La_2CuO_4 como catalizador fue evaluada en un rango de temperatura entre 260 °C y 400 °C usando un flujo de 0.02 mL/min de glicerol puro, 1g de catalizador y un tiempo de reacción de 2.5 h.

La **Tabla IV-7** presenta los resultados de actividad catalítica de La_2CuO_4 en función de la temperatura de reacción. Se observa que la conversión de glicerol es casi completa a bajas temperaturas de reacción (260 °C y 280 °C) y disminuye considerablemente con el aumento de temperatura hasta alcanzar un mínimo a 350 °C. Esta disminución en la conversión de glicerol

se debe a la obstrucción de los sitios activos del catalizador por la formación de coque que se favorece a mayores temperaturas de reacción como se observa en el perfil de TGA mostrado más adelante en la **Figura IV-13**. Luego a 400 °C, la temperatura es suficientemente alta para favorecer la formación de productos en fase gaseosa (CH_4, CO_2, H_2 y CO) y por esto la conversión se incrementa de nuevo.

Por otra parte, se observa que a bajas temperaturas la selectividad hacia hidroxiacetona alcanza valores alrededor del 75%. También, a estas condiciones de reacción se generaron piruvaldehído y gliceraldehído en cantidades significativas mientras que otros productos como 1,2-propanodiol, glicidol, propanaldehído, etilenglicol, metanol y 1-propanol fueron detectados con muy bajas concentraciones.

Tabla IV-7. Influencia de la temperatura de reacción en la actividad catalítica de La_2CuO_4.

	Temperatura de reacción (°C)				
	260	**280**	**300**	**350**	**400**
Conversión	97.7	99.6	89.5	58.2	82.4
Productos	**Selectividad (%)**				
Hidroxiacetona	74.2	76.6	39.4	17.2	21.0
Piruvaldehído	14.6	13.9	4.66	4.05	1.21
Gliceraldehído	3.40	2.50	1.61	2.02	1.18
Otros	4.10	3.30	2.03	14.5	33.3
Balance de carbono (%)	96.3	96.3	47.7	37.8	56.7
Hidrógeno (% molar)	10.8	11.4	9.09	5.80	5.08

Esta misma tendencia fue observada por Sato y colaboradores [11], quienes mostraron que para un catalizador cobre-alúmina (Cu-Al_2O_3) la desactivación del catalizador tuvo lugar tan pronto como la temperatura excede los 300 °C. Por lo tanto, nuestros resultados junto con los obtenidos por estos autores muestran que es posible obtener altas selectividades a hidroxiacetona usando catalizadores basados en cobre independientemente de la naturaleza ácida o básica del óxido utilizado.

IV.2.2.2. Influencia del tiempo de contacto

Para observar la influencia del tiempo de contacto en la reactividad del glicerol a 280 °C se varío la masa da catalizador entre 50 mg y 400 mg dejando el flujo de glicerol constante. Las curvas obtenidas para el rendimiento de los productos principales de reacción en función del tiempo de contacto se muestran en la **Figura IV-10.**

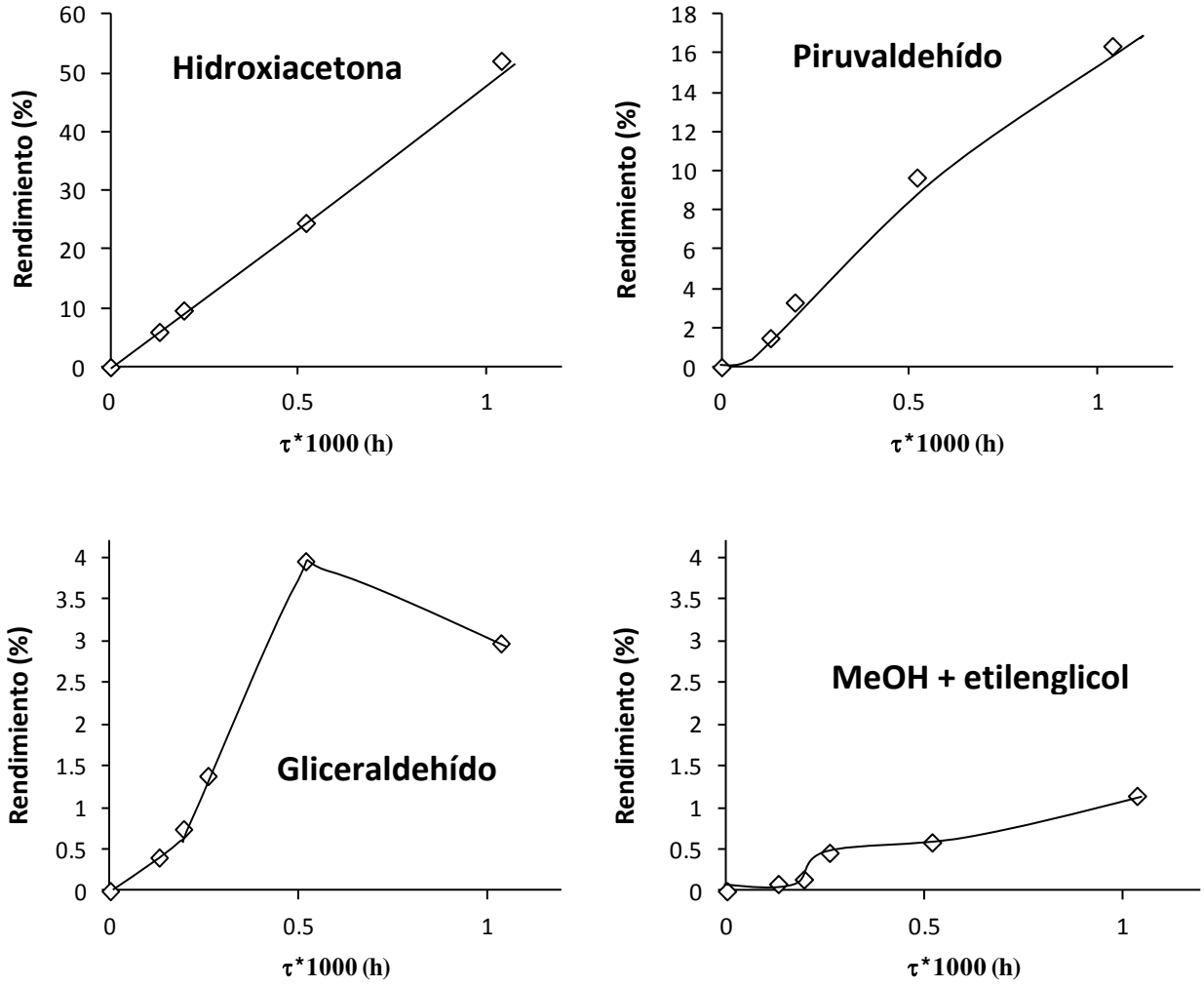


Figura IV-10. Influencia del tiempo de contacto sobre el rendimiento de los productos. Condiciones de reacción: Masa de catalizador 50mg – 400mg, flujo total gas: 33.3 mL•min^{-1} (20% glicerol en atmósfera de N_2), temperatura de reacción 280 °C, tiempo de reacción 2.5 h.

Aunque la forma de las curvas no muestra una tendencia clara sobre cuales productos son primarios y cuales secundarios(es decir que se forman a partir de la transformación de productos primarios), basados en los resultados obtenidos es posible sugerir que la hidroxiacetona corresponde a un producto primario por la deshidratación directa del glicerol, pero también es posible sugerir que el gliceraldehído también es un producto primario ya que la formación de etilenglicol, metanol y piruvaldehído se pueden formar a partir de este, lo que explica la caída en el rendimiento cuando se llega a tiempos de contacto mayores. Sin embargo, el metanol y etilenglicol son generados con bajos rendimientos solo cuando el tiempo de contacto supera 0.2 x 10^{-3} h. Ambos productos son generados a partir de gliceraldehído mediante una ruptura de un enlace C-C. No obstante, a condiciones de baja temperatura el rompimiento C-C no poco favorecido sobre todo cuando se tiene un catalizador basado en cobre. De la figura también se observa que el rendimiento de la hidroxiacetona no disminuye con el aumento en el tiempo de contacto, lo que sugiere que la producción de piruvaldehído a partir de la deshidrogenación de la hidroxiacetona es mínima, lo que sugiere que la principal ruta de formación de piruvaldehído es a partir de la transformación de gliceraldehído. Estos resultados muestran que la hidroxiacetona es un producto termodinámicamente muy estable a las condiciones de reacción evaluadas y que incrementa linealmente en función del tiempo de contacto, lo que sugiere una posible producción a mayor escala usando este tipo de catalizador.

IV.2.3. Caracterización del catalizador después de reducción y después de reacción

IV.2.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

La **Figura IV-11** muestra los patrones de difracción de la perovskita La_2CuO_4 después de reacción a 260 °C y 350 °C y después de reducción 330 °C. Después de 2.5 h de reacción a 260 °C y 350 °C se puede observar que la fase perovskita desaparece completamente, dando lugar a la formación de diferentes fases de lantano: Hidróxido de lantano ($La(OH)_3$), oxo-hidróxido de lantano (LaOOH) y óxido de lantano (La_2O_3). Por otra parte, para el cobre fueron identificados picos de difracción correspondientes a Cu_2O confirmando la reducción de Cu^{2+} a Cu^{1+} bajo

nuestras condiciones de reacción. Sin embargo, la identificación de otra fase correspondiente a una estructura no estequiométrica conocida como delafosita ($LaCuO_{2+x}$) sugiere la existencia de Cu^{1+} en la estructura pero también de Cu^{2+} [23].

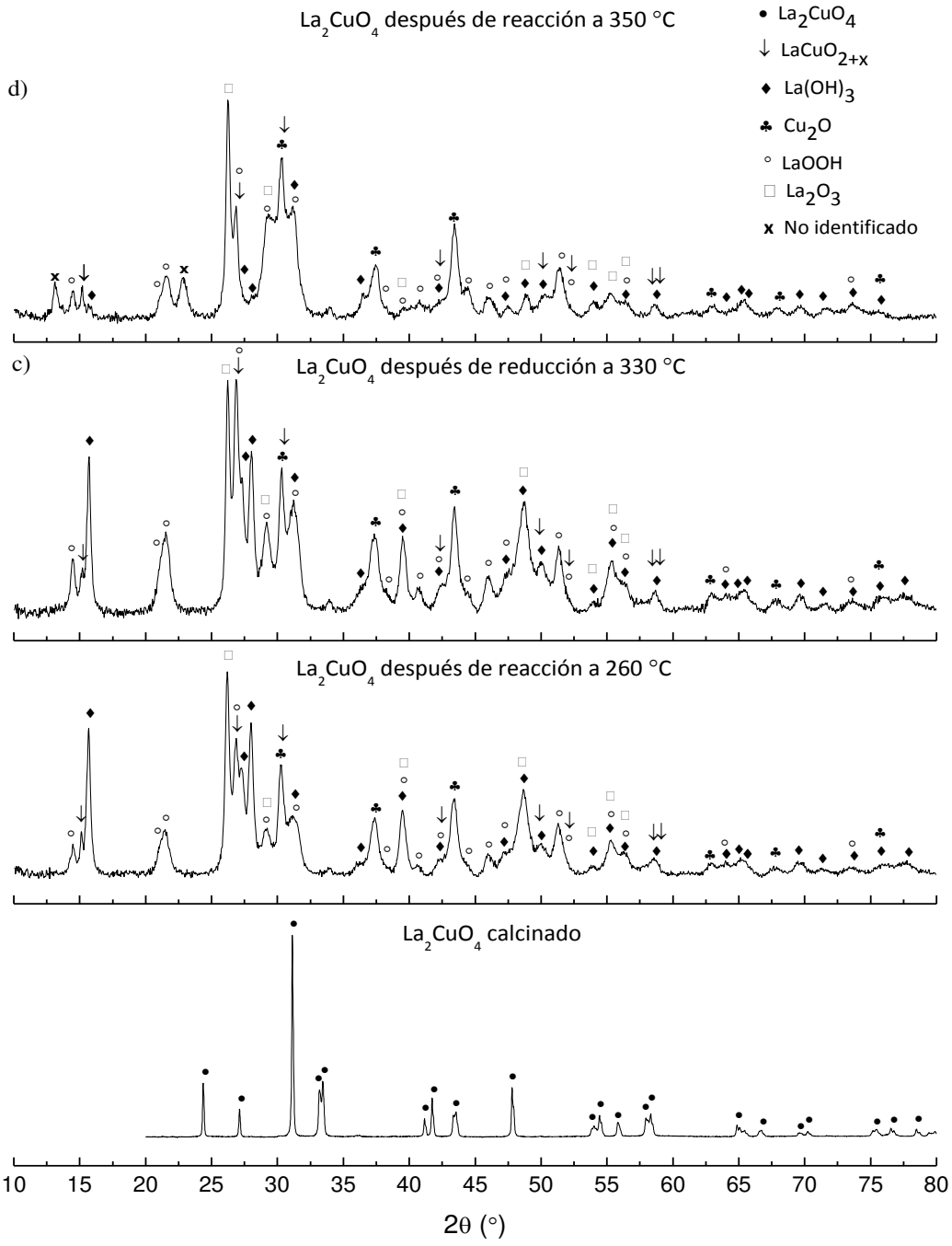


Figura IV-11. Patrones de difracción de La_2CuO_4 después de reacción a 260 °C y 350 °C y después de reducción a 330 °C.

La presencia de Cu^{1+} después de reacción puede explicarse por la formación de hidrógeno durante la reacción, tal como se observa en la **Tabla IV-7**. Sin embargo, también puede ser atribuído a las propiedades reductoras del glicerol tal como lo reportó Jin y colaboradores [24]. El patrón de difracción obtenido después de reducción de la perovskita a 330 °C muestra fases similares a las identificadas después de reacción 260 °C excepto solo por la intensidad de la señal de LaOOH que es más visible para el catalizador previamente reducido a 330 °C, lo que está de acuerdo con lo reportado por Neumann y colaboradores quienes mostraron la formación de LaOOH a temperaturas cercanas a 330 °C [25].

Por otra parte, cuando la reacción es realizada a 260 °C la intensidad de las señales correspondientes a la fase $La(OH)_3$ son más visibles comparado con el perfil de la reacción realizada a 350 °C debido a la baja estabilidad térmica del $La(OH)_3$ [25].

IV.2.3.2. Espectroscopía foto-electrónica de rayos X (XPS)

Para obtener información más detallada sobre los cambios de fase en la superficie del catalizador, se realizaron análisis de XPS antes y después de reacción a 260 °C, donde los respectivos perfiles se muestran en la Figura IV-12.

El perfil obtenido para el catalizador calcinado muestra una banda intensa a una energía de enlace de 933.6 eV correspondiente a la señal $2p^{3/2}$ del cobre, la cual junto con los dos picos satélites observados a mayores energías de enlace son característicos del Cu^{2+} indicando que efectivamente solo se tiene Cu en su estado de oxidación 2+ en la superficie del catalizador [26]. Después de reacción, se observa un desplazamiento de la banda más grande hacia energías de enlace menores (931.7 eV) que junto con la disminución de la intensidad de los picos satélite indica la formación de especies de cobre reducidas, es decir, esta señal es característica de Cu^{1+} pero también de Cu^0. Sin embargo, la diferenciación de estas dos especies es posible analizando el parámetro Auger [27]. El parámetro Auger para las especies de cobre fue determinado utilizando muestras estándar Cu(II), Cu(I) y Cobre metálico y los valores obtenidos fueron 1851.2 eV, 1848.9 eV y 1851.2 eV respectivamente. Para el catalizador antes

de reacción el parámetro Auger obtenido fue de 1851.6 eV indicando la presencia solo de Cu(II) ya que a las condiciones que se tiene el catalizador calcinado no es posible obtener cobre metálico. Igualmente, el parámetro Auger para el catalizador después de reacción arrojo un valor de 1848.9 eV, energía que corresponde a la presencia de Cu(I). Por lo tanto, del perfil obtenido después de reacción a 260 °C es evidente que la relación Cu^{2+}/ Cu^{1+} es menor que uno indicando que en la superficie del catalizador se tiene una mayor proporción de Cu^{1+}. Finalmente, estos resultados están de acuerdo con lo observado en los patrones de difracción donde se detectaron principalmente la especie Cu_2O (cuprita) pero también la fase delafosita $LaCuO_{2+x}$.

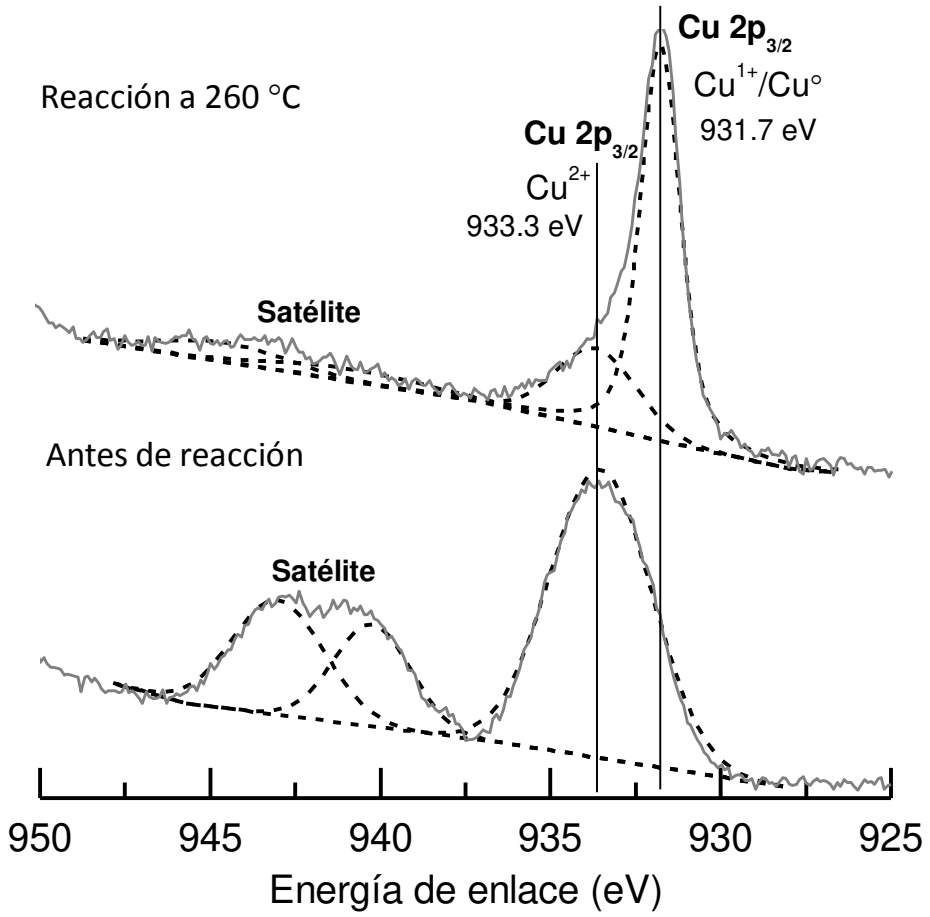


Figura IV-12. Espectros de XPS de la perovskita La_2CuO_4 antes y después de reacción.

IV.2.3.3. Análisis termogravimétrico

Después de reacción también se llevó a cabo un análisis termogravimétrico de los catalizadores. La importancia de este análisis está relacionada con la estabilidad del catalizador, ya que como el sólido tiene un área superficial tan baja (menor de 10 m^2/g) la deposición de coque sobre la superficie, incluso en bajas cantidades, puede causar una drástica desactivación del catalizador. Debido a esto, es necesario tener conocimiento de las especies presentes en la superficie en cada uno de los eventos térmicos y de esta manera, tener información que soporte lo observado en los resultados de la estabilidad del catalizador, es decir, es necesario tener certeza si las pérdidas de masa en los perfiles corresponden realmente a la formación de coque o a otras especies. Por lo tanto, para obtener información acerca de las especies que se forman a medida que se van presentando los eventos térmicos, el equipo de TGA fue acoplado a un espectrómetro de masas. Estos análisis se realizaron en atmósfera de aire utilizando 8 mg de muestra, con una rampa de calentamiento de 5 °C·min^{-1} desde temperatura ambiente hasta 800 °C. Los perfiles obtenidos para los catalizadores después de reacción a 260 °C y 350 °C se muestran en la **Figura IV-13.**

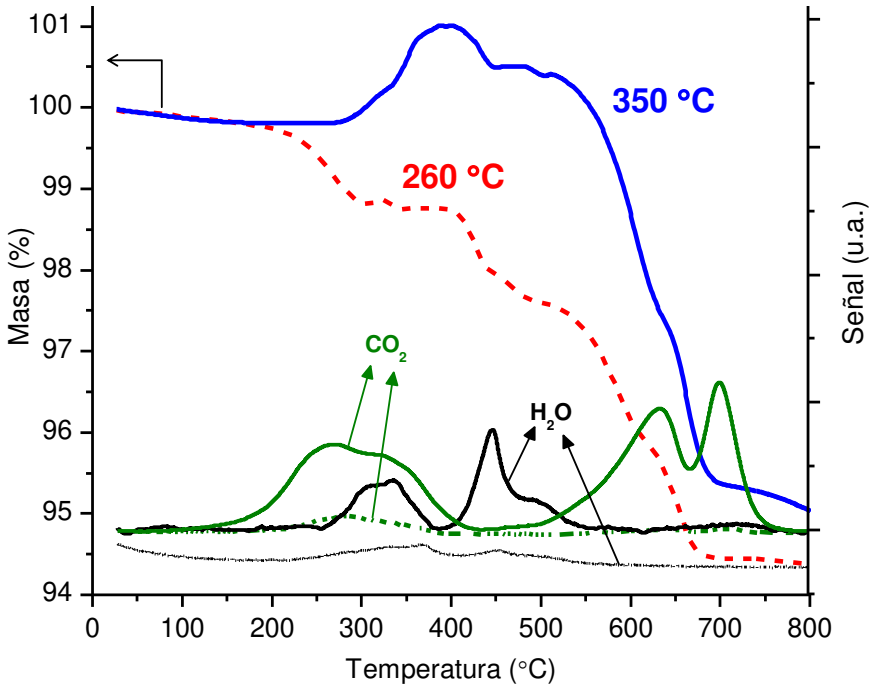


Figura IV-13. Perfiles de TGA-MS de los catalizadores después de reacción a 260 °C y 350 °C.

En la figura se observan grandes diferencias entre los perfiles obtenidos a ambas temperaturas de reacción. Para la muestra después de reacción a 260 °C, la pérdida de masa entre 150 °C y 300 °C puede ser atribuído a la presencia de reactivo y productos que permanecen adsorbidos en la superficie del catalizador (glicerol, hidroxiacetona, etc). Esta pérdida de masa es menos visible cuando la reacción fue llevada a cabo a 350 °C debido a que la adsorción de los productos a esta temperatura es menos favorable. Posteriormente, entre 300 °C y 410 °C se observa un incremento en la masa debido a la oxidación de las especies Cu^{1+} a Cu^{2+}. Esta ganancia de masa es igual a 1.2 % para el catalizador después de reacción 350 °C y 0.04% para el catalizador después de reacción a 260 °C. Sin embargo no es posible hacer una estimación del oxígeno ganado debido a los procesos de compensación relacionados con la posible oxidación de compuestos carbonosos presentes en la superficie de la muestra tal como lo indican las señales de CO_2 detectadas por el espectrómetro de masas. La pérdida de masa entre 410 °C y 450 °C es atribuída a la transformación de la especie $La(OH)_3$ a LaOOH y posteriormente a La_2O_3 [25]. La deshidratación de $La(OH)_3$ es confirmada por la señal de agua obtenida por el espectrómetro de masas donde CO_2 no fue detectado en este rango de temperatura.

A mayores temperaturas 550 °C - 700 °C las pérdidas de masas pueden ser atribuídas a depósitos carbonosos. En este rango de temperatura el catalizador después de reacción a 350 °C mostró una pérdida de masa de 5.5% mientras que el catalizador después de reacción a 260 °C mostro tan solo una pérdida de masa de 3.0%

IV.2.4. Evaluación del estado de oxidación del cobre en la actividad catalítica

Uno de los parámetros más importantes en catálisis es la determinación de la especie que constituye el sitio activo del catalizador para una reacción determinada. En esta sección del trabajo se busca determinar la influencia del estado de oxidación del Cu en la actividad catalítica de la reacción de deshidratación y deshidrogenación de glicerol, la cual constituye un parámetro clave para maximizar la producción de hidroxiacetona a partir de glicerol utilizando catalizadores basados en cobre.

IV.2.4.1. Efecto del estado de oxidación del cobre en la actividad catalítica

Según los resultados de caracterización de la perovskita La_2CuO_4 mediante TPR y XRD In-situ, es posible obtenerse diferentes fases cristalinas a partir de la reducción controlada de éste material, es decir, especies donde el cobre se encuentra en sus diferentes estados de oxidación y posiblemente interfieran en la actividad del catalizador. Debido a esto se realizaron tres reacciones a las mismas condiciones de operación (280 °C, 1g de catalizador y 2.5 h de reacción) donde se evalúa el efecto del estado de oxidación del cobre en el catalizador. En la primera reacción no se hace ningún pretratamiento del catalizador donde se garantiza que todo el cobre está como Cu^{2+}. En la segunda reacción el catalizador es reducido a 330 °C antes de reacción, donde se tendría el cobre como Cu^{1+} (aunque no se tenga completa certeza sobre la naturaleza de la fase cristalina presente debido a la formación de diferentes fases intermedias). Finalmente en la tercera reacción el catalizador es previamente reducido a 600 °C donde se obtendría cobre metálico soportado en óxido de lantano (Cu^0/La_2O_3). En la **Tabla IV-8** se muestran los resultados de actividad catalítica de los catalizadores basados en los diferentes estados de oxidación del cobre y comparados con el óxido de lantano.

Tabla IV-8. Influencia del estado de oxidación en la actividad catalítica a 280 °C.

	Temperatura de reducción (°C)			
	NR[a]	**330**	**600**	**La_2O_3**
Estado de oxidación (Cu)	Cu^{2+}	Cu^{1+}	Cu^0	-----
Conversión	99.6	93.0	42.0	43.0
Productos	**Selectividad (%)**			
Hidroxiacetona	76.6	47.0	13.1	16.5
Piruvaldehído	13.9	16.9	4.20	6.49
Gliceraldehído	2.50	4.20	2.70	1.20
Otros	3.30	2.80	3.90	20.7
Balance de carbon (%)	96.3	70.9	23.9	44.9

[a] No reducida

Es necesario precisar que las diferencias en la actividad catalítica de las diferentes especies no se deben a cambios texturales del catalizador ya que éste posee muy bajas áreas superficiales las cuales no son modificadas por efectos de la reducción.

En la tabla se observa que la mejor actividad catalítica se alcanza con el catalizador que no es reducido previamente, mostrando de forma inequívoca que las especies de cobre metálico no son requeridas para llevarse a cabo la reacción de deshidratación y/o deshidrogenación de glicerol. Para el catalizador reducido previamente a 330 °C la actividad catalítica es menor comparado con el catalizador sin reducir, aunque los valores de conversión son similarmente altos. Esto sugiere que las especies de Cu^{1+} generadas bajo el tratamiento de hidrógeno son menos activas que aquellas especies parcialmente reducidas a partir de La_2CuO_4 generadas en presencia de glicerol durante el tiempo de reacción. Esto podría sugerir que la fase $La_2CuO_{3.5}$ detectada a 300 °C en el análisis de XRD In-situ bajo atmósfera de hidrógeno solo sería una fase intermedia de reducción pero no correspondería a una fase activa para la reacción, donde se requiere un mayor grado de reducción para obtener especies $LaCuO_{2+x}$ y Cu_2O como se observó en el difractograma correspondiente al catalizador reducido a 330 °C en atmósfera de hidrógeno (ver **Figura IV-11)**, donde la rampa de temperatura para la reducción fue menor comparado con el análisis de XRD in-situ permitiendo un mayor grado de reducción del catalizador en función del tiempo obteniéndose las mismas fases identificadas en el difractograma después de reacción a 260 °C. Sin embargo, a pesar de la similitud en las señales, las intensidades difieren de un difractograma a otro y esto puede estar relacionado con la densidad de sitios activos en la superficie que puede afectar la selectividad hacia hidroxiacetona.

Por otra parte, la actividad catalítica del Cu_2O fue evaluada a las mismas condiciones de reacción usando una muestra comercial. Los resultados mostraron una conversión de glicerol de 73.2% y una selectividad hacia hidroxiacetona de 49.6%. Estos resultados muestran que la fase cuprita es activa para la formación de hidroxiacetona a partir de glicerol pero es menos activa que la perovskita La_2CuO_4, la cual presenta las especies de cobre $LaCuO_{2+x}$ y Cu_2O pero

asociadas a las fases $La(OH)_3$, LaOOH y La_2O_3 mostrando que la basicidad de estas especies también interviene de manera importante en la actividad.

Es interesante notar que la actividad del catalizador reducido previamente a 600 °C (Cu^0/ La_2O_3) es aproximadamente la misma que se obtuvo para el La_2O_3, probando que el cobre metálico no es una fase activa para la deshidratación y/o deshidrogenación de glicerol a nuestras condiciones experimentales. El valor tan bajo en balance de carbono muestra que el cobre metálico favorece la deposición de carbón y por lo tanto la desactivación de éste. Resultados similares han sido reportados en la literatura a condiciones de reacción muy cercanas a las nuestras (260 °C, en fase gaseosa) que han mostrado que el cobre metálico es una fase activa para producir hidroxiacetona cuando se utilizan soportes catalíticos de naturaleza ácida tipo Lewis como Al_2O_3, ZrO_2, Fe_2O_3 o SiO_2 [11], donde el mecanismo de deshidratación del glicerol se debe a una protonación del grupo hidroxilo. Estos autores, también evaluaron catalizadores basados en cobre metálico soportado en óxidos básicos como MgO y CeO_2 y al igual que nuestros resultados encontraron actividades muy bajas [11]. Sin embargo, los autores concluyen que catalizadores básicos no son activos en la formación de hidroxiacetona a partir de glicerol lo que contrasta con los resultados obtenidos en este trabajo, ya que las conclusiones se basan únicamente en el cobre metálico como fase activa en la reacción y no evaluaron el efecto de las especies Cu^{2+} y Cu^{1+} en la actividad catalítica. Por lo tanto, basados en los resultados obtenidos, se sugiere que la alta conversión de glicerol y la alta selectividad a hidroxiacetona que presenta la perovskita La_2CuO_4 se debe a un efecto cooperativo entre la basicidad de las especies de lantano que se forman durante la reducción parcial de la estructura perovskita y las especies de cobre (Cu^{2+} y Cu^{1+}) que son activas en la deshidratación del glicerol, mostrando así, que los catalizadores básicos que poseen estas especies Cu^{2+} y Cu^{1+}, son bastante activos en la producción de hidroxiacetona a partir de glicerol.

IV.2.5. Evaluación de la estabilidad de catalítica de La_2CuO_4

La estabilidad de la perovskita La_2CuO_4 fue evaluada durante 20 h de reacción usando 1g de catalizador a 260 °C. La **Figura IV-14** muestra los perfiles de conversión y selectividad obtenidos durante el tiempo de reacción, los cuales muestran que la conversión de glicerol es casi completa y permanece constante con el tiempo, mientras que la selectividad hacia hidroxiacetona permanece constante a un valor alrededor del 80%.

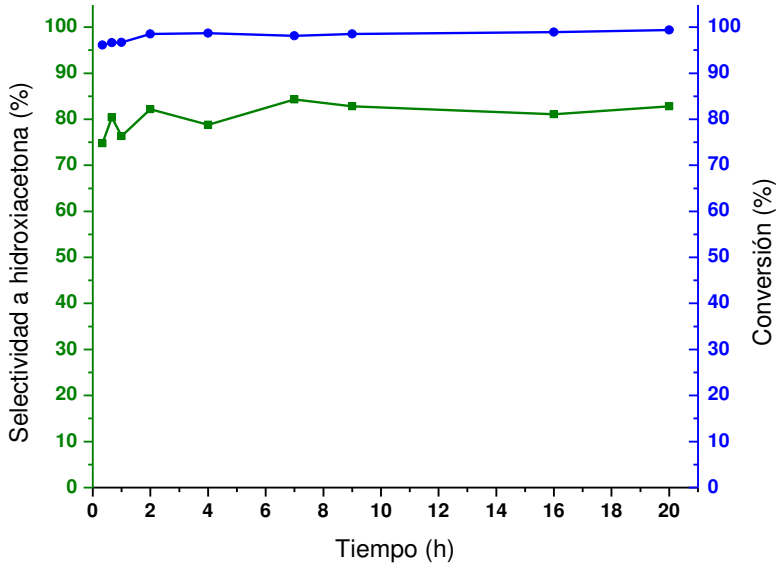


Figura IV-14. Estabilidad de la perovskita La_2CuO_4 durante 20 h de reacción a 260 °C, 1g catalizador.

Esta tendencia muestra que el catalizador es activo y estable durante un periodo prolongado de tiempo y su estabilidad puede estar relacionada con la reducción parcial que muestra la perovskita durante la reacción, la cual tiene asociado la formación de vacantes de oxígeno que como se mencionó en el capítulo de introducción, corresponden a sitios activos en los procesos de oxidación de coque en la superficie del catalizador. Por lo tanto, este movimiento de oxígeno en la superficie puede participar de manera importante en la estabilidad del catalizador.

IV.3. Discusión sobre las rutas de formación de hidroxiacetona

Como se ha reportado en la literatura, el papel de las propiedades ácido-base de los catalizadores ha sido estudiado por varios autores [28, 29], donde el mecanismo de la

transformación de glicerol sobre sitios ácidos tipo Lewis ha sido ampliamente aceptado en la literatura [9, 30]. La primera etapa consiste en la protonación de uno de los dos grupos hidroxilos primarios. Posteriormente, a partir del glicerol protonado, la hidroxiacetona (acetol) es generado a través de la salida de una molécula de agua acompañado por una etapa de tautomerización [31]. Sin embargo, el mecanismo de formación de hidroxiacetona sobre catalizadores básicos aún está bajo discusión en la literatura. Según lo reportado hasta el momento, la reacción puede proceder mediante una reacción de deshidratación directa o mediante una reacción de deshidrogenación como una etapa inicial [6, 32] y ha sido admitido que los catalizadores básicos promueven tanto la reacción de deshidratación como la reacción de deshidrogenación de alcoholes [33, 34]. Muchas investigaciones sobre la producción de 1,2-propanodiol a partir de glicerol han mostrado que la reacción en fase líquida requiere de altas presiones de hidrógeno [35, 36]. Sin embargo, algunos autores han sugerido que al utilizar catalizadores básicos es posible hacer la reacción en atmósfera inerte ya que el hidrógeno requerido se genera de manera in-situ mediante la deshidrogenación de glicerol que lleva a la formación de gliceraldehído [37, 38]. Estos mismos autores proponen que bajo condiciones de hidrogenólisis, la deshidrogenación de glicerol depende drásticamente de la naturaleza del sitio metálico del catalizador, es decir, la etapa de deshidrogenación procede en la superficie del sitio metálico mientras que la deshidratación es favorecida en los sitios básicos presentes en la superficie del catalizador. Por lo tanto se propone que tanto la reacción de deshidratación como la reacción de deshidrogenación pueden ser la primera etapa sobre los sitios básicos y metálicos presentes en el catalizador.

En particular, bajo las condiciones de reacción utilizadas para la perovskita $LaNiO_3$, la reacción de deshidrogenación de glicerol tuvo lugar debido a la cantidad de hidrógeno (10% molar) que fue detectado en la fase gaseosa a la salida del reactor. Resultado que es soportado por la caracterización de la perovskita $LaNiO_3$ después de reacción mostrada en la **Figura IV-7**, la cual mostró un cambio de fase durante la reacción debido a una reducción parcial. Sin embargo, el gliceraldehído no fue detectado en los productos líquidos probablemente debido a su descomposición para formar productos como metanol y etilenglicol [39].

Finalmente, basados en el análisis anterior sugerimos que la ruta de deshidratación directa de glicerol es la misma para todos los catalizadores evaluados ya que los sitios básicos para las perovskitas $LaNiO_3$ y La_2CuO_4 corresponden a iones oxígeno (O_2^-) presentes en la superficie [40], mientras que para el óxido de lantano los sitios básicos corresponden a especies iónicas (O^-, O^{2-}, O_2^{2-}) [41]. Por lo tanto, proponemos el siguiente esquema de reacción descrito en la **Figura IV-15,** donde se observa la función del catalizador en la deshidratación del glicerol. En este esquema se propone la eliminación de un grupo OH primario de la molécula de glicerol, el cual está de acuerdo con el estudio realizado por Sato y colaboradores, quienes mostraron que el La_2O_3 cataliza predominantemente la descomposición del 1,3-butanodiol a 3-buten-2-ol, mientras que el producto de la eliminación del grupo OH secundario no fue detectado [8]. Por lo tanto, la deshidratación de glicerol procede mediante la formación de un enol intermediario, el cual taotumeriza rápidamente hacia su especie más estable que es la hidroxiacetona. Luego, el hidrógeno adsorbido en la superficie del catalizador puede desorberse como H_2O a partir de la recombinación del grupo -OH saliente con especies de la forma M-OH (con M= La, Ni o Cu) o la combinación de 2 especies M-OH para formar hidrógeno y de esta forma regenerar el sitio activo del catalizador (M-O^-) [42].

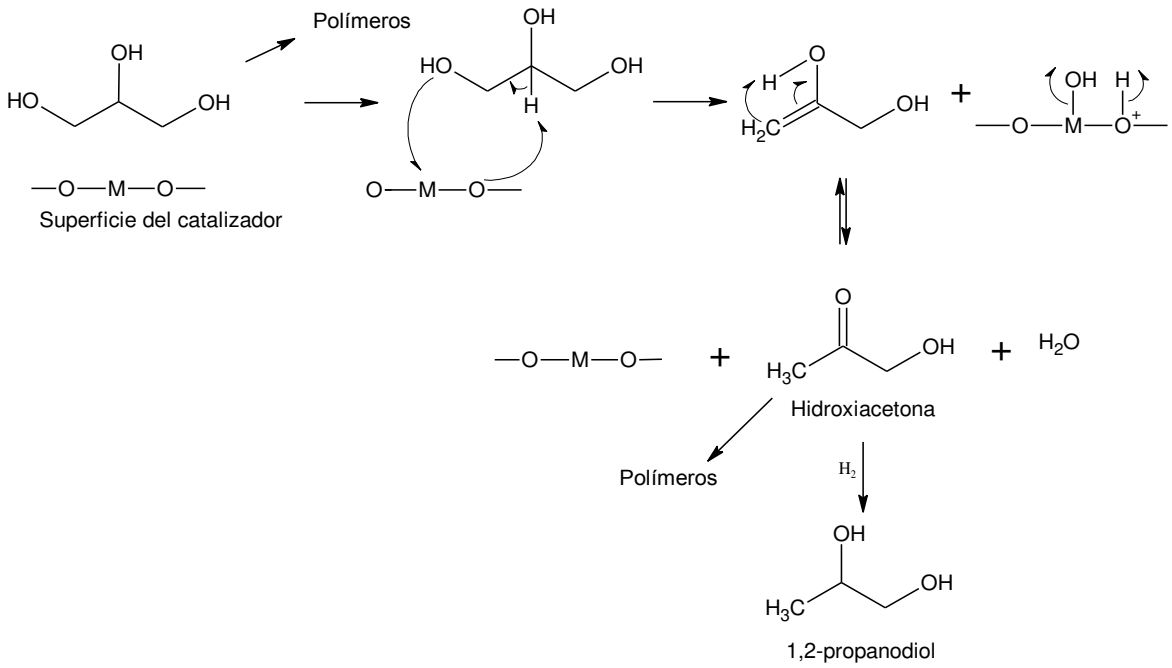


Figura IV-15. Esquema de reacción para la formación de hidroxiacetona a partir de glicerol.

Finalmente, la hidroxiacetona puede ser hidrogenada para producir el 1,2-propanodiol (producto de alto valor industrial) [36, 43]. Las rutas propuestas de formación de los diferentes productos identificados y cuantificados en la **sección IV.1.2**. ($LaNiO_3$ y La_2O_3 a 400 °C) se presentan en el **anexo 3.**

Por otra parte, para indagar acerca del desempeño del catalizador que mostró mayor actividad catalítica (La_2CuO_4), se realizó un estudio experimental complementario para tratar de determinar las diferentes etapas de la reacción que dieron lugar a la alta conversión de glicerol y selectividad a hidroxiacetona. Inicialmente, se realizó una comparación de la actividad catalítica entre la perovskita La_2CuO_4 y La_2O_3 a iso-conversión, es decir, partimos de los resultados obtenidos con 1g de La_2O_3 (conversión = 43%) y se disminuyó la masa de perovskita hasta alcanzar el mismo valor de conversión, lo que permite realmente comparar la actividad de dos catalizadores y a la vez, el hecho de realizar la reacción a baja conversión permite observar de manera detallada la distribución de los diferentes productos de reacción.

La **Figura IV-16** muestra un esquema donde se compara la actividad catalítica de la perovskita La_2CuO_4 y La_2O_3 a iso-conversión.

Catalizador	Selectividad (%)			Balance de carbono (%)
	Hidroxiacetona	Piruvaldehído	Gliceraldehído	
La_2O_3	16.5	6.5	1.2	44.9
La_2CuO_4	34.2	22.7	4.9	58.6

Figura IV-16. Comparación de la actividad catalítica entre La_2CuO_4 y La_2O_3 a iso-conversión.

Los resultados muestran que para alcanzar la misma conversión (43%) obtenida con un gramo de La_2O_3 tan solo fueron necesarios 80 mg de la perovskita La_2CuO_4. Adicional a esto, la selectividad a hidroxiacetona obtenida con esta cantidad de perovskita (34.2%) duplica la selectividad obtenida con el La_2O_3, indicando que la perovskita es un catalizador mucho más activo que el óxido de lantano, debido al efecto cooperativo entre las especies de cobre como sitio metálico activo y especies de lantano (óxido e hidróxidos) como sitios básicos que contribuyen también en la actividad catalítica.

Por otra parte, en reacciones realizadas a bajas conversiones también es interesante observar el incremento considerable en la selectividad hacia piruvaldehído (22.7%) obtenido con la perovskita La_2CuO_4 comparado con los resultados obtenidos a conversión completa (13.9%) (ver **Tabla IV-7**). Igualmente para el gliceraldehído se observa un incremento aunque no tan marcado. Por lo tanto, basados en los resultados anteriores, en la **Figura IV-17** se propone un esquema general para la formación de todos los productos identificados.

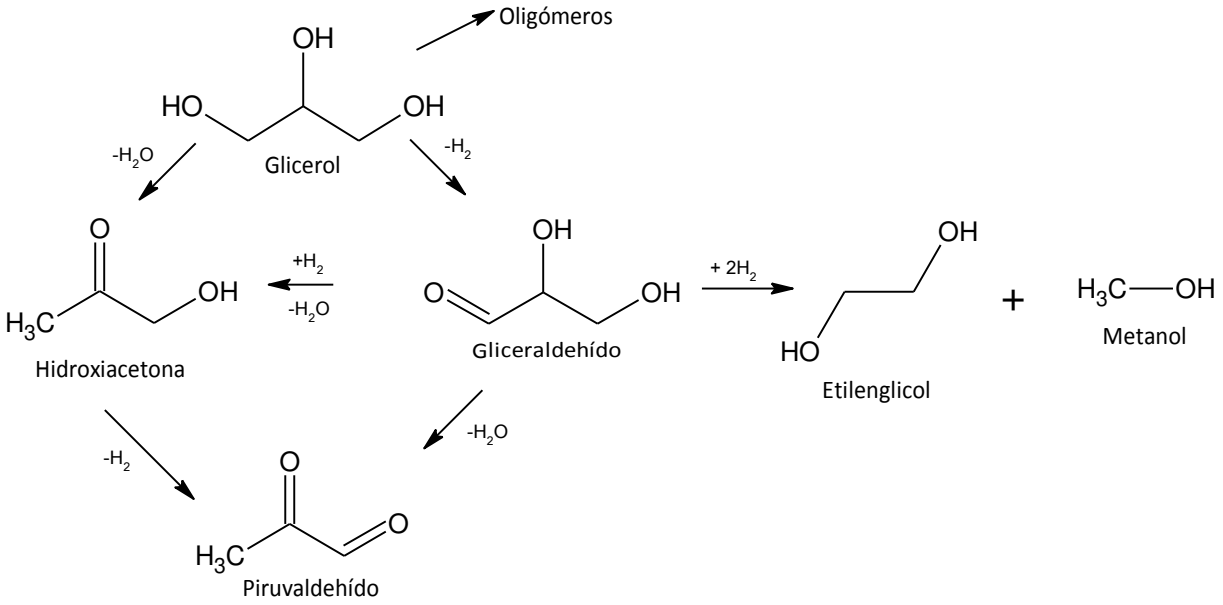


Figura IV-17. Esquema general de las rutas de formación de los diferentes productos identificados.

En este esquema se ilustra la producción de hidroxiacetona y gliceraldehído como productos primarios de reacción y la formación de piruvaldehído a partir de ambos productos primarios

como se discutió en la **sección IV.2.2.2.** También se propone que la hidroxiacetona se puede formar por dos rutas diferentes. La primera involucra la deshidratación directa del glicerol (ilustrada en la **Figura IV-15**) y la segunda muestra la producción de hidroxiacetona a partir de gliceraldehído como especie intermediaria. Sin embargo, para sustentar estas rutas de reacción propuestas se realizaron algunas reacciones complementarias a las mismas condiciones de reacción, variando en este caso el sustrato. La descripción de estas reacciones y los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla IV-9.**

Tabla IV-9. Reacciones complementarias usando La_2CuO_4 como catalizador (280 °C, 2.5 h, 1g catalizador).

Sustrato	Conversión (%)	Selectividad (%)			Balance de carbono (%)
		Hidroxiacetona	Piruvaldehído	Gliceraldehído	
Glycerol (H_2)	98.9	79.9	0.98	1.02	100
Hidroxiacetona	10.1	NA[a]	93.3	0.00	98.4
Gliceraldehído (10% p/p)	96.3	79.5	13.5	NA[a]	99.5

[a] NA= No aplica

La primera reacción se realizó utilizando hidrógeno como gas de arrastre en lugar de nitrógeno con el fin de favorecer las etapas de hidrogenación involucradas en la reacción. Por lo tanto, si nuestra hipótesis es válida y se forma hidroxiacetona a partir de gliceraldehído, se espera que en atmósfera de hidrógeno la selectividad a gliceraldehído y piruvaldehído disminuyan y la selectividad a hidroxiacetona aumente. Los resultados de esta reacción muestran una conversión casi completa, lo que indica que la conversión no es afectada por la presencia de hidrógeno en el sistema comparado con la reacción realizada en atmósfera inerte. Con respecto a la selectividad a hidroxiacetona, esta incrementó levemente de 76.6% (**Tabla IV-8)** a 79.9%. Sin embargo, se observa que a estas condiciones de reacción las selectividades a piruvaldehído y gliceraldehído fueron notablemente menores, a las reportadas en la **Tabla IV-8**. También se observó que el cambio más significativo en los resultados estuvo relacionado con el incremento en la selectividad a 1,2-propanodiol que es el producto de hidrogenación de la hidroxiacetona. Esto sugiere que la adición de hidrógeno como gas de arrastre favorece la formación de

hidroxiacetona a partir de gliceraldehído, pero a la vez favorece la reacción de hidrogenación de la hidroxiacetona para formar 1,2-propanodiol.

La segunda reacción fue realizada usando hidroxiacetona pura para verificar la cantidad de piruvaldehído que podría ser producido a partir de la deshidrogenación de este compuesto por efecto del catalizador La_2CuO_4. En esta reacción se obtuvo piruvaldehído como producto principal con una selectividad de 93.3% pero tan solo con una conversión de hidroxiacetona de 10%, lo que indica que el catalizador no favorece de manera relevante la deshidrogenación de hidroxiacetona para formar piruvaldehído y por esta razón la selectividad de la hidroxiacetona se mantuvo tan alta con el tiempo en las pruebas de actividad catalítica de este material.

Finalmente, se realizó una tercera reacción disolviendo un 10% en masa de gliceraldehído en glicerol puro usando nitrógeno como gas de arrastre para observar el comportamiento en las selectividades de los productos partiendo de un sustrato con una cantidad mayor de gliceraldehído. Se observó que la presencia de gliceraldehído no influye en la conversión de glicerol y como era de esperarse las selectividades a hidroxiacetona y piruvaldehído incrementaron.

Los resultados obtenidos a partir de estas reacciones complementarias constituyen evidencia experimental sobre las posibles rutas de formación de hidroxiacetona a partir de glicerol usando la perovskita La_2CuO_4 como catalizador. Sin embargo, con el objetivo de hacer una aproximación más detallada de los mecanismos que gobiernan esta reacción y que soporten estos resultados experimentales, surge la motivación de realizar un estudio computacional basado en cálculos termodinámicos de cada una de las etapas elementales planteadas en las rutas de formación de los diferentes productos como se describe a continuación.

IV.4. Modelación molecular del mecanismo de deshidratación y deshidrogenación de glicerol para la formación de hidroxiacetona (un análisis termodinámico)

En los últimos años, la química computacional se ha constituído como una herramienta bastante útil para explicar cómo proceden termodinámicamente las diferentes etapas elementales que componen una reacción química. En este caso utilizamos esta herramienta computacional para hacer un estudio de validación de las rutas de producción de hidroxiacetona a partir de glicerol mediante reacciones de deshidratación y deshidrogenación.

Es necesario aclarar que los resultados obtenidos en esta sección corresponden a cálculos termodinámicos de las diferentes reacciones donde no se tiene en cuenta el efecto del catalizador. Por lo tanto, lo que se va a analizar son las diferencias en las energías de activación de las diferentes etapas para deducir termodinámicamente cual es más favorecida a las condiciones de reacción utilizadas. Un estudio posterior del efecto del catalizador solo mostraría que tanto se disminuyen estas energías de activación pero no modificaría la termodinámica de las reacciones.

IV.4.1. Metodología computacional

Los cálculos fueron realizados usando el programa *Gaussian 09*. Las estructuras de reactivos, productos y estados de transición fueron obtenidos usando el programa *Gauss View 5.0*. Inicialmente fueron optimizadas las geometrías de reactivos y productos. Posteriormente fueron calculadas las energías y las frecuencias vibracionales de estas moléculas optimizadas. Las energías de activación (E_a) de cada una de las reacciones elementales fueron estimadas como energías relativas teniendo en cuenta las energías del punto cero entre el estado de transición y el reactivo. El cálculo de los diferentes estados de transición fue inspeccionado por la presencia de una frecuencia imaginaria y se verificó la conexión entre reactivo y producto mediante un cálculo de la coordenada intrínseca de reacción (*IRC*). Los cálculos fueron realizados usando la teoría de funcionales de la densidad (DFT). En este caso se utilizó el funcional híbrido *B3LYP* y la base 6-311++G(d,p).

IV.4.2. Resultados computacionales

En los cálculos de frecuencias de reactivos y productos no se encontraron frecuencias imaginarias, mientras que para el cálculo de los diferentes estados de transición se encontró exactamente una frecuencia imaginaria. También se encontró que los gráficos de IRC obtenidos conectan perfectamente reactivos y productos como se muestra en el **anexo 4**.

En la **Figura IV-18** se muestran las estructuras del glicerol como reactivo, los diferentes productos identificados experimentalmente y los respectivos estados de transición encontrados para cada una de las etapas elementales. En la figura las esferas rojas representan átomos de oxígeno, las esferas grises representan átomos de carbono y las esferas blancas representan átomos de hidrógeno. En general los resultados computacionales muestran una buena concordancia con lo propuesto en el mecanismo anterior y los resultados experimentales.

Los cálculos teóricos indican que la producción de hidroxiacetona efectivamente se puede dar mediante dos rutas de reacción. La primera consiste en la deshidratación directa del glicerol mediante la formación del estado de transición 1 (TS1) el cual lleva a la formación del enol intermedio 1 que finalmente tautomeriza a hidroxiacetona. Por otra parte, la segunda ruta de reacción se da mediante una deshidrogenación del glicerol para formar gliceraldehído a través de la formación del estado de transición 3 (TS3). Igualmente, los cálculos coincidieron con la etapa de deshidratación del gliceraldehído propuesta en la sección anterior. Sin embargo, uno de los aspectos más relevantes de estos resultados computacionales está relacionado con la formación del intermedio 2 (resaltado con el cuadro azul) indicando que la producción de hidroxiacetona por medio de esta ruta no se forma a través de la especie piruvaldehído si no que a partir del intermedio 2 se genera una competencia entre dos rutas de reacción diferentes. La primera implica una tautomerización del intermedio 2 para formar finalmente piruvaldehído a través del estado de transición 7 (TS7). Mientras que la segunda ruta a partir del intermedio 2 consiste en una reacción de hidrogenación formando una estructura cíclica de seis miembros tal como lo muestra el estado de transición 5 (TS5), luego se forma el intermedio 3 el cual tautomeriza para formar finalmente la hidroxiacetona a través del estado de transición 6 (TS6).

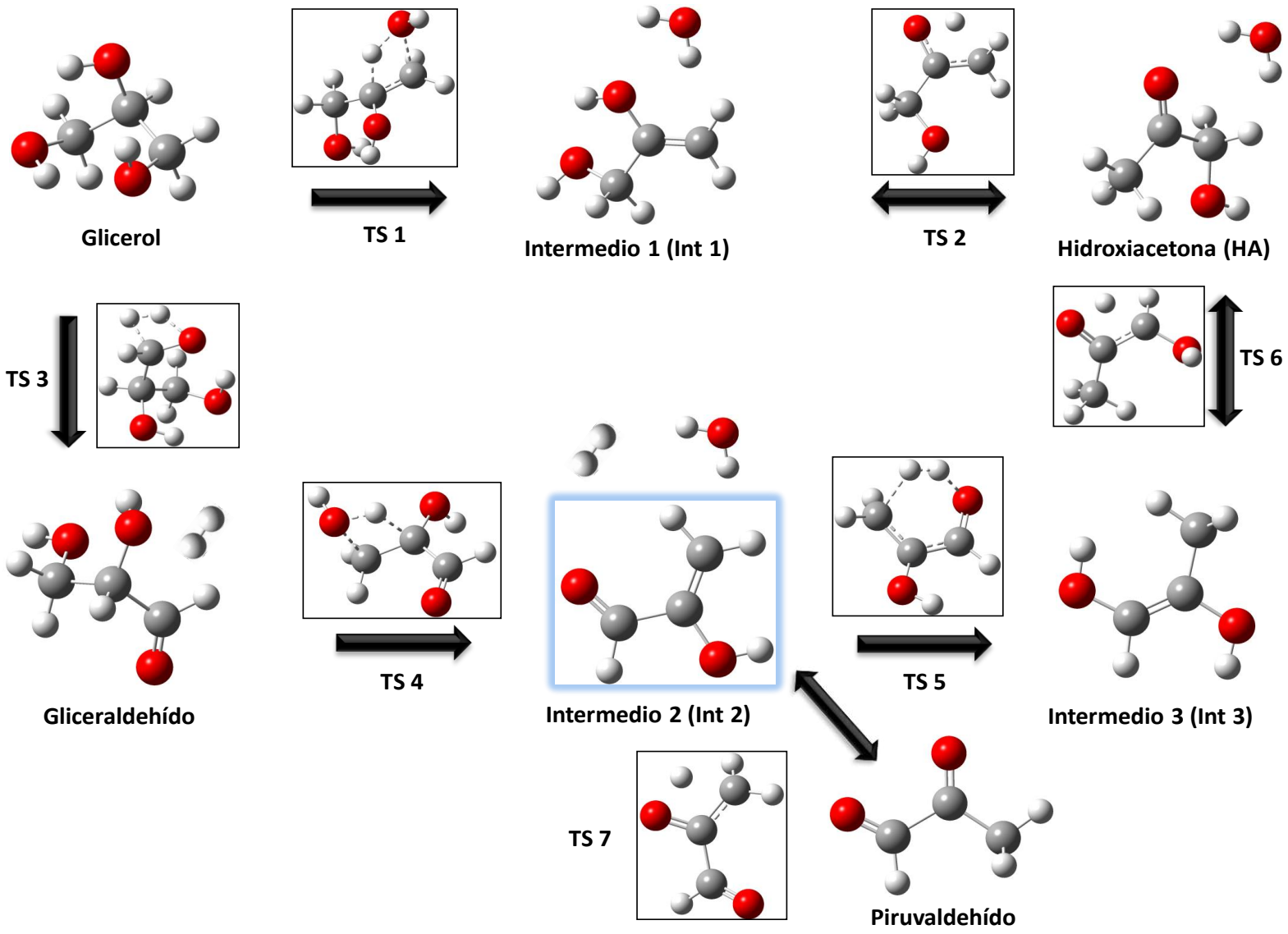


Figura IV-18. Mecanismo de formación de hidroxiacetona a partir de glicerol.

Para analizar más detalladamente el comportamiento termodinámico y cinético del mecanismo de reacción mostrado en la **Figura IV-18** se graficó una superficie de energía potencial (**Figura IV-19**) donde se ilustran los valores de energía libre de Gibbs de todos los estados de transición, intermedios y productos, calculados a partir del glicerol como referencia.

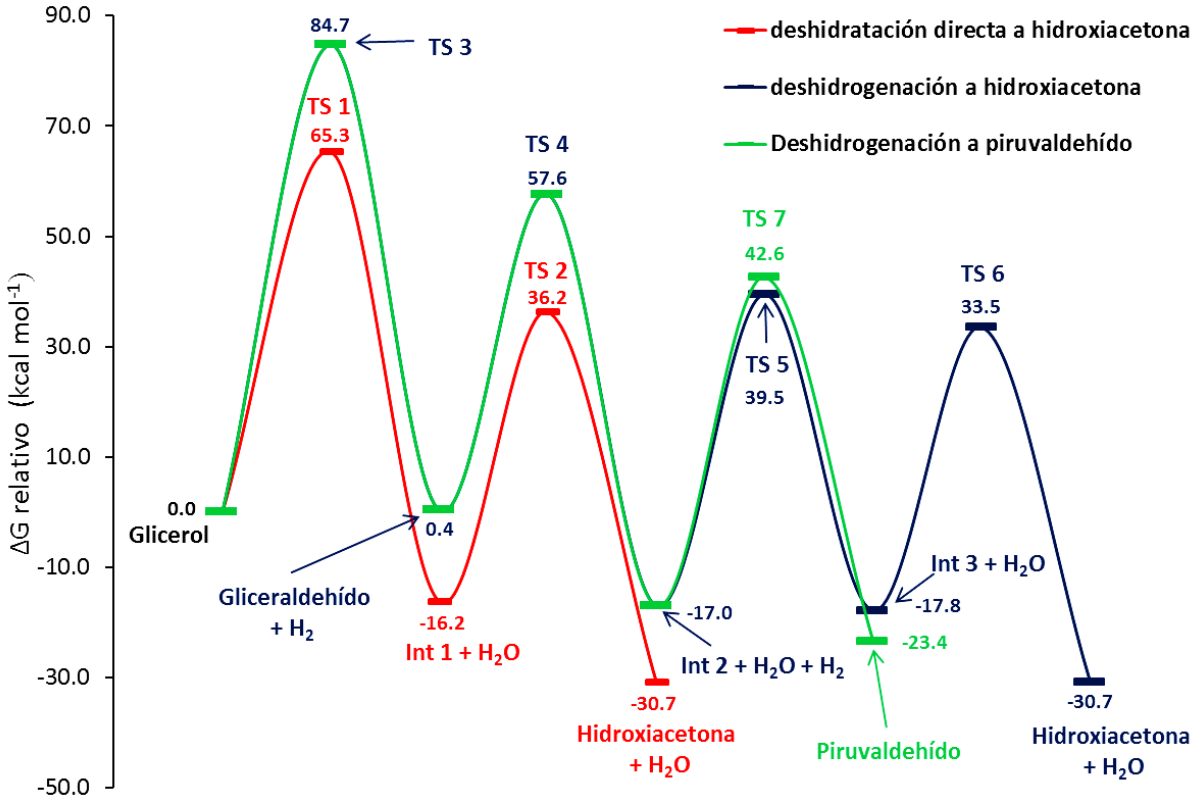


Figura IV-19. Superficie de energía potencial del mecanismo de reacción para la formación de hidroxiacetona a partir de glicerol.

En la gráfica la línea roja representa la ruta de la deshidratación directa del glicerol para formar hidroxiacetona, la línea azul representa la ruta de deshidrogenación que lleva finalmente a la hidroxiacetona y la línea verde representa la ruta que lleva a la formación de piruvaldehído.

En general, se puede observar que la deshidratación directa del glicerol es la ruta termodinámicamente más favorecida en la reacción ya que las energías de activación para formar el intermedio 1 y posteriormente la tautomerización del enol son considerablemente más bajas comparadas con las energías de activación de la ruta de deshidrogenación. Esto lleva

a concluir también que la etapa limitante de la reacción puede ser la formación del gliceraldehído ya que es la etapa que tiene la mayor energía de activación. Sin embargo, es posible que esta barrera energética sea superada a las condiciones de temperatura utilizadas. Lo que sí es claro, es que una vez formado el gliceraldehído las demás etapas se dan fácilmente ya que presentan energías de activación considerablemente menores.

Por otra parte, retomando el análisis del intermedio 2 mostrado en la **Figura IV-18** se puede observar en la superficie de energía potencial que la etapa correspondiente a la hidrogenación tiene una energía de activación de 3.1 kcal•mol^{-1} menor que la etapa de tautomerización. La explicación de este resultado se debe a la formación del estado de transición cíclico de seis átomos que le confiere una menor energía [31]. Debido a esto, es posible sugerir que la producción de hidroxiacetona por medio de esta ruta de reacción es termodinámicamente más favorable que la ruta que lleva a la formación de piruvaldehído aunque la diferencia energética entre ambas sea pequeña. Sin embargo, es necesario analizar cómo afecta el catalizador esta diferencia de energías entre estas dos etapas. Lo que sí es posible sugerir es que la etapa de hidrogenación puede verse favorecida por efecto del catalizador, ya que una de las propiedades que tiene el cobre es la hidrogenación de grupos aldehídos tal como se discutió anteriormente.

Los resultados también muestran que la hidroxiacetona es el producto más estable termodinámicamente, lo que está de acuerdo con la baja conversión de este producto (10%) para formar piruvaldehído, es decir que la producción de piruvaldehído a partir de hidroxiacetona es una reacción termodinámicamente no favorable (ΔG= 7.3 kcal/mol).

Finalmente, los resultados computacionales brindan información valiosa sobre el comportamiento termodinámico de las rutas de reacción. Sin embargo, queda como gran expectativa de este capítulo realizar cálculos computacionales donde se evalúe el efecto del catalizador en las reacciones, es decir para determinar que tanto disminuyen las energías de activación de las diferentes etapas y poder hacer un análisis más detallado del efecto catalítico. También sería muy interesante investigar sobre cómo se adsorben las moléculas de glicerol sobre la superficie del catalizador que dan lugar a la deshidratación directa y deshidrogenación del glicerol.

IV.5. Conclusiones

En este capítulo se ha mostrado que a partir de catalizadores con naturaleza básica es posible obtenerse productos de mayor valor agregado como la hidroxiacetona a partir de reacciones de deshidratación y deshidrogenación del glicerol. En la evaluación de la perovskita $LaNiO_3$ la máxima selectividad a hidroxiacetona fue tan solo 26.5% debido a la formación de oligómeros. Se ha mostrado que las reacciones de deshidratación dependen principalmente de la basicidad de los catalizadores y que la presencia de níquel no influye en la selectividad a hidroxiacetona. El óxido de lantano (La_2O_3), que mostró mayor número de sitios de mayor fortaleza básica que favorecen también la formación de metanol y etilenglicol a través del rompimiento del enlace C-C del gliceraldehído formado en la deshidrogenación de glicerol. También se mostró que estos catalizadores son bastante estables durante 10 h de reacción, donde la conversión de glicerol y la selectividad hacia hidroxiacetona siguen siendo altas (76% y 27% respectivamente). La caracterización de estos catalizadores después de reacción mostró que La_2O_3 y Ni^0/La_2O_3 no tiene modificaciones durante la reacción, mientras que la perovskita $LaNiO_3$ se redujo parcialmente a $LaNiO_{2.5}$ debido al hidrógeno generado durante la reacción.

Por otra parte, la perovskita La_2CuO_4 mostró una alta actividad catalítica y estabilidad para la conversión de glicerol a hidroxiacetona. Un rendimiento de más del 75% obtenido a 260 °C durante 20h de reacción sugiere que este material puede ser apropiado para una aplicación a nivel industrial. A mayores temperaturas de reacción (300 °C – 400 °C) la actividad del catalizador disminuyó considerablemente debido a la formación de productos de degradación térmica y probablemente a la desactivación del catalizador por deposición de carbono. La caracterización de este catalizador revela un cambio de fase durante el tiempo de reacción donde el cobre es parcialmente reducido de Cu^{2+} a Cu^{1+} y se encontró que la presencia de ambos estados de oxidación constituyen la fase activa metálica del catalizador. Además estas especies de cobre asociadas a las especies de lantano formadas tienen un efecto cooperativo y llevan a una alta selectividad a hidroxiacetona (80 %). Adicional a esto se encontró que el cobre en estado metálico no es una fase activa para la deshidratación y/o deshidrogenación de glicerol a las condiciones de reacción utilizadas.

La comparación de la actividad catalítica entre la perovskita La_2CuO_4 y La_2O_3 a bajas conversiones y a iso-conversión mostró que la perovskita es mucho más activa que el óxido de lantano lo que muestra la importancia que tiene el cobre en el catalizador. Finalmente, basados en resultados experimentales y computacionales se propuso un mecanismo de reacción para la formación de hidroxiacetona a partir de glicerol. Estos resultados mostraron que la hidroxiacetona se puede generar por medio de dos rutas. La primera involucra la deshidratación directa de glicerol, la cual según los resultados computacionales es la ruta más favorecida termodinámicamente. La otra ruta involucra la deshidrogenación de glicerol para formar gliceraldehído, etapa que mostró la mayor energía de activación y se considera la etapa limitante de esta ruta para formar hidroxiacetona y piruvaldehído. La formación de piruvaldehído se da mediante una reacción de tautomerización mientras que la formación de hidroxiacetona se da mediante una reacción de hidrogenación que involucra la formación de un estado de transición cíclico de seis átomos que le confiere menor energía sugiriendo que la formación de hidroxiacetona es termodinámicamente más favorable que la formación de piruvaldehído.

IV.6. Referencias

[1] H. Chen, H. Yu, F. Peng, G. Yang, H. Wang, J. Yang and Y. Tang, Chemical Engineering Journal, 160 (2010) 333.

[2] J. Gallego, F. Mondragon and C. Batiot-Dupeyrat, Applied Catalysis A: General, 450 (2013) 73.

[3] G.R. Moradi, F. Khosravian and M. Rahmanzadeh, Chinese Journal of Catalysis, 33 (2012) 797.

[4] G.S. Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, E. Florez and F. Mondragón, Applied Catalysis A: General, 334 (2008) 251.

[5] M.A. Peña and J.L.G. Fierro, Chemical Reviews, 101 (2001) 1981.

[6] C.L. Lima, S.J.S. Vasconcelos, J.M. Filho, B.C. Neto, M.G.C. Rocha, P. Bargiela and A.C. Oliveira, Applied Catalysis A: General, 399 (2011) 50.

[7] J. Barrault, Y. Pouilloux, J.M. Clacens, C. Vanhove and S. Bancquart, Catalysis Today, 75 (2002) 177.

[8] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, A. Igarashi and H. Inoue, Applied Catalysis A: General, 328 (2007) 109.

[9] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvanaud and P. O'Connor, Journal of Catalysis, 257 (2008) 163.

[10] J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascón and L.G. Tejuca, Journal of Catalysis, 93 (1985) 83.

[11] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui and M. Yokota, Applied Catalysis A: General, 347 (2008) 186.[12] D. Roy, B. Subramaniam and R.V. Chaudhari, ACS Catalysis, 1 (2011) 548.

[13] P. Ling, D. Li and X. Wang, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 357 (2012) 112.
[14] M. Akiyama, S. Sato, R. Takahashi, K. Inui and M. Yokota, Applied Catalysis A: General, 371 (2009) 60.
[15] L. Huang, Y. Zhu, H. Zheng, G. Ding and Y. Li, Catalysis Letters, 131 (2009) 312.
[16] R.B. Mane and C.V. Rode, Green Chemistry, 14 (2012) 2780.
[17] Z. Huang, F. Cui, J. Xue, J. Zuo, J. Chen and C. Xia, Catalysis Today, 183 (2012) 42.
[18] Z. Wu, Y. Mao, M. Song, X. Yin and M. Zhang, Catalysis Communications, 32 (2013) 52.
[19] T. Takamatsu, M. Kato, T. Noji and Y. Koike, Physica C: Superconductivity, 471 (2011) 679.
[20] H. Falcón, M.J. Martinez-Lope, J.A. Alonso and J.L.G. Fierro, Applied Catalysis B: Environmental, 26 (2000) 131.
[21] J. Yuan, H. Dai, L. Zhang, J. Deng, Y. Liu, H. Zhang, H. Jiang and H. He, Catalysis Today, 175 (2011) 209.
[22] S.S. Maluf and E.M. Assaf, Journal of Natural Gas Chemistry, 18 (2009) 131.
[23] S. Kato, H. Sato, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara and S. Nakata, Solid State Sciences, 14 (2012) 177.
[24] F. Jin, X. Zeng, Z. Jing and H. Enomoto, Industrial & Engineering Chemistry Research, 51 (2012) 9921.
[25] A. Neumann and D. Walter, Thermochimica Acta, 445 (2006) 200.
[26] D.C. Frost, A. Ishitani and C.A. McDowell, Molecular Physics, 24 (1972) 861.
[27] G.R. Sheffer and T.S. King, Journal of Catalysis, 115 (1989) 376.
[28] D. Stošić, S. Bennici, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois and A. Auroux, Catalysis Communications, 17 (2012) 23.
[29] H.S.A. de Sousa, F.d.A.A. Barros, S.J.S. Vasconcelos, J.M. Filho, C.L. Lima, A.C. Oliveira, A.P. Ayala, M.C. Junior and A.C. Oliveira, Applied Catalysis A: General, 406 (2011) 63.
[30] A.S. de Oliveira, S.J.S. Vasconcelos, J.R. de Sousa, F.F. de Sousa, J.M. Filho and A.C. Oliveira, Chemical Engineering Journal, 168 (2011) 765.
[31] M.R. Nimlos, S.J. Blanksby, X. Qian, M.E. Himmel and D.K. Johnson, The Journal of Physical Chemistry A, 110 (2006) 6145.
[32] D. Stošić, S. Bennici, S. Sirotin, C. Calais, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, A. Travert and A. Auroux, Applied Catalysis A: General, 447–448 (2012) 124.
[33] G.S. Szymański and G. Rychlicki, Carbon, 29 (1991) 489.
[34] A.K. Kinage, P.P. Upare, P. Kasinathan, Y.K. Hwang and J.-S. Chang, Catalysis Communications, 11 (2010) 620.
[35] I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shimao, K. Kunimori and K. Tomishige, Green Chemistry, 9 (2007) 582.
[36] M.A. Dasari, P.-P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin and G.J. Suppes, Applied Catalysis A: General, 281 (2005) 225.
[37] R.B. Mane and C.V. Rode, Organic Process Research & Development, 16 (2012) 1043.
[38] F. Auneau, C. Michel, F. Delbecq, C. Pinel and P. Sautet, Chemistry – A European Journal, 17 (2011) 14288.
[39] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang and B.-Q. Xu, Green Chemistry, 9 (2007) 1130.
[40] S. Sugunan and V. Meera, React Kinet Catal Lett, 62 (1997) 327.
[41] M.S. Palmer, M. Neurock and M.M. Olken, Journal of the American Chemical Society, 124 (2002) 8452.
[42] H. Idriss and E.G. Seebauer, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 152 (2000) 201.
[43] Y. Feng, H. Yin, A. Wang, L. Shen, L. Yu and T. Jiang, Chemical Engineering Journal, 168 (2011) 403.

Capítulo V

Producción de nano-estructuras de carbono a partir de una mezcla glicerol-etanol

Desde la publicación del trabajo realizado por Lijima en 1991 [1], sobre el descubrimiento de los nanotubos de carbono y materiales carbonosos nano-estructurados, muchas investigaciones han sido desarrolladas debido a las propiedades electrónicas, mecánicas, magnéticas y químicas tan especiales que poseen estos materiales grafíticos. Actualmente la deposición química catalítica en fase de vapor (o CCVD por su sigla en inglés) es un método aceptado para la síntesis de nanotubos de carbono, nano fibras de carbono y otro tipo de estructuras grafíticas en mayores cantidades comparados con otros métodos como ablación por láser y arco-chispa. Sin embargo, debido a las bajas temperaturas de síntesis usadas en este método (700 °C-1000°C) el grado de cristalinidad de los materiales es menor que el obtenido con los otros métodos. No obstante, la presencia de defectos estructurales en las capas de grafeno durante el proceso de síntesis puede ser vista como una alternativa dependiendo de las aplicaciones para las cuales se utilicen estos materiales.

En este capítulo se mostraran los resultados de la evaluación de la perovskita $LaNiO_3$ usada como precursor catalítico en la descomposición termo-catalítica de una mezcla glicerol-etanol orientado a la formación de nano-estructuras de carbono. En este capítulo se obvia la caracterización de la perovskita $LaNiO_3$, la cual se discutió en el capítulo IV. Por lo tanto, se inicia directamente con los resultados de actividad catalítica sobre el efecto de la temperatura de síntesis (700 °C, 800 °C y 900 °C) en el tamaño y morfología de las nano-estructuras de carbono. Posteriormente, se realizó una sustitución isomorfa de la perovskita $LaNiO_3$, sustituyendo parcialmente el Ni por Fe, con proporciones de 25 % y 50 % atómico con el objetivo de evaluar el efecto de esta sustitución en la naturaleza de los materiales carbonosos obtenidos.

V.1. Evaluación de la perovskita $LaNiO_3$ como precursor catalítico en la reacción de descomposición termo-catalítica de la mezcla glicerol-etanol

Como se mencionó en el **Capítulo III** las mezclas glicerol-etanol fueron evaluadas en las proporciones molares 1-1 (relación C/O=1.25) y 1-2 (relación C/O=1.5). Sin embargo, con la

mezcla glicerol-etanol 1-1 la deposición de carbón sobre el catalizador fue muy poca debido tal vez a la alta proporción de oxígeno presente en la mezcla la cual puede favorecer reacciones de gasificación del carbón a las temperaturas de reacción. Por lo tanto, al incrementar la proporción de etanol en la mezcla se puede obtener una proporción de carbono mayor, con la que se obtuvieron rendimientos de carbono superiores como se describe a continuación.

V.1.1. Rendimientos en la deposición de carbón sobre el catalizador

En trabajos previos desarrollados en nuestros grupos de investigación se evidenció que la perovskita $LaNiO_3$ sintetizada por auto-combustión presenta una morfología tipo esponja como lo señalan las flechas en la **Figura V-1**, la cual es preservada incluso después del proceso de reducción a 700 °C en atmósfera de hidrógeno [2]. Debido a esta morfología, los 50 mg de perovskita $LaNiO_3$ (precursor catalítico) introducidos inicialmente en el reactor ocuparon un volumen de 0.15 cm^3. Sin embargo, después de reacción el catalizador ocupó un volumen de 5 cm^3 cuando la reacción se realizó a 700 °C y 2.1 cm^3 cuando la reacción se realizó a 900 °C. Este hecho está relacionado con el crecimiento de materiales carbonosos en la superficie del catalizador durante la descomposición de la mezcla glicerol-etanol.

La **Tabla V-1** reporta los rendimientos de deposición de carbón a las diferentes temperaturas de síntesis evaluadas.

Tabla V-1. Rendimientos y áreas superficiales de los materiales carbonosos depositados a diferentes temperaturas de reacción durante 4 h. Flujo de N_2= 20 $mL \cdot min^{-1}$. Flujo de mezcla glicerol-etanol=0.05 $mL \cdot min^{-1}$. 50 mg catalizador.

Temperatura de reacción (°C)	Rendimiento de carbono ($g \cdot g_{cat}^{-1}$)	Deposición total de carbono (%)[a]	Carbono grafítico (%)[a]	Carbono amorfo (%)[a]	Área superficial específica ($m^2 \cdot g^{-1}$)
700	7.0	82.4	98.5	1.5	97.3
800	5.6	69.5	99.0	1.0	60.3
900	2.3	49.5	99.6	0.4	34.2

[a] Datos obtenidos a partir de los análisis de TGA.

Los rendimientos en la deposición de carbón muestran claramente una tendencia a disminuir en función de la temperatura. Este comportamiento puede ser explicado por los procesos de gasificación del carbón que tienen lugar a altas temperaturas y en presencia del oxígeno proveniente de la mezcla, lo que implica una mayor proporción de productos en fase gaseosa, cuya cuantificación mostró una producción de gas de síntesis con una proporción $H_2/CO \approx 2$ para todas las temperaturas de reacción (ver **anexo 5**). Sin embargo, en este caso la proporción C/O=1.5 es constante para todos los experimentos. Por lo tanto, el factor más importante que promueve la disminución en la deposición de carbón es el incremento en la temperatura donde se ha encontrado que las reacciones de gasificación de carbón son termodinámicamente favorecidas [3, 4].

Por otra parte, comparando con resultados previos donde las reacciones fueron realizadas usando etanol puro a las mismas condiciones de reacción, el rendimiento obtenido fue de 12.5 $g \cdot g_{cat}^{-1}$ (a 700 °C durante 4 h de reacción) [5]. Por lo tanto, nuestros resultados mostraron que el efecto del glicerol en la mezcla se ve reflejado en una disminución del material carbonoso depositado, seguido por el incremento del carácter grafítico de los materiales cuando la relación C/O pasa de 2 (etanol puro) a 1.5 (mezcla glicerol-etanol 1-2 molar). Este comportamiento fue observado al comparar las temperaturas de oxidación de los materiales por medio de un análisis termogravimétrico, donde se encontró que la máxima temperatura de oxidación de los materiales obtenidos con la mezcla fue alrededor de 100 °C mayor que la temperatura de oxidación de los materiales obtenidos con etanol puro a las mismas condiciones de reacción.

V.1.2. Análisis morfológico de los materiales carbonosos.

V.1.2.1. Análisis de la morfología de los materiales a través de microscopía electrónica de barrido (SEM)

Debido a su simplicidad y uso común, la microscopía electrónica de barrido fue la primera técnica utilizada en este estudio para caracterizar la morfología y dimensión de los productos carbonosos formados. La **Figura V-1** (b, c) muestra algunas micrografías representativas de los materiales carbonosos obtenidos a las diferentes temperaturas de reacción. Es posible observar que las estructuras carbonosas han crecido en arreglos tubulares desordenados debido a las diferentes orientaciones de las fases cristalinas presentes en el sólido para el crecimiento de estas estructuras carbonosas.

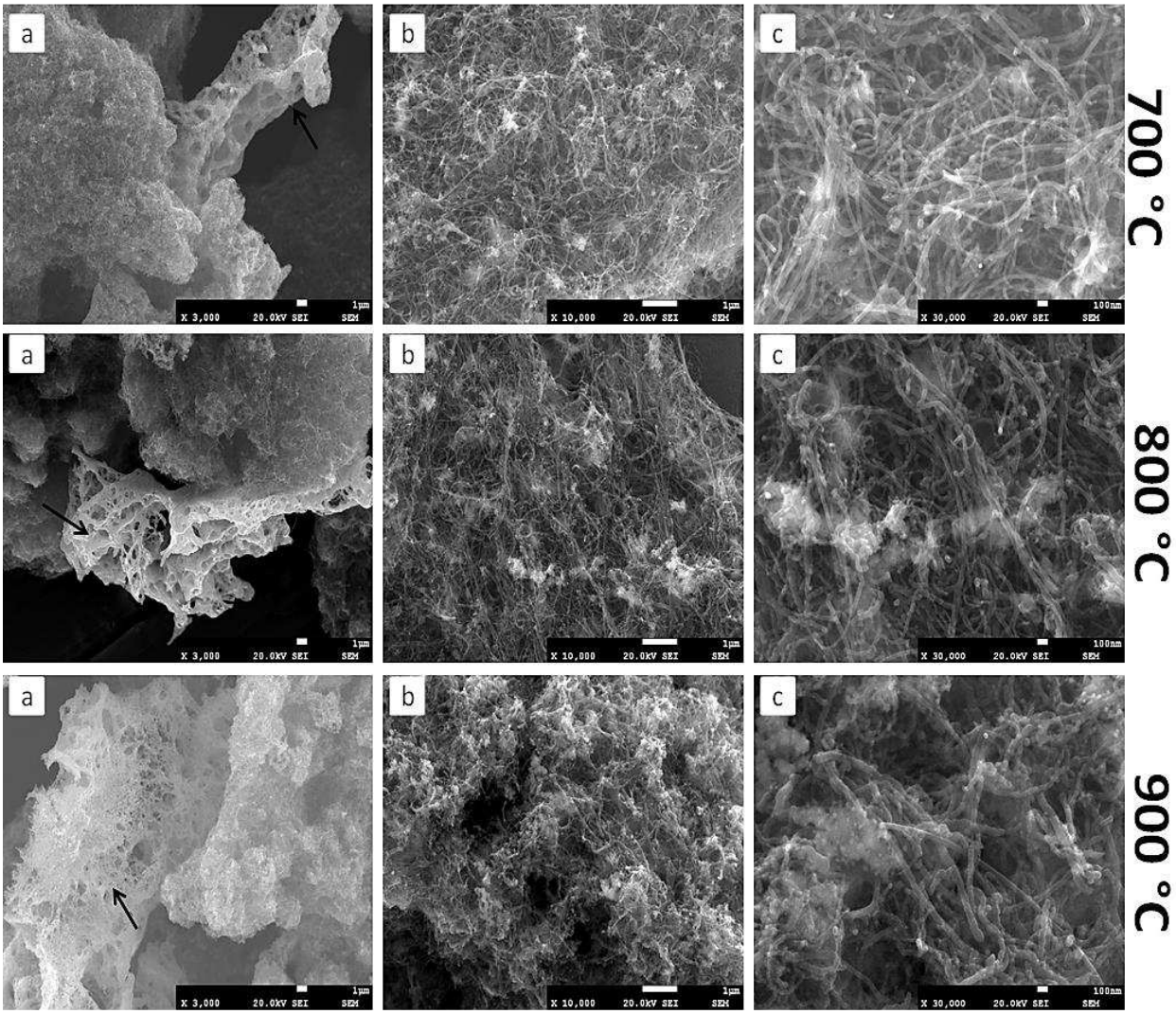


Figura V-1. Micrografías SEM de (a) sistema catalítico, (b, c) materiales carbonosos obtenidos de la descomposición de la mezcla glicerol-etanol (1-2 molar) a diferentes temperaturas.

Sin embargo, a partir de estas micrografías no es posible determinar la naturaleza interna de las estructuras, es decir que no es posible observar si las estructuras corresponden a nanotubos de carbono, nano fibras de carbono u otras posibles estructuras tubulares.

Por otra parte, aunque no fue posible hacer una medición de la longitud de estas estructuras debido a que no están alineadas, se hizo una estimación de la longitud aparente de algunos de estos materiales individuales, donde se encontró que pueden llegar a medir más de 4 μm.

V.1.2.2. Análisis de la morfología de los materiales a través de microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopía de alta resolución (HR-TEM)

La **Figura V-2** muestra las micrografías TEM de los materiales carbonosos obtenidos a las diferentes temperaturas de síntesis. En general, se observa que las estructuras tubulares analizadas por SEM corresponden a nanotubos de carbono de múltiple pared (MWCNTs por su sigla en inglés) con un rango de diámetro externo entre 10 nm y 100 nm como fue determinado en los histogramas mostrados en la **Figura V-4**. Sin embargo, es posible observar que las características morfológicas de los nanotubos varían dependiendo de la temperatura de síntesis. Por ejemplo, a 700 °C se observan nanotubos de carbono bien estructurados (capas de grafeno paralelas) con diámetros externos promedio de 18 nm, pero también se observa la presencia de nanotubos de carbono tipo bambú. Cuando la temperatura de síntesis fue de 800 °C la morfología tipo bambú de los nanotubos prevalece seguido por un incremento en el diámetro externo promedio de los nanotubos (30 nm). Sin embargo, la presencia de nanotubos de carbono bien estructurados y con diámetros externos pequeños también fue evidenciada a esta temperatura de síntesis. Finalmente a 900 °C, los nanotubos de carbono bien definidos y con diámetro externo pequeño fueron difícilmente observados y solo nanotubos de carbono tipo bambú con diámetros mayores (50 nm) son las estructuras que prevalecen a esta temperatura de síntesis. Estos resultados están de acuerdo con los resultados de área superficial obtenidos para estos materiales a las diferentes temperaturas de síntesis (ver **Tabla V-1**).

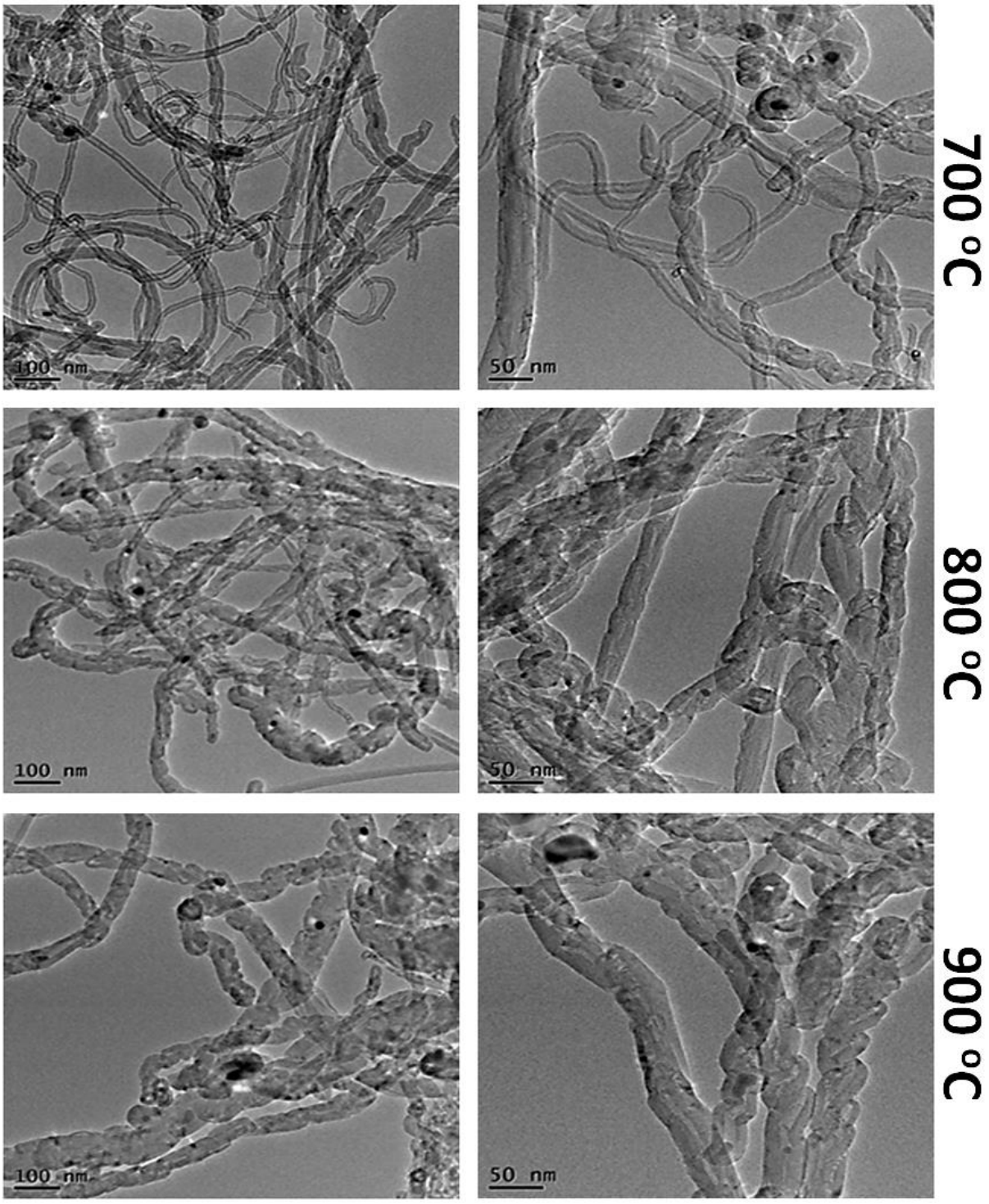


Figura V-2. Micrografías TEM de los materiales carbonosos obtenidos en la descomposición de la mezcla glicerol-etanol (1-2 molar) a diferentes temperaturas.

Aunque es de esperarse que el área superficial de una estructura cilíndrica incremente con su diámetro externo de acuerdo con $\boldsymbol{S = \pi \cdot d \cdot L}$, donde **S** es el área superficial, **d** es el diámetro externo y **L** es la longitud, el área superficial por unidad de masa (área específica) disminuye con el incremento del diámetro del tubo de acuerdo con $\boldsymbol{S_W = \frac{4}{d \cdot \rho}}$, donde $\mathbf{S_w}$ es el área por unidad de masa, **d** es el diámetro externo y ρ la densidad del material. Por lo tanto, entre mayor sea el diámetro de los nanotubos de carbono menor será su área superficial específica.

En la **Figura V-3** se muestran las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). En estas imágenes se observa la presencia de lo que podría ser pequeñas cantidades de carbono amorfo sobre la superficie de los nanotubos (ver flechas negras).

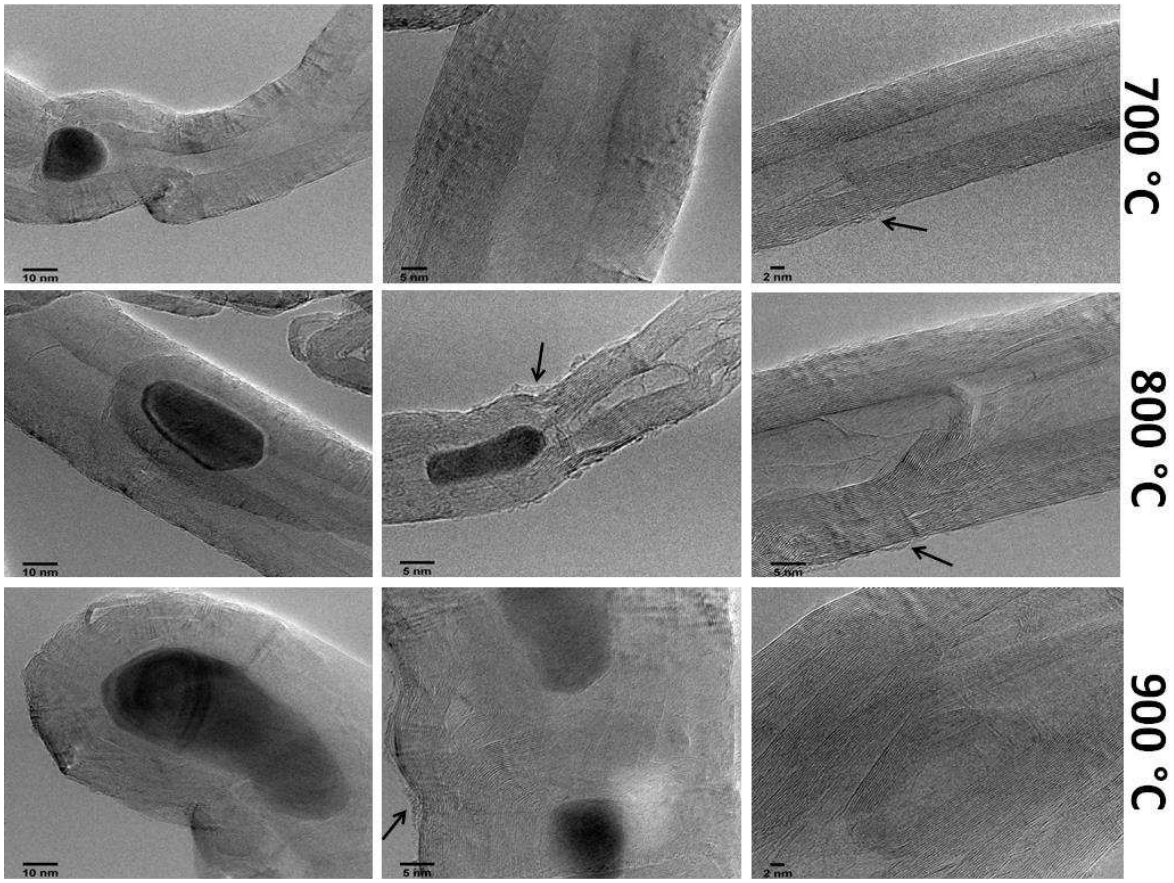


Figura V-3. Micrografías de alta resolución (HR-TEM) de los materiales carbonosos obtenidos en la descomposición de la mezcla glicerol-etanol (1-2 molar) a diferentes temperaturas.

En algunas partes de los nanotubos se observa discontinuidad en sus paredes debido a la presencia de algunos defectos estructurales como grietas y dislocaciones indicando que hay átomos de carbono formando bordes estructurales en la capa de grafeno. También se observa la presencia de partículas metálicas al interior de los nanotubos, normalmente en el medio o al final éstos. Esto sugiere que son las partículas metálicas las responsables de la nucleación de los nanotubos de carbono siguiendo un mecanismo de crecimiento de punta (tip growth mechanism) [6, 7]. En este mecanismo, el diámetro interno y externo del nanotubo está relacionado con el tamaño de partícula metálica del catalizador y la temperatura de reacción. Por lo tanto, es de esperarse que un incremento de temperatura genere un cambio en la distribución de tamaño de partícula metálica el cual está de acuerdo con la distribución del diámetro externo de los nanotubos en función de la temperatura de síntesis como se muestra en la **Figura V-4**.

Este comportamiento fue previamente reportado por Bartsch y colaboradores [8], quienes encontraron que la calidad y el diámetro de MWCNTs dependen drásticamente del tamaño de partícula, es decir que nanotubos de carbono bien estructurados y con diámetros externos pequeños son generados en partículas metálicas pequeñas, mientras que los nanotubos tipo bambú son generados en partículas con tamaños más grandes. Este hecho ha sido relacionado con el estado sólido-líquido-vapor que pueden presentar las nano partículas metálicas a las temperaturas de síntesis en el método CCVD (700 °C- 1000°C). La prevalencia de un estado líquido, sólido o un estado intermedio puede depender del tamaño de partícula. Por ejemplo, catalizadores con tamaños de partícula menores a 10 nm pueden fundirse fácilmente a temperaturas menores de 800 °C favoreciendo el crecimiento de nanotubos de carbono de múltiple pared bien estructurados, mientras que partículas con tamaños mayores podrían permanecer en estado sólido incluso a temperaturas mayores a 800 °C favoreciendo el crecimiento de nanotubos de carbono más defectuosos y de mayores dimensiones[9, 10].

En la **Figura V-4** también es posible observar que el diámetro interno de los nanotubos obtenidos a 700 °C, medido a partir de las micrografías de alta resolución (HR-TEM) varía entre 3 nm y 17 nm y que a medida que se incrementa la temperatura de síntesis, la frecuencia de

ocurrencia de diámetros internos pequeños (menores a 7 nm) disminuye. Un comportamiento contrario se observó para el diámetro externo de los nanotubos el cual no solo mostró un incremento en el tamaño sino también en el número de paredes a medida que la temperatura de síntesis aumenta. Estos resultados justifican el incremento en el tamaño del dominio cristalino de los nanotubos calculado por difracción de rayos X (XRD) y Raman mostrados en las **secciones V.1.5** y **V.1.4.1** respectivamente.

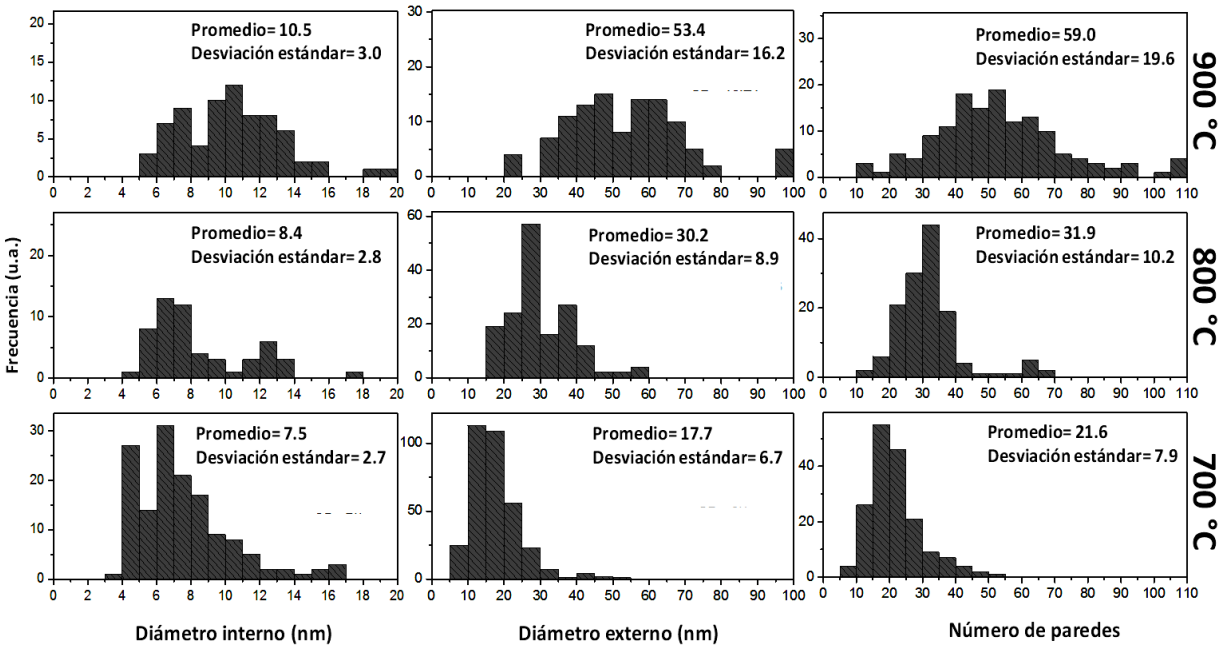


Figura V-4. Histogramas de la distribución de los diámetros internos, externos y número de paredes determinados por TEM y HR-TEM de los nanotubos de carbono generados a las diferentes temperaturas de síntesis.

Por otra parte, al comparar estos datos estadísticos con aquellos obtenidos con etanol puro [5] a 700 °C durante 4 h, podemos inferir que el efecto del glicerol se vió reflejado en la disminución de los diámetros externos y el número de paredes de los nanotubos (26 para etanol puro). Estos valores muestran que el contenido de oxígeno proveniente del glicerol incrementa la oxidación parcial de los materiales carbonosos, lo que sugiere que la purificación in-situ de los nanotubos de carbono sintetizados a partir de la mezcla glicerol-etanol es más eficiente.

V.1.3. Análisis termogravimétrico de los nanotubos de carbono

Es aceptado en la literatura que el carbono amorfo junto con los nanotubos de carbono de simple pared son los primeros componentes a ser quemados con aire a temperaturas entre 200 °C y 500 °C [11, 12]. A mayores temperaturas la combustión continua con materiales carbonosos más desorganizados como nano-fibras de carbono y nanotubos con defectos estructurales (500 °C - 600 °C). Finalmente las estructuras más grafíticas, correspondientes a nanotubos de carbono con las capas de grafeno bien definidas y paralelas el eje central del nanotubo son quemadas a temperaturas entre 600 °C y 750 °C [13]. Sin embargo, la temperatura de oxidación de los MWCNTs también depende del número de paredes de los nanotubos, la presencia de partículas del catalizador y de los diámetros interno y externo [14]. El análisis termogravimétrico fue realizado en atmósfera de aire utilizando 12 mg de catalizador. En este caso la rampa de temperatura utilizada fue 5 °C·min^{-1} desde temperatura ambiente hasta 900 °C con una isoterma de 10 minutos a esta temperatura.

La **Figura V-5** muestra que los procesos de oxidación de los nanotubos de carbonos sintetizados a partir de la mezcla glicerol-etanol (1-2 molar) están gobernados por dos eventos térmicos. El primero es observado entre 200 °C y 350 °C correspondiente a la oxidación de carbono amorfo, el segundo evento se observa entre 600 °C y 700 °C correspondiente a la oxidación del carbono grafítico, el cual debido a la uniformidad del perfil corrobora la buena homogeneidad de los materiales independientemente de la temperatura a la cual fueron sintetizados.

Un análisis detallado de los termogramas indica que el pico de la componente grafítica es desplazado a menores temperaturas cuando la temperatura de síntesis incrementa. Este hecho puede ser atribuído a la formación de un mayor número de defectos estructurales en los nanotubos sintetizados a mayores temperaturas haciéndolos más susceptibles a la oxidación.

En la literatura relacionada con estudios sobre la gasificación de carbón grafito ha sido ampliamente aceptado que los defectos estructurales como grietas y dislocaciones son los sitios donde inicialmente se da el ataque de los gases oxidantes [13, 15]. Shimada y colaboradores [15] usando la técnica de observación de un punto fijo mediante microscopía electrónica de alta

resolución evaluaron los puntos de inicio de la gasificación de nanotubos de carbono de múltiple pared y encontraron que la gasificación ocurre preferencialmente en los defectos estructurales encontrados a lo largo de la superficie cilíndrica y no en los defectos topológicos generados por la curvatura de las capas de grafeno principalmente en las puntas de los nanotubos.

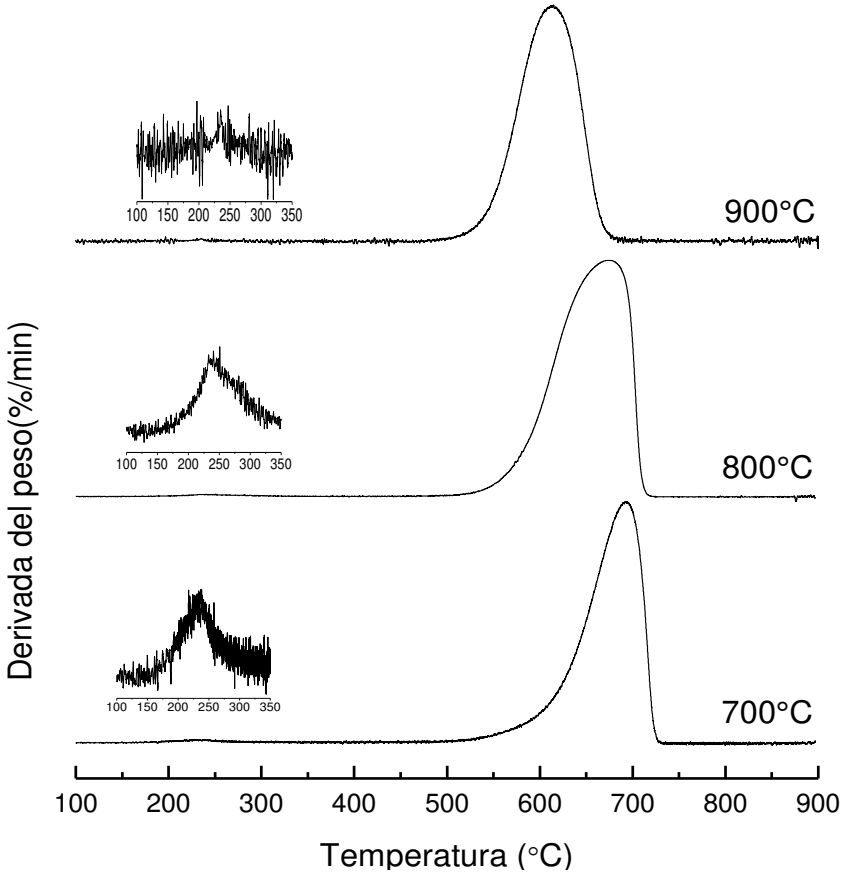


Figura V-5. Termogramas obtenidos para los nanotubos de carbono obtenidos a diferentes temperaturas de síntesis.

También fue encontrado que la gasificación de MWCNTs bien estructurados inicia a temperaturas superiores a 550 °C a través de un proceso de hinchamiento del nanotubo generado por una migración de átomos de oxígeno desde la superficie hacia los espacios entre las capas de grafeno seguido por la gasificación de estas capas a 750 °C. Por lo tanto los resultados reportados por Shimada y colaboradores soportan nuestras observaciones indicando

que los nanotubos de carbono tipo bambú obtenidos a 800 °C y 900 °C fueron más susceptibles a la oxidación en aire que los nanotubos obtenidos a 700 °C debido a la presencia de un mayor número de defectos estructurales generados a través de toda la superficie cilíndrica como se observa en las micrografías (**Figura V-3**).

V.1.4. Análisis de la naturaleza de los nanotubos de carbono por espectroscopía Raman

En **Figura V-6** muestra un espectro Raman típico de MWCNTs obtenido a partir de la descomposición termo-catalítica de la mezcla glicerol-etanol (1-2 molar) usando un láser de argón con una longitud de onda de 514.53 nm. El espectro fue tomado usando un tamaño de paso de 4 cm^{-1} y un tiempo de conteo de 60 s. En el espectro se observan dos regiones. La región de primer orden entre 1000 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} es gobernada por dos bandas características de materiales carbonosos.

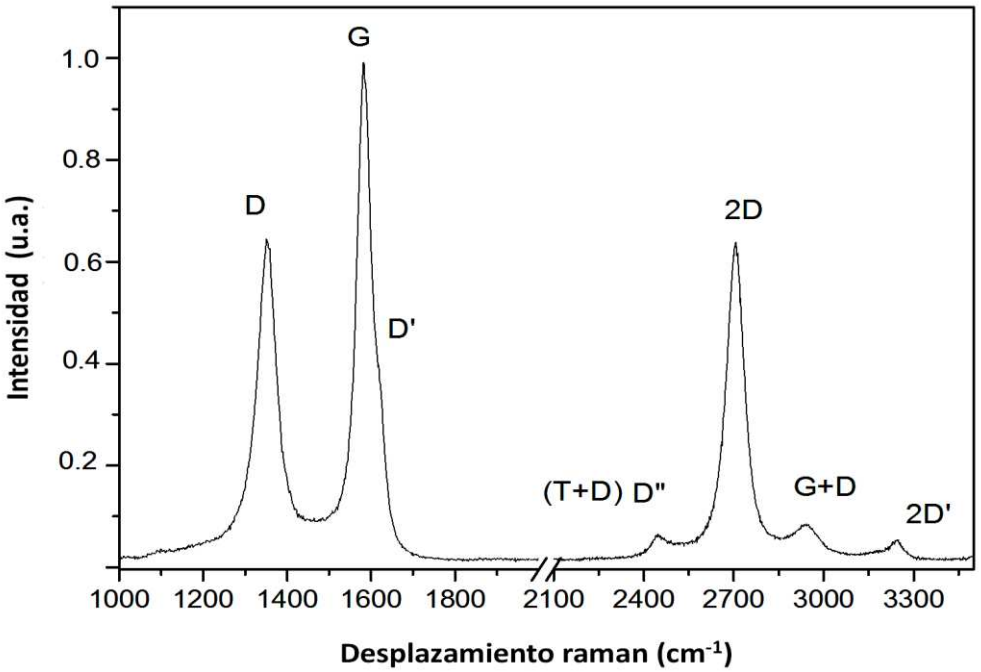


Figura V-6. Espectro Raman típico de los nanotubos de carbono obtenidos en la descomposición termo catalítica de la mezcla etanol-glicerol (2-1 molar) a 700 °C.

La primera ubicada a 1580 cm^{-1} corresponde al modo de vibración óptico (simetría E_{2g}) entre dos átomos de carbono vecinos ubicados en el plano hexagonal perfecto del grafito (Band G); la segunda banda que se encuentra a 1350 cm^{-1} (Banda D) es inducida por el grado de desorden de los átomos de carbono en la estructura cristalina del grafito, es decir es inducida por el grado de defectos estructurales y topológicos presentes en la muestra los cuales interrumpen la periodicidad de la simetría traslacional [16-18]. Otra banda inducida por el grado de desorden aparece a 1610 cm^{-1} y es conocida como Banda D'. Esta banda normalmente no existe en el grafito puro pero aparece como un hombro de la banda G en compuestos grafíticos intercalados y materiales con otras morfologías o cuando el tamaño de partícula está en el rango nanométrico [19].

En la región de segundo orden entre 2300 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} es posible observar cuatro bandas correspondientes a sobretonos o combinaciones de las bandas encontradas en la región de primer orden. En esta región, la señal más intensa corresponde a la banda 2D cuyos parámetros de simetría y el ancho de banda a la altura media (FWHM) han sido asociados al número de capas de grafeno y al ordenamiento tridimensional de las capas de grafeno que hace parte de la estructura de los nanotubos de carbono [20, 21].

Tabla V-2. Parámetros de ajuste de curva obtenidos a partir de los espectros Raman de los nanotubos sintetizados a diferentes temperaturas.

Temperatura de reacción (°C)	Posición banda D (cm^{-1})		Posición banda G (cm^{-1})		Posición banda D' (cm^{-1})		Posición 2D (cm^{-1})
	λ= 514 nm	λ= 785 nm	λ= 514 nm	λ= 785 nm	λ= 514 nm	λ= 785 nm	λ= 514 nm
700	1351	1313	1582	1582	1622	1611	2705
800	1352	1314	1583	1583	1623	1611	2707
900	1352	1314	1583	1583	1623	1611	2705

Temperatura de reacción (°C)	FWHM – D (cm^{-1})		FWHM – G (cm^{-1})		FWHM - D' (cm^{-1})		FWHM - 2D (cm^{-1})
	λ= 514 nm	λ= 785 nm	λ= 514 nm	λ= 785 nm	λ= 514 nm	λ= 785 nm	λ= 514 nm
700	50.7	51.8	34.6	33.4	25.2	26.0	58.7
800	50.3	47.6	36.7	34.5	25.7	26.2	57.3
900	50.5	48.6	35.2	32.8	26.1	26.3	60.1

Por lo tanto, basados en la alta simetría que presenta la banda 2D (**Figura V-6)** y los parámetros obtenidos a partir del ajuste de las curvas mostradas en la **Tabla V-2** sugieren que los nanotubos de carbono sintetizados poseen una estructura grafítica bien definida compuesta por dominios cristalinos de gran tamaño que como veremos en el análisis de la relación ID/IG corresponden a tamaños superiores a 10 nm.

V.1.4.1. Análisis de las relaciones I_D/I_G y su correlación con los dominios cristalinos de los nanotubos de carbono sintetizados a diferentes temperaturas

En este trabajo fueron utilizados dos sistemas Raman con energías de excitación diferentes. Uno operado con un láser cuya longitud de onda corresponde al verde de la región del visible (514 nm) y otro operado a una longitud de onda en el infra rojo cercano (785 nm). Los resultados confirman el comportamiento dispersivo de las bandas encontradas en la región de primer orden para todos los materiales analizados. Sin embargo, cada uno de los materiales analizados mostró variaciones en las intensidades de estas bandas en función de la energía de excitación utilizada. En particular, los defectos presentes en las estructuras grafíticas son bastante sensibles a la excitación con el láser de longitud de onda en el infra rojo (785 nm) produciendo un incremento pronunciado en las intensidades relativas de las bandas D y D' con respecto a la banda G, este comportamiento dispersivo de las bandas D y D' es explicado mediante la teoría de doble resonancia [22]. El efecto de doble resonancia para bajas energías resulta en un valor cercano a la condición de vector de onda de los fonones q= 2k alrededor del punto K de la zona de Brillouin lo que implica una fuerte resonancia. Esto podría explicar el hecho que las relaciones I_D/I_G incremente cuando se utiliza el láser con mayor longitud de onda como puede ser inferido en la **Figura V-7**. No obstante, la teoría no puede predecir cuál sería la magnitud del incremento.

En el espectro Raman de primer orden de nuestras muestras, la banda G muestra una posición independiente de la energía de excitación utilizada, mientras que la banda D es fuertemente dispersiva (40 cm^{-1}•eV^{-1}) y la banda D' presenta una leve dispersión (12 cm^{-1}•eV^{-1}). Por lo tanto,

la presencia de la banda G y los comportamientos dispersivos de las bandas D y D' junto con los valores pequeños del ancho de banda a la altura media (FWHM) (25 cm^{-1} y 50 cm^{-1}) calculados en la **Tabla V-2** indican un alto grado de grafitización de todos los materiales, ya que estos valores son muy cercanos a los calculados para el grafito [13].

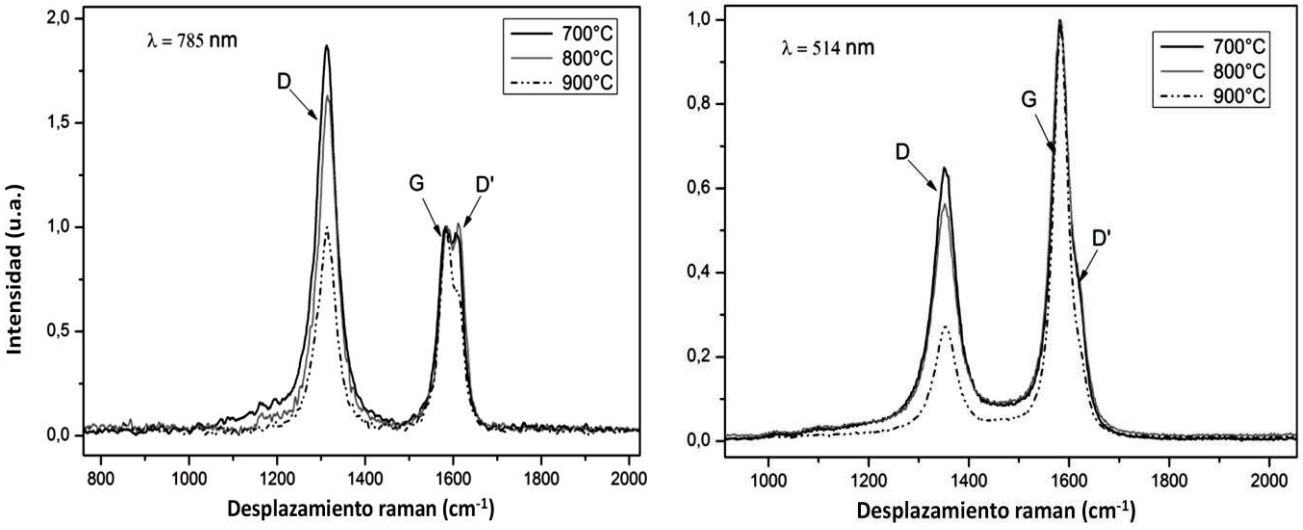


Figura V-7. Espectros Raman de primer orden obtenidos a diferentes longitudes de onda para los nanotubos de carbono sintetizados a las diferentes temperaturas.

También es posible observar que cuando la temperatura de síntesis incrementa, la intensidad de la banda D disminuye independientemente del láser utilizado y considerando que la intensidad de la banda G está normalizada, la relación I_D/I_G disminuye como se observa en la **Figura V-8**. Esto sugiere que cuando la temperatura de síntesis aumenta, el grado de grafitización de los nanotubos incrementa al igual que la dimensión del tamaño cristalino. Este resultado está de acuerdo con el incremento en la dimensión de los nanotubos en función de la temperatura de síntesis como fue observado por TEM y HR-TEM. Adicional a esto, la relación $I_{D'}/I_G$ también muestra una tendencia similar confirmando nuestros resultados, ya que esta señal está asociada al tamaño nanométrico del sistema cristalino [23, 24].

Para analizar la naturaleza estructural de materiales carbonosos han sido investigadas diferentes relaciones de estas bandas. Sin embargo, la más común es la relación I_D/I_G y su importancia radica en que esta es inversamente proporcional a la longitud coherente del cristal

($La= (I_D/I_G)^{-1}$), parámetro que ha mostrado estar de acuerdo con los valores de tamaño de cristal obtenido por difracción de rayos X mediante la ecuación de Scherrer cuando se utiliza un factor de forma (K) igual a 1.84 [25, 26].

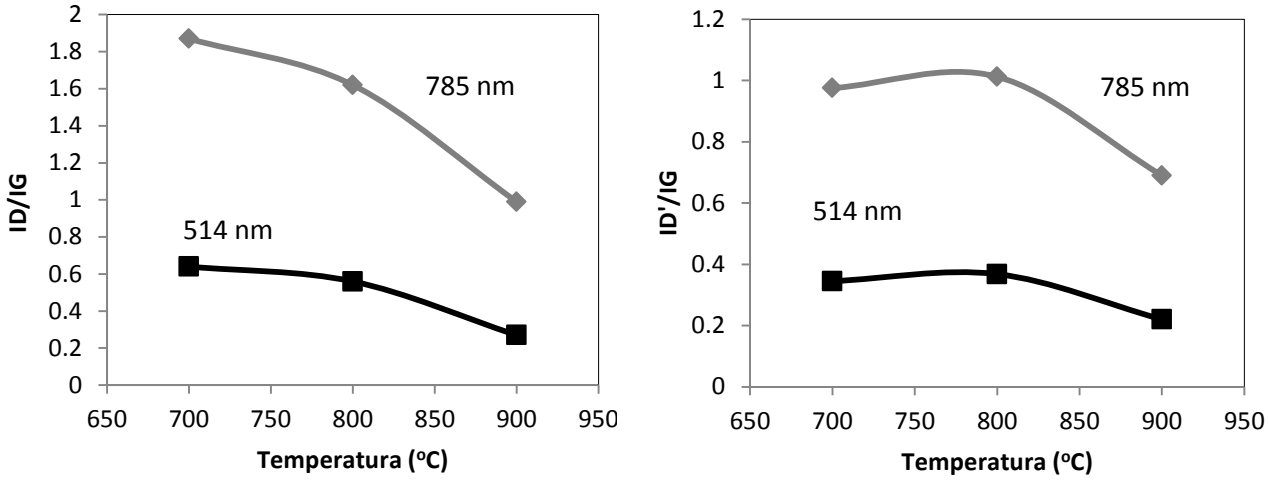


Figura V-8. Relaciones I_D/I_G y $I_{D'}/I_G$ calculadas para ambas longitudes de onda de los espectros Raman obtenidos de los nanotubos de carbono sintetizados a diferentes temperaturas.

Sin embargo, aunque para los nanotubos de carbono la asignación de "La" a una dimensión física no es posible, en éste estudio utilizamos el concepto dado por Delhaes y colaboradores [27], quienes asignaron "La" a la longitud promedio de separación de los defectos estructurales a lo largo del eje del nanotubo, que corresponde a la longitud de secciones bien estructuradas, las cuales son determinadas desde los patrones de difracción de rayos X.

La **Tabla V-3** muestra los valores calculados de "La" para los nanotubos de carbono sintetizados a las diferentes temperaturas. Estos valores fueron calculados para ambas longitudes de onda usando las ecuaciones planteadas por Cancado [28], Ferrari [29] y Martins Ferreira [16]. Es necesario mencionar que los tamaños de cristalitos estimados por Raman corresponden a dominios vibracionales homogéneos y no a tamaños de partícula. Los resultados muestran que la dimensión del cristal de los nanotubos de carbono incrementa de 13 nm a 21 nm a medida que la temperatura de síntesis es mayor independientemente del láser que haya sido usado en

el análisis. Sin embargo, se observa que los valores calculados con la longitud de onda de 514 nm son más cercanos a los calculados por difracción de rayos X reportados en la **Tabla V-4**.

Tabla V-3. Cálculo de la longitud de correlación en el plano (La) de los nanotubos de carbono usando información obtenida a partir de los espectros Raman.

λ (nm)	Reaction Temperature	Absolute ID/IG	Absolute AD/AG	La (Cancado 2011) based on intensity ratio (nm)	La (Martins Ferreira 2010) based on area ratio (nm)	La (Ferrari-2013) based on intensity ratio eq 5 (nm)
514	700 °C	0.64	0.91	13.6	12.6	14.1
	800 °C	0.56	0.77	14.6	13,8	15.0
	900 °C	0.27	0.43	21.5	18.9	21.5
785	700 °C	1.87	3.36	16.7	13.1	19.2
	800 °C	1.62	2.64	18.0	15.0	20.7
	900 °C	1.00	1.42	23.0	21.0	26.5

V.1.5. Análisis de los nanotubos de carbono por difracción de rayos X

La **Figura V-9** muestra los perfiles de difracción de los nanotubos sintetizados después de ser sometidos a un proceso de purificación con ácido nítrico [30]. De los difractogramas es posible identificar tres picos ubicados a ángulos 2θ= 26.0°, 42.9° y 53.6° correspondientes a los planos (002), (100) y (004) respectivamente, característicos de materiales carbonosos grafíticos. También se pueden observar dos picos a 2θ= 44.5°, 51.8° correspondientes a los planos (111) y (200) respectivamente, característicos de las partículas metálicas presentes al interior de los nanotubos.

De estos perfiles es posible observar que las intensidades de los picos de las señales correspondientes a las partículas de Ni incrementa en función de la temperatura de síntesis indicando un incremento en el tamaño de partícula metálica con la temperatura o también un incremento en el número de partículas encapsuladas en los nanotubos durante su crecimiento en función de la temperatura. Esta tendencia sumada a las disminución del ancho de pico (β) de las señales características de materiales carbonosos en función de la temperatura sugieren que

tanto el tamaño de partícula metálica (Lc) y el diámetro del dominio cristalino asociado a los nanotubos de carbono incrementan con la temperatura de síntesis.

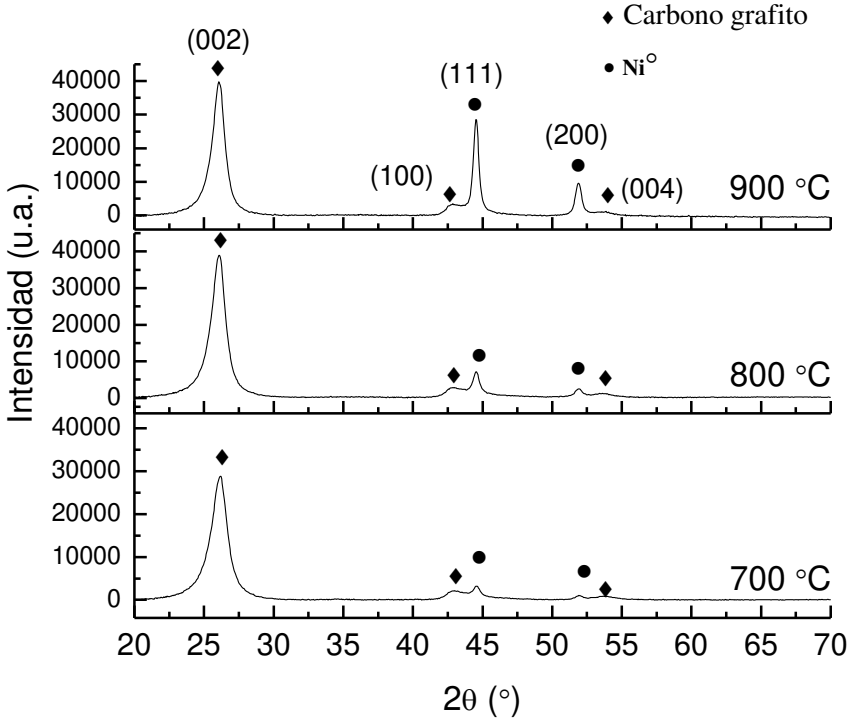


Figura V-9. Perfiles de difracción de rayos X de los nanotubos de carbono sintetizados a diferentes temperaturas.

En la **Tabla V-4** se reportan los valores de Lc y La calculados a partir de la ecuación de Scherrer donde se utilizó un factor de forma K=0.9 para calcular Lc (partículas tridimensionales) y K= 1.84 para calcular La (estructuras bidimensionales) [26, 31]. Los resultados mostrados en la **Tabla V-4** confirman los resultados obtenidos por Raman y muestran que los dominios cristalinos de los nanotubos de carbono incrementan con la temperatura de síntesis.

Finalmente para explicar el incremento en el tamaño de partícula metálica con la temperatura se calcularon los tamaños de partícula metálica por rayos X, a partir de los catalizadores reducidos a las mismas temperaturas de síntesis. Los resultados mostraron un incremento marcado en el tamaño de partícula metálica al incrementarse la temperatura de reducción del catalizador. Esto indica que los procesos de sinterización de las partículas metálicas llevan a un

incremento en el tamaño de partícula y esto también explica por qué los tamaños de los nanotubos fueron mayores al incrementarse la temperatura de síntesis

Tabla V-4. Cálculo de la longitud de correlación en el plano (La) de los nanotubos de carbono y Lc para las partículas metálicas usando información obtenida a partir de rayos X.

λ (Å)	Temperatura de síntesis	Partículas de Ni dentro de CNTs después de purificación		Partículas de Ni después de reducción		Nanotubos de carbono	
		β (111) (°)	Lc (nm)*	β (111) (°)	Lc (nm)*	β (002) (°)	La (nm)**
1,54	700 °C	2.00	2.3	0.45	19.3	1.42	13.2
	800 °C	0.83	5.1	0.21	40.3	1.22	15.5
	900 °C	0.42	16.3	0.15	56.3	1.04	18.1

* Factor de forma K=0.9 ** Factor de forma K= 1.84

V.2. Evaluación de la sustitución isomorfa de Ni por Fe en la perovskita $LaNiO_3$ como precursor catalítico en la reacción de descomposición termo-catalítica de la mezcla glicerol-etanol

Haciendo uso de las propiedades estructurales que poseen estos sólidos tipo perovskitas de sustituir parcialmente uno o ambos cationes sin modificar su estructura cristalina, en esta segunda sección del capítulo se realizaron sustituciones isomorfas en la perovskita $LaNiO_3$, donde se sustituyó parte del níquel por hierro para obtener una estructura perovskita con una fórmula general $LaFe_xNi_{1-x}O_3$, con x = 0.25 y 0.50, indicando que las sustituciones corresponden a proporciones de 25% y 50% atómico de hierro en la estructura original.

Como se mencionó en el **Capítulo III** estas modificaciones en la estructura también modifican las propiedades catalíticas del material. Por lo tanto, basados en los antecedentes encontrados en la literatura, donde se reporta que tanto el hierro como el níquel son especies activas en la síntesis de materiales carbonosos se plantea inicialmente hacer una caracterización de estos materiales y posteriormente una evaluación del efecto del hierro en la reducción de la estructura perovskita sobre el rendimiento y la morfología de las estructuras carbonosas formadas durante la descomposición termo-catalítica de la mezcla glicerol-etanol (1-2 molar).

V.2.1. Caracterización de las perovskitas $LaFe_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ y $LaFe_{0.25}Ni_{0.75}O_3$

V.2.1.1. Análisis por difracción de rayos X (XRD)

En la **Figura V-10** se muestran los patrones de difracción de las perovskitas sintetizadas por auto-combustión y luego de un proceso de reducción in-situ a diferentes temperaturas.

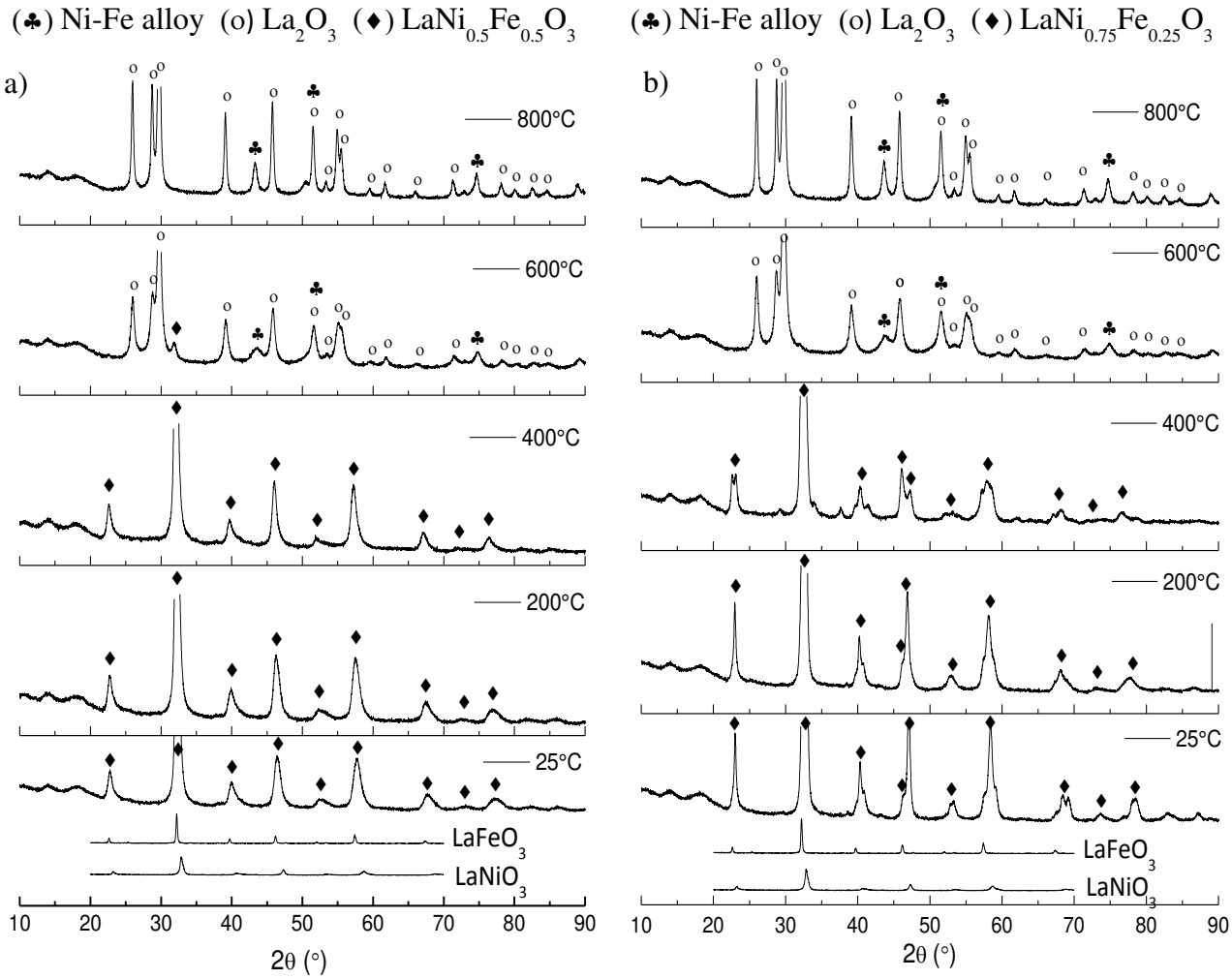


Figura V-10. Difractogramas obtenidos durante la reducción in-situ en atmósfera de hidrógeno de las perovskitas sintetizadas por auto-combustión. a) $LaFe_{0.5}Ni_{0.5}O_3$, b) $LaFe_{0.25}Ni_{1-0.75}O_3$.

A temperatura ambiente, se observa que ambos precursores catalíticos con proporciones diferentes de hierro presentan una fase cristalina similar. También se observa que esta fase

cristalina es semejante a los patrones de difracción que se obtienen para las respectivas perovskitas de los dos metales ($LaNiO_3$ y $LaFeO_3$) también sintetizadas por auto-combustión. Por lo tanto, esta única fase cristalina muestra que durante el proceso de auto-combustión la estructura cristalina de la perovskita no fue modificada, sugiriendo que los átomos Ni y Fe fueron bien incorporados en la red cristalina ya que otras fases como NiO y Fe_2O_3 no fueron observadas. Además, es bien conocido que en la estructura perovskita ABO_3 los cationes Ni^{3+} y Fe^{3+} pueden ocupar fácilmente la posición atómica B debido a su similitud en los radios atómicos, mientras que el sitio A es ocupado por el catión de mayor tamaño (La^{3+}). Por lo tanto, en el método de síntesis usado, la formación de un gel homogéneo antes de generarse la auto-combustión puede llevar a una distribución uniforme de estos cationes en la matriz y como consecuencia de esto, la estructura cristalina obtenida tuvo una composición Ni-Fe muy similar a los valores estequiométricos calculados teóricamente como fue verificado por ICP-OES (ver **Tabla V-5)**.

Por otra parte, durante la reducción in-situ de las perovskitas, los patrones de difracción no mostraron alguna modificación de la fase cristalina a temperaturas por debajo de 400 °C. A mayores temperaturas (600 °C – 800 °C) los patrones de difracción muestran que la fase perovskita desaparece por completo para dar lugar a la formación de dos fases identificadas como una aleación Ni-Fe y La_2O_3. De acuerdo a los análisis de los patrones de difracción obtenidos, se encontró que la aleación Ni-Fe corresponde a una fase cristalina reportada como Taenita, la cual corresponde a una aleación con altas proporciones de Ni en su composición (30% - 80%) [32]. Lo que sugiere que la misma fase Taenita puede ser obtenida mediante la reducción de ambas perovskitas ($LaFe_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ y $LaFe_{0.25}Ni_{0.75}O_3$). Sin embargo, los difractogramas obtenidos no brindan información detallada sobre la naturaleza de la aleación formada a nuestras condiciones de reducción y no explican por qué se forma la misma fase cristalina para las dos proporciones de hierro en las perovskitas modificadas. Por lo tanto, hacemos uso de un diagrama de fases reportado para este sistema bimetálico para entender un poco más sobre los resultados obtenidos. De acuerdo con el diagrama de fases que se muestra en la **Figura V-11**, es de esperarse que la aleación formada después de una reducción de las perovskitas por encima de 600 °C corresponda más específicamente a la fase γ-Fe,Ni Taenita

para ambas composiciones ($Ni_{50}Fe_{50}$ y $Ni_{75}Fe_{25}$ porcentajes atómicos en la composición de la aleación), lo que explica la formación de la misma fase cristalina para ambas perovskitas después de ser reducidas con hidrógeno a temperaturas mayores de 600 °C. Sin embargo, debido a la gran área correspondiente a esta aleación (γ-Fe,Ni) es posible que la composición de la aleación pueda variar de una partícula a otra [33].

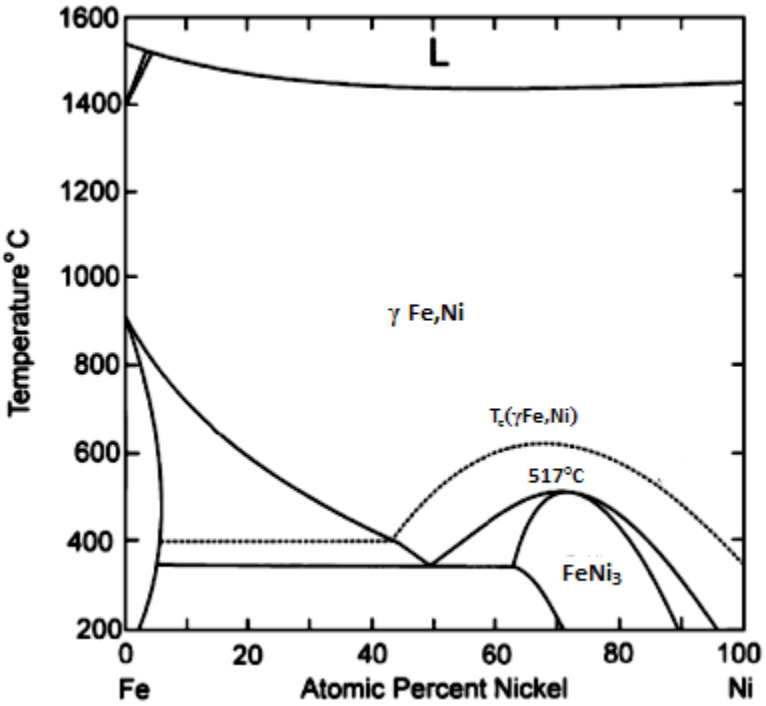


Figura V-11. Diagrama de fases del sistema bimetálico Ni-Fe (tomado de la referencia [34]).

V.2.1.2. Análisis por reducción a temperatura controlada (TPR)

Los perfiles de TPR son presentados en la **Figura V-12.** En el perfil de la perovskita $LaFeO_3$ no se observa ningún evento debido a una reducción del material por debajo de 850 °C, indicando que esta perovskita es bastante estable y no se reduce a la temperatura de síntesis de los materiales carbonosos (800 °C).

Por otra parte, como se mencionó en el **capítulo IV** la perovskita $LaNiO_3$ muestra dos eventos de reducción a 370 °C y 400 °C correspondientes a la reducción parcial del níquel que pasa de

Ni^{3+} a Ni^{2+} a través de varias estructuras intermedias como $La_2Ni_2O_5$. La separación de estos dos picos observados en esta región se debe a las diferentes interacciones de los átomos de níquel con el soporte. Por lo tanto, aquellos átomos que interaccionan más fuertemente con el soporte requieren una temperatura un poco mayor para ser reducidos. Posteriormente, el tercer evento de reducción observado a mayores temperaturas (550 °C) corresponde a la reducción de Ni^{2+} a Ni^0 [35]. En el caso de la perovskita $LaFe_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ se observa que los perfiles de TPR-H_2 son similares a los obtenidos para la perovskita $LaNiO_3$ pero los tres eventos característicos ocurren a diferentes temperaturas (los perfiles observados son muy similares para ambas composiciones de Ni-Fe en las perovskitas).

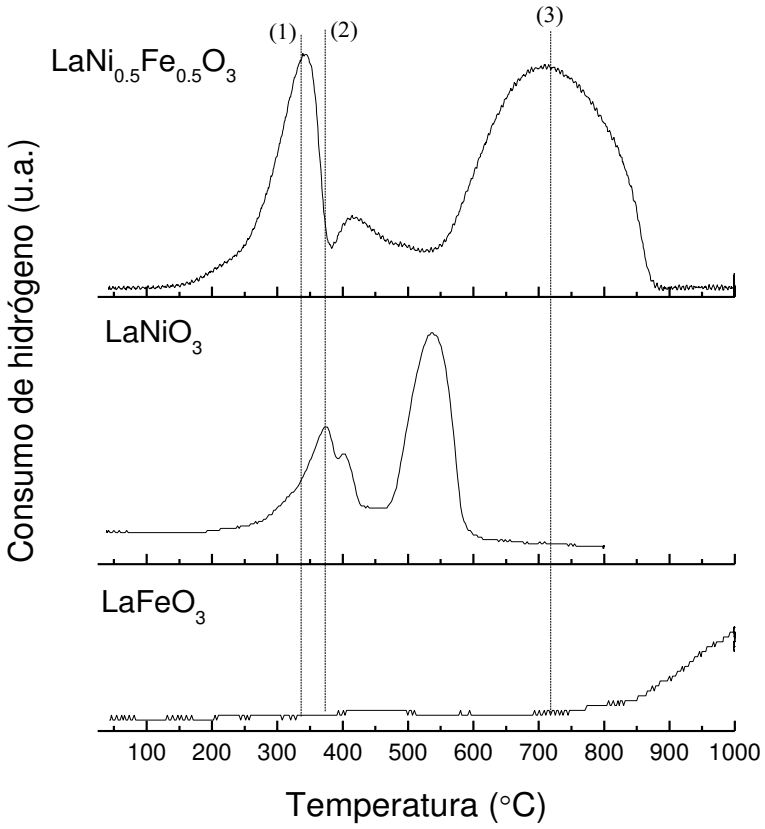


Figura V-12. Perfiles de TPR-H2 de las perovskitas $LaFeO_3$, $LaNiO_3$ y $LaFe_{0.5}Ni_{0.5}O_3$.

Por lo tanto, los eventos de reducción observados a bajas temperaturas (400 °C) pueden ser atribuídos a la reducción parcial de los iones Ni^{3+} a Ni^{2+} y Fe^{3+} a Fe^{2+} simultáneamente ocupando los sitios B en la estructura perovskita. El desplazamiento a bajas temperaturas del pico (1) con respecto al pico (2) en la **Figura V-12** ha sido atribuído a la presencia de iones Fe^{3+} en la red

cristalina, los cuales disminuyen las interacciones Ni-soporte y viceversa [36, 37]. Con respecto al pico (3), éste es mucho más ancho y aparece a una temperatura intermedia (720 °C) entre el pico observado para $LaNiO_3$ y el inicio del pico de reducción de $LaFeO_3$, sugiriendo que las interacciones Ni-Fe incrementaron en este rango de temperatura durante la formación de la aleación [37].

V.2.1.3. Análisis de la composición y propiedades texturales de los precursores catalíticos

La **Tabla V-5** reporta la composición elemental de las perovskitas obtenidos por ICP-OES. Según los resultados, los valores experimentales obtenidos son similares a los valores calculados teóricamente (valores entre paréntesis) indicando la efectividad del método de auto-combustión para incorporar el Ni y el Fe en la red cristalina de la perovskita.

Tabla V-5. Áreas superficiales, tamaños de cristal del óxido y resultados de ICP-OES de los precursores catalíticos sintetizados por auto-combustión.

Precursor catalítico	Área superficial (m^2/g)	Tamaño de cristal óxido (nm)[a]	Composición elemental (% atómico)		
			La	Ni	Fe
$LaNi_{0.75}Fe_{0.25}O_3$	7.8	26.3	54.1 (56.7)[b]	17.8 (18.0)	5.7 (5.71)
$LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$	16.6	28.3	56.7 (56.9)	10.5 (12.0)	10.2 (11.5)

[a] Valores calculados a partir de los patrones de difracción. [b] Valores teóricos.

Por otra parte, las bajas áreas superficiales y las pequeñas diferencias en los tamaños cristalinos de los óxidos mixtos fueron una consecuencia de los altos procesos térmicos a los que son sometidos estos materiales durante la síntesis y calcinación, los cuales llevan a la formación de una sola fase cristalina pero también a la sinterización de las partículas del óxido mixto [38].

V.2.2. Rendimientos y caracterización de las nano-estructuras

Como se ha reportado en la literatura, la composición de las partículas metálicas así como sus tamaños son parámetros claves en el tamaño y la morfología de las nano-estructuras carbonosas sintetizadas mediante el método de deposición química catalítica en fase de vapor (CCVD) [39]. Por lo tanto, en esta sección del trabajo se han evaluado dos parámetros. El primero es la evaluación de la carga de hierro en el catalizador, sobre la naturaleza de las estructuras carbonosas formadas y el segundo es la influencia de la temperatura de reducción de los precursores catalíticos en el tamaño de las nano-estructuras formadas. Por consiguiente, de acuerdo a los perfiles observados en la **Figura V-12** las temperaturas de reducción seleccionadas antes de realizar la deposición de carbón fueron 600 °C y 900 °C, mientras que la temperatura de reacción para todos los experimentos fue 800 °C. Bajo estas condiciones fueron medidos los rendimientos de material carbonoso depositado durante 30 minutos, los tamaños de partícula metálicos y las áreas superficiales de los materiales carbonosos obtenidos a las diferentes condiciones como se muestra a continuación en la **Tabla V-6**.

Tabla V-6. Rendimientos de carbono, tamaños de partícula metálica y áreas superficiales de los materiales sintetizados durante la descomposición de la mezcla glicerol-etanol (2-1 molar) a 800 °C durante 30 min de reacción.

Precursor catalítico	Temperatura de reducción (°C)	Catalizador	Rendimiento de carbono (%)	Tamaño de partícula metálica (nm)[a]	Área superficial [c] (m^2/g)
$LaNiO_3$	700	Ni/La_2O_3	79.5	12.0	61
$LaNi_{0.75}Fe_{0.25}O_3$	600	$Ni\text{-}Fe/La_2O_3$	75.0	12.0	79
	900		72.5	20.4	40
$LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$	600	$Ni\text{-}Fe/La_2O_3$	74.4	12.6	56
	900		68.5	23.4	34
$LaFeO_3$	900	$LaFeO_3$	0.00	Nc[b]	Nc[b]

[a] Valores calculados a partir de las micrografías HR-TEM.
[b] Valores no calculados.
[c] Areas superficiales de las nano-estructuras sintetizadas.

El mayor rendimiento en la deposición de carbono fue obtenido sobre el catalizador Ni^0/La_2O_3 proveniente de la reducción de la perovskita $LaNiO_3$ fue el mayor donde se encontró que las nano-estructuras obtenidas corresponden similares a los reportados en la **sección V.1.** Esto

indica que el tiempo de síntesis de los nanotubos (30 minutos o 4 horas) no afecta la morfología de estos.

Por otra parte, los rendimientos de carbono para los dos catalizadores La-Ni-Fe también fueron altos. Por lo tanto, es posible inferir inicialmente que los rendimientos de carbón incrementan levemente con el contenido de níquel en la estructura perovskita. También es posible observar que los rendimientos de carbono fueron menores cuando los catalizadores fueron reducidos previamente a 900 °C. Esta última tendencia está relacionada con el tamaño cristalino de las partículas metálicas las cuales fueron mayores a la temperatura de reducción de 900 °C como se observa en la **Tabla V-6.**

Sin embargo, basados en los resultados de TPR y XRD (siglas en inglés), donde se observó la misma fase cristalina entre 600 °C y 900 °C y el ancho del pico de reducción que abarca ambas temperaturas, también es posible sugerir que existen diferentes interacciones entre la aleación y el soporte catalítico, las cuales pueden influir en el tamaño de partícula metálica formada, incluso si la temperatura de reacción para ambos catalizadores La-Ni-Fe fue la misma (800 °C). Por lo tanto, a partir de estos resultados proponemos que es posible tener un control del tamaño de partícula de la aleación optimizando parámetros claves como la temperatura de reducción del precursor catalítico, la temperatura de síntesis y la naturaleza del soporte catalítico. Como consecuencia, el tamaño y composición de partícula metálica puede llevar a la formación de nano-estructuras con tamaños diferentes, formas diferentes y propiedades físico-químicas diferentes como se observa en el caso de las áreas superficiales de los materiales carbonosos obtenidos (ver **Tabla V-6**). De hecho, se observa que a mayores temperaturas de reducción y menor contenido de níquel, el área superficial de las nano-estructuras carbonosas disminuye, indicando que necesariamente la forma de las estructuras carbonosas también está cambiando.

V.2.2.1. Análisis morfológico de las estructuras carbonosas

La **Figura V-13** muestra las micrografías TEM de las estructuras carbonosas sintetizadas a 800 °C después de 30 minutos de reacción usando los catalizadores generados a partir de la reducción de las perovskitas $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ y $LaNi_{0.75}Fe_{0.25}O_3$. En general, los materiales carbonosos están compuestos principalmente por una estructura similar a una cadena carbonosa en 3D, donde cada eslabón semi-esférico de la cadena muestra diferentes grados de defectos topológicos como curvaturas, dislocaciones, puntas entre otros.

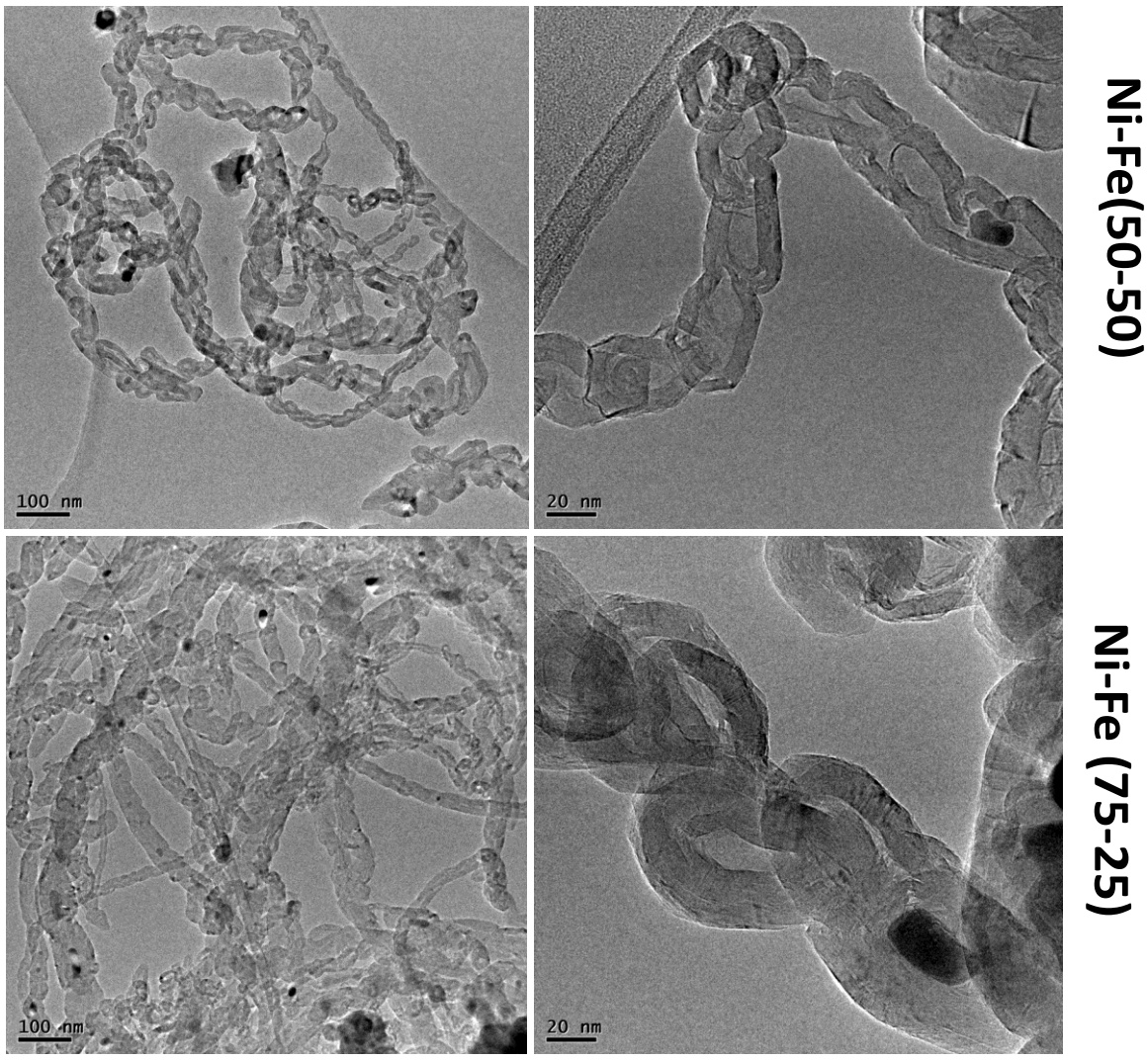


Figura V-13. Micrografías TEM de las nano-estructuras carbonosas obtenidas a partir de la descomposición de la mezcla glicerol-etanol usando las aleaciones Ni-Fe como catalizador.

También es posible observar que todos los eslabones están interconectados y aparentemente una sola partícula metálica es capaz de formar una serie de eslabones siguiendo un mecanismo de crecimiento similar al reportado para la síntesis de nano-cebollas de carbono [40, 41].

Chenguang Zhang y colaboradores [40], mostraron que la síntesis de nano-cebollas de carbono obtenidas a partir de la descomposición de metano sobre partículas de una aleación Ni-Fe pueden ser favorecidas cuando la composición de los iones Ni y Fe en la aleación es equivalente (relación Ni/Fe=1). De hecho, una tendencia similar se observó en este trabajo donde la selectividad hacia estas estructuras en forma de cadena fue mayor para el catalizador un una composición equivalente de Ni y Fe, es decir con el catalizador obtenido a partir de la perovskita $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ ya que para el catalizador obtenido de la perovskita $LaNi_{0.75}Fe_{0.25}O_3$ se observó la formación de estas cadenas carbonosas junto con la formación de nanotubos de carbono tipo bambú, lo que indica que al incrementar el contenido de níquel en la aleación, la selectividad hacia nanotubos de carbono tipo bambú también incrementa.

En la **Figura V-14** se muestran las micrografías de alta resolución de los eslabones individuales que forman parte de la cadena carbonosa. Como se observa en las micrografías cada eslabón está conformado por capas de grafeno bien estructuradas y no se observa la presencia de carbono amorfo sobre las paredes de las estructuras. Sin embargo, algunas estructuras muestran la presencia de varios defectos topológicos dentro y fuera de las paredes. También se observa que los eslabones están unidos unos a otros mediante el entrecruzamiento de la capas de grafeno lo que les puede conferir a estas estructuras una resistencia mecánica importante.

Por otra parte, se puede observar que cada eslabón formado parece seguir la morfología de la partícula metálica y las diferencias entre un eslabón y otro, se deba tal vez a los cambios de forma que experimenta la partícula debido al estado sólido-líquido conferido por alta temperatura de síntesis y tamaño nanométrico. Debido a este fenómeno se atribuye que las nano-cadenas de carbono no tengan una estructura regular.

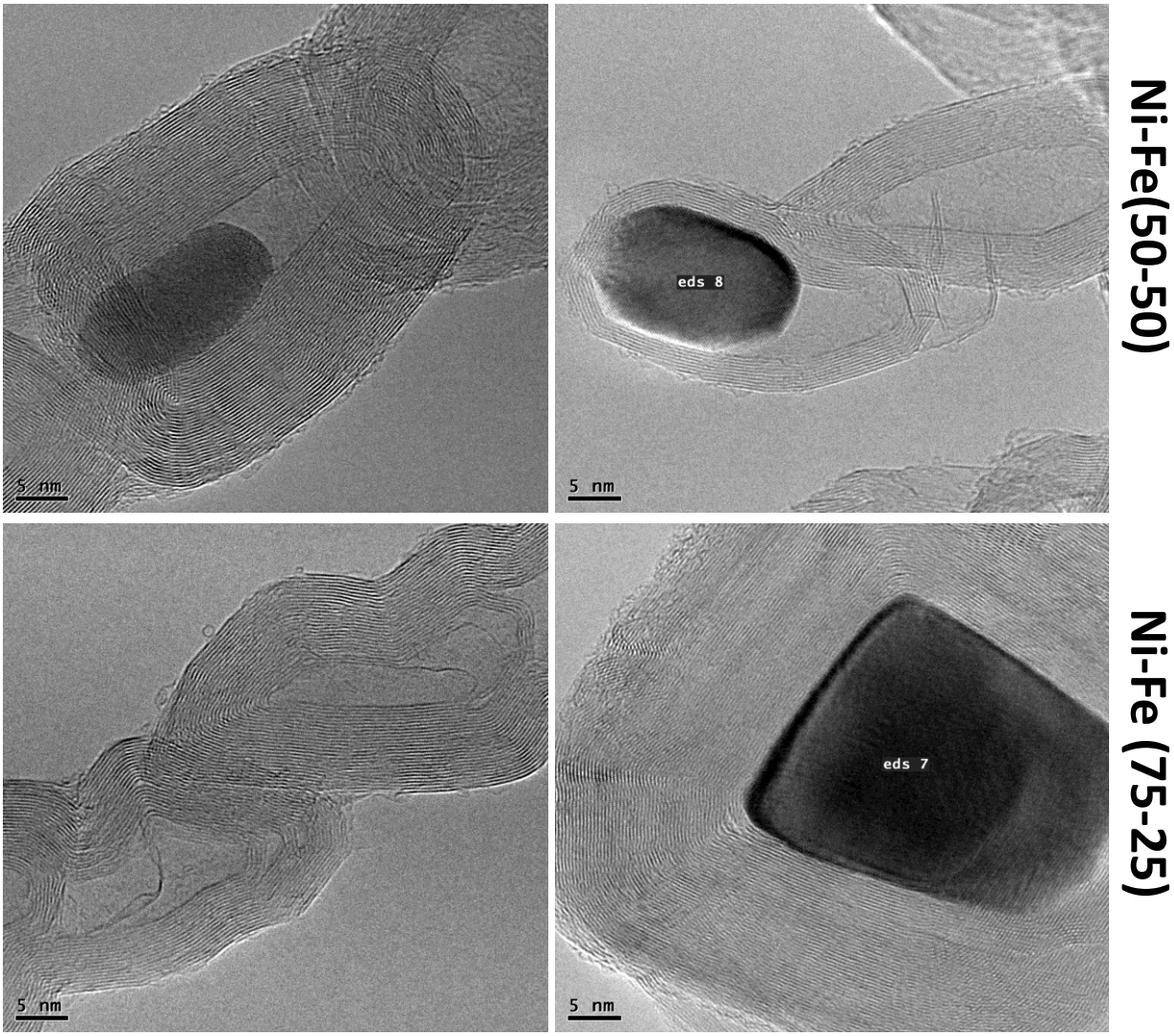


Figura V-14. Micrografías HR-TEM de las nano-estructuras carbonosas obtenidas a partir de la descomposición de la mezcla glicerol-etanol usando las aleaciones Ni-Fe como catalizador.

En la **Figura V-15** se muestra la distribución de los diámetros externos de los eslabones individuales que componen las nano-cadenas de carbono. Como se reportó en la **Tabla V-6** el diámetro promedio para la partícula metálica obtenida durante la reducción de la perovskita la $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ a 600 °C fue de 12.6 nm, mientras que el tamaño de partícula para esta perovskita reducida a 900 °C fue de 23.4 nm. Este aumento en el diámetro promedio de las partículas condujo a un aumento en el diámetro promedio de los eslabones de las nano-

cadenas de 35.4 nm a 62.3 nm respectivamente. Esta tendencia muestra que el tamaño de las estructuras carbonosas es gobernado por el tamaño de partícula metálica.

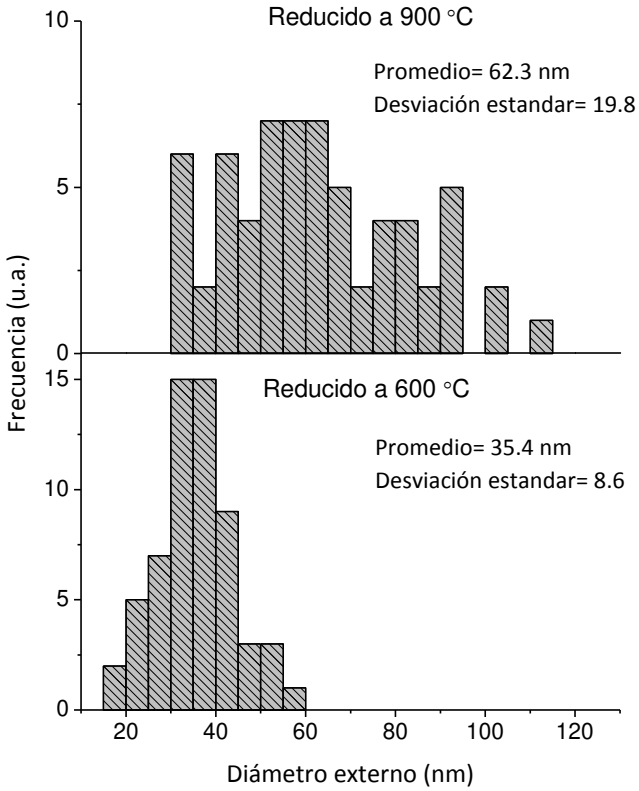


Figura V-15. Distribución de diámetros externos de los nano-eslabones de carbono obtenidos por HR-TEM para las estructuras carbonosas obtenidas a partir de la perovskita $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ como precursor catalítico reducida a diferentes temperaturas.

Por otra parte, como se mencionó anteriormente, la perovskita $LaFeO_3$ no fue reducida a la temperatura de reacción (800 °C) y la deposición de carbón con sobre este material fue insignificante. Mientras que para la perovskita $LaNiO_3$, el rendimiento en la deposición de carbono fue mayor el cual está asociado a la formación de nanotubos de carbono de múltiple pared tipo bambú. Por lo tanto, sugerimos que la morfología de las nano-cadenas de carbono se debe a la formación de la aleación Ni-Fe durante el pretratamiento de las perovskitas como precursores catalíticos.

V.2.2.2. Análisis por espectroscopía Raman.

Los espectros Raman de los materiales carbonosos obtenidos en la descomposición de la mezcla glicerol-etanol se muestran en la **Figura V-16**.

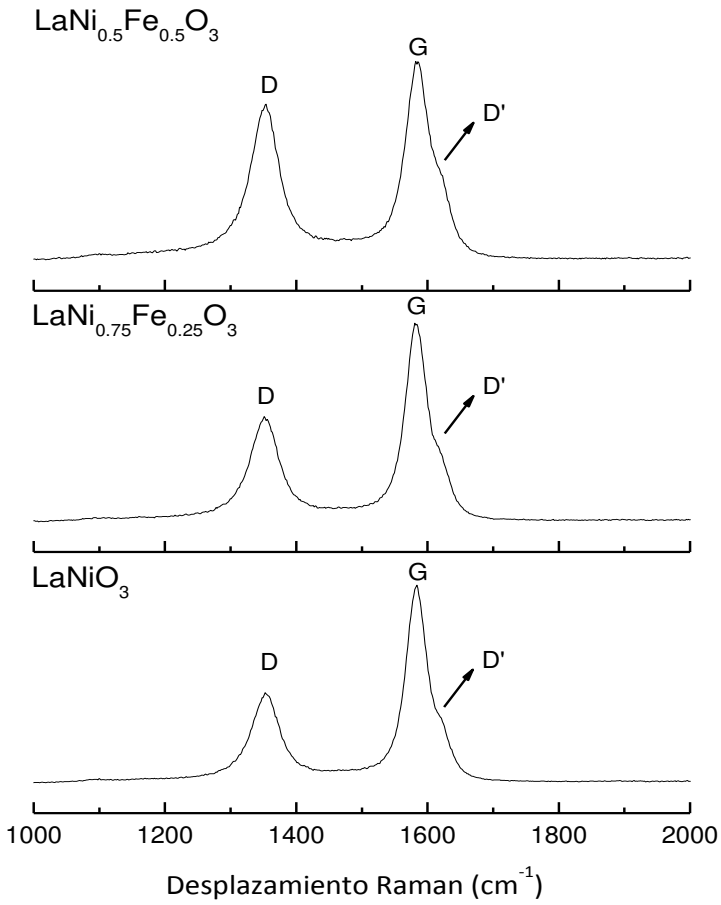


Figura V-16. Espectros Raman de los materiales carbonosos obtenidos de los diferentes precursores catalíticos en la descomposición de la mezcla glicerol-etanol.

En general, los espectros muestran dos bandas características en la región de primer orden (bandas G y D). Sin embargo, para estas estructuras se observa de manera más evidente la formación de la banda D' relacionada al igual que la banda D con los defectos estructurales presentes en los materiales carbonosos. Bajo estas condiciones de reacción, es posible atribuir la intensidad de estas señales solo a la presencia de defectos estructurales inducidos por procesos de oxidación de los materiales, ya que durante la descomposición de la mezcla glicerol-etanol, la cantidad de oxígeno presente, junto con la presencia de hierro en el

catalizador pueden llevar a la formación de especies oxidantes ($OH^{\bullet}$ y $O_2^{\bullet-}$) como fue reportado por Changa Lee y colaboradores [42]. Estas especies promueven reacciones de gasificación removiendo átomos de carbono de las paredes y puntas de los materiales o limitando el crecimiento del dominio cristalino de las estructuras durante las condiciones de deposición [43].

De la **Figura V-16** es posible observar que la relación de intensidades D/G disminuye con el incremento en el contenido de níquel en la perovskita, sugiriendo un incremento en el número de defectos estructurales o un cambio en el tamaño del dominio cristalino de los materiales carbonosos como se discutió en la **sección V.1.4.1.** Para verificar esto, se calcularon los respectivos valores de tamaño cristalino (La) de las estructuras carbonosas a partir de las relaciones I_D/I_G los cuales se muestran en la **Tabla V-7.**

Tabla V-7. Relaciones I_D/I_G y dominio cristalino de partícula carbonosa calculados a partir de los espectros Raman de los diferentes materiales carbonosos.

Precursor	Temperatura de reducción (°C)	Nano-estructura carbonosa obtenida	I_D/I_G	La (nm)[a]
$LaNiO_3$	700	MWCNTs[b]	0.67	13.8
$LaNi_{0.75}Fe_{0.25}O_3$	600	MWCNTs/3D-CNCs	0.76	12.9
$LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$	600	3D-CNCs[c]	0.94	11.6

[a] Valores calculados a partir de la ecuación 5 en la referencia [28] .

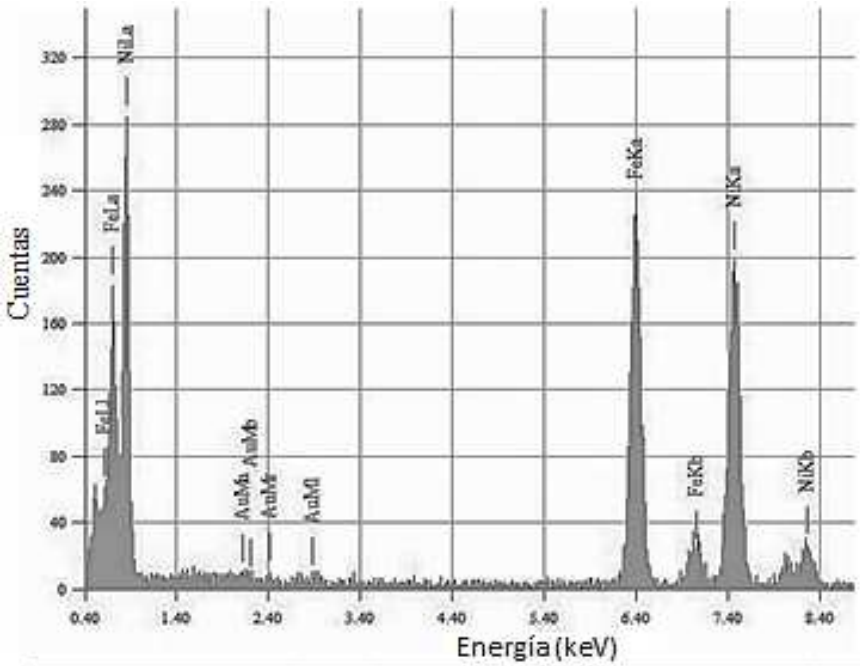
[b] Nanotubos de carbono de múltiple pared

[c] Nano-cadenas de carbono semiesféricas

En la tabla se puede observar que efectivamente la presencia de hierro en el catalizador lleva a un cambio en la morfología de las nano-estructuras carbonosas formadas y como consecuencia lleva a una disminución en el dominio cristalino del material carbonoso el cual está relacionado con la formación de bordes en las capas de grafeno para generar finalmente estas estructuras carbonosas cerradas (nano-eslabones), lo cual está de acuerdo con lo observado en las micrografías.

V.2.3. Discusión sobre el mecanismo de crecimiento de las 3D nano-cadenas de carbono

Muchas hipótesis han sido planteadas acerca del crecimiento de las nano-estructuras de carbono (nanotubos, nano-fibras, nano-cebollas, entre otras)[6, 44, 45]. Aunque no hay un consenso final acerca de las vías de crecimiento que llevan a la formación de este tipo de materiales, entre los dos mecanismos aceptados en la literatura "crecimiento de punta" y "crecimiento de base" existen algunos parámetros que deben ser tenidos en cuenta antes de llegar a alguna conclusión. Algunos de estos son; las interacciones metal-soporte, solubilidad del carbono en la partícula metálica, difusión del carbono sobre la partícula metálica, condiciones de la deposición química (CVD), interacciones carbono-metal, tiempo de reacción, tamaño de partícula metálica, entre otros. Estos parámetros determinan la naturaleza de los materiales carbonosos y algunos pueden ser analizados a partir de los resultados de caracterización fisicoquímica. Por ejemplo, la **Figura V-17** muestra un espectro típico de EDX de una partícula metálica al interior de las nano-cadenas de carbono.



Catalizador	N	Ni(% atómico)	Fe(% atómico)	Std
$LaNi_{0.75}Fe_{0.25}O_3$	16	73.4	26.6	5.11
$LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$	14	47.2	52.8	6.02

Figura V-17. Espectro EDX representativo de una partícula metálica y distribución de la composición de las partículas metálicas después de la deposición de carbón.

En este espectro, las bandas observadas corresponden únicamente a señales características de Ni y Fe sugiriendo que durante la deposición de carbono la naturaleza de la aleación no fue modificada y según los valores de composición elemental mostrados en la tabla, las proporciones Ni-Fe de las partículas después de reacción siguen siendo muy cercanas a los valores obtenidos por ICP-OES.

Sin embargo esta técnica no brinda información acerca de las interacciones entre los átomos de carbono y la aleación metálica, es decir, a partir de esta técnica no se puede concluir si hubo o no formación de especies carburos lo que indicaría fuertes interacciones entre los átomos de carbono y la aleación metálica. No obstante, a partir de una técnica complementaria como difracción de rayos X, es posible determinar si se obtuvo especies carburos durante la deposición de carbono. En la **Figura V-18** muestran los difractogramas obtenidos para la perovskita $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ después de una reducción in-situ y después de reacción a 800 °C.

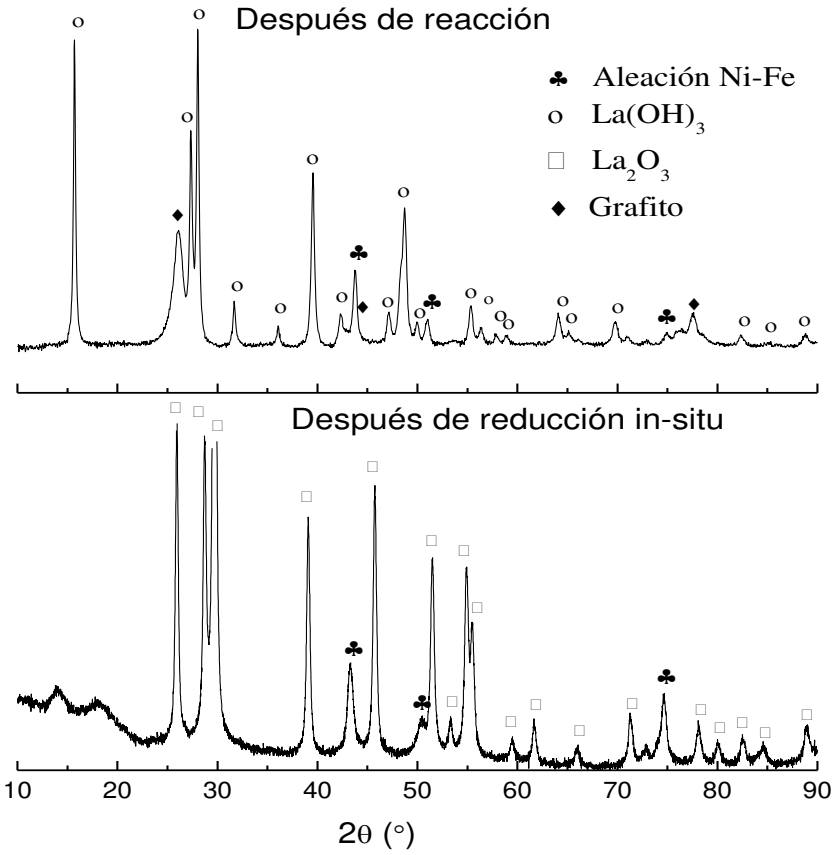


Figura V-18. Difractogramas de la perovskita $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ obtenidos después de una reducción in-situ a 800 °C y después de reacción a 800 °C

En los difractogramas mostrados para el catalizador reducido in-situ y después de la deposición de carbono a las mismas temperaturas no se observó modificación de la fase cristalina metálica, es decir que la aleación no se ve modificada durante la formación de las estructuras carbonosas. Esto tiene una implicación interesante desde el punto de vista de la formación de especies carburos como precursores en la formación de estas nano-cadenas de carbono, ya que según lo reportado en la literatura la síntesis de nano-fibras o nanotubos de carbono a partir de catalizadores basados en hierro se da a través de la formación de carburo de hierro (Fe_3C) [46, 47]. Sin embargo, en la síntesis de estos materiales a partir de catalizadores basados en níquel no se ha reportado la formación de especies carburo [46-48]. Lo que sugiere que hay una interacción más fuerte entre los átomos de carbono y los átomos de hierro comparado con el caso del níquel. Sin embargo, se ha reportado que el coeficiente de difusión de los átomos de carbono a través de la red cristalina de una partícula de hierro es 3 veces mayor al obtenido para una partícula de níquel [49]. Por lo tanto, el incremento en la velocidad de difusión de los átomos de carbono a través de la partícula de la aleación por efecto del hierro puede ser una explicación del por qué se formaron estas estructuras carbonosas con esta morfología particular.

No obstante, según estos antecedentes reportados surge la pregunta sobre las especies intermedias de carbono que pueden formarse durante el crecimiento de las nano-cadenas a partir de la aleación de estos dos metales. Las especies Fe_3C son estables aún a temperatura ambiente y es posible detectarlas por difracción de rayos X. Sin embargo, el difractograma después de reacción no muestra ninguna señal característica de la fase carburo y se observa que la fase cristalina Taenita permanece sin modificación. Por lo tanto, para la aleación Ni-Fe el mecanismo de formación de las nano-cadenas de carbono no trascurre a través de la formación de especies carburo así como fue reportado por Wang y colaboradores [47].

Por otra parte, a partir de los difractogramas también se detectaron otras fases correspondientes a carbono grafito, La_2O_3 como soporte catalítico y $La(OH)_3$ el cual se forma por la hidratación del La_2O_3 a temperatura ambiente. Es interesante resaltar aquí que a nuestras condiciones de reacción tampoco se identificaron especies de carbono interactuando

fuertemente con el soporte catalítico como oxi-carbonatos de lantano ($La(CO_3)_3$), lo que indica que el soporte catalítico no interfiere en la síntesis de las nano-cadenas de carbono.

Finalmente, basados en nuestros resultados y lo reportado en la literatura proponemos que después de la descomposición de la mezcla glicerol-etanol en la superficie de las partículas de la aleación, los átomos de carbono se difunden a través de la red cristalina de las partículas (sin la formación de especies carburos). Después de la saturación de la partícula con átomos de carbono, estos segregan hacia la superficie donde inician la cristalizan y forman la primera capa de grafeno sobre la superficie de la partícula metálica estando anclada al soporte catalítico. Posteriormente, los átomos de carbono siguen siendo suministrados cerca de la interfase partícula-soporte y continúan difundiéndose a través de la red cristalina de la partícula. Así como ha sido reportado para el mecanismo de "crecimiento de base", el primer eslabón formado es como una semi-cebolla de carbono [50], pero debido a la fuerte interacción entre la partícula y el soporte, la cebolla no es completamente cerrada. En este caso, después de la formación de varias capas de grafeno, estas capas ejercen una presión asimétrica sobre la partícula metálica en su estado semi-líquido, forzando a la semi-cebolla de carbono formada a escapar del núcleo de la partícula como se ilustra en la **Figura V-19.** Posteriormente, proponemos que una vez el primer eslabón empieza a salir del núcleo de la partícula, la interface soporte-partícula queda nuevamente despejada dando lugar rápidamente a la formación de nuevas capas de grafeno y es en esta parte del proceso donde se da el entrecruzamiento de las capas para dar lugar a la formación de la punta del primer eslabón y la base del segundo. Finalmente, el proceso se repite sucesivamente dando lugar a la formación de las nano-cadenas de carbono.

Otro factor importante que puede influir en la formación de estas nano-estructuras está relacionado con la presencia de hidrógeno a las condiciones de deposición de carbono como fue reportado por McCaldin y colaboradores [45], quienes mostraron que la presencia de hidrógeno incluso en bajas concentraciones lleva a una encapsulación de las partículas metálicas por capas de grafeno a condiciones de reacción similares. Estos autores sugirieron que la presencia de hidrógeno puede cambiar la forma de la partícula e incrementar la cinética

de descomposición de los hidrocarburos sobre la superficie de la partícula metálica induciendo la formación de nano-cebollas de carbono sobre partículas no soportadas. Por lo tanto, el hidrógeno formado durante la descomposición de la mezcla glicerol-etanol también puede influenciar la formación de las nano-cadenas de carbono.

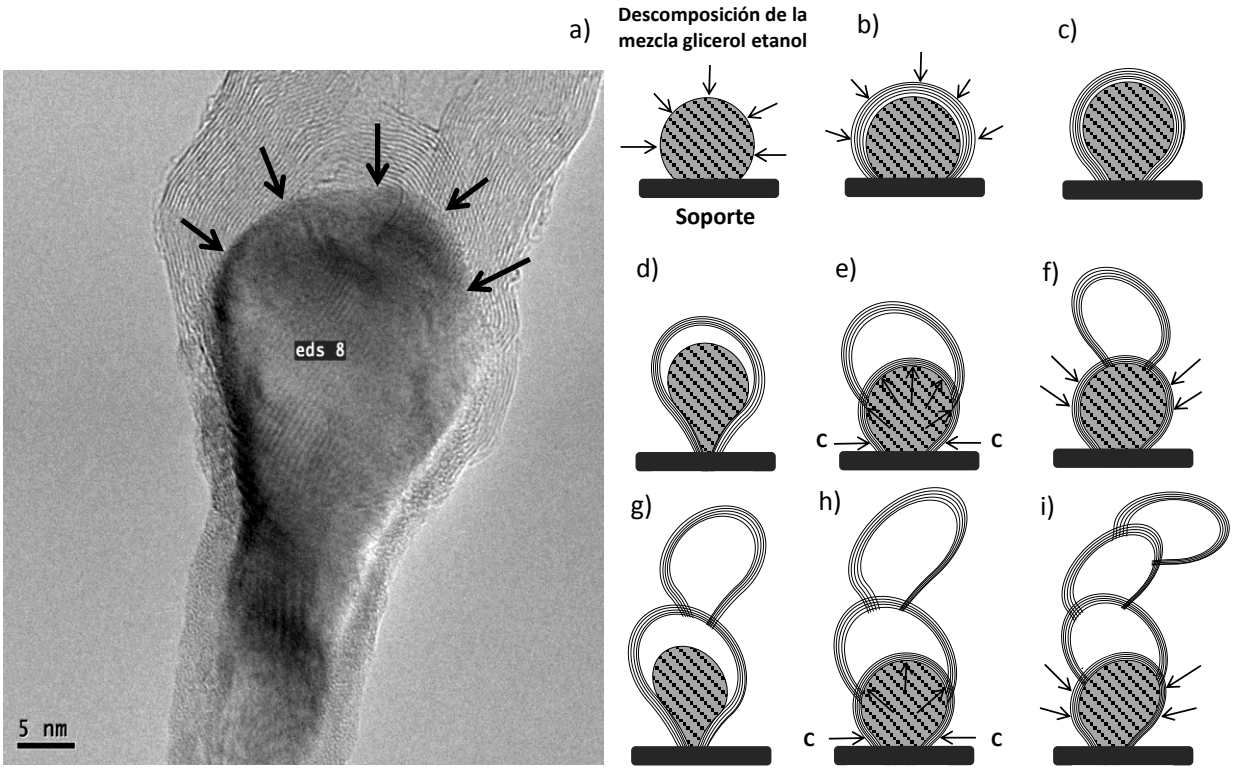


Figura V-19. Esquema del mecanismo propuesto para el crecimiento de las nano-cadenas de carbono

Por último, es importante resaltar las posibles interacciones que se presentan entre las partículas metálicas y el soporte catalítico, en este punto la presencia del hierro también puede jugar un papel importante en el anclaje de la partícula al soporte mediante la formación de especies en la interface como la perovskita $LaFeO_3$, la cual, como se mostró anteriormente es una especie bastante estable a las condiciones de síntesis. Sin embargo, se observaron algunas partículas metálicas dentro de las estructuras, lo que sugiere que es posible que se presente una fragmentación de las partículas en su estado semi-líquido durante el proceso de deposición pero también es factible que algunas de estas escapen del soporte y de esta forma un

mecanismo de "crecimiento de punta" también debe ser tenido en cuenta en la síntesis de las nano-cadenas de carbono, solo que su ocurrencia es mucho menor [51].

V.3. Conclusiones

En el desarrollo de este capítulo se evaluó la actividad catalítica de la perovskita $LaNiO_3$ como precursor catalítico en la síntesis de nano-estructuras de carbono usando una mezcla glicerol-etanol como fuente de carbono. Según los resultados, se observó que las estructuras carbonosas formadas a partir de las partículas de níquel metálico corresponden a nanotubos de carbono de múltiple pared. Sin embargo, las características morfológicas de estos nanotubos cambian dependiendo de la temperatura de síntesis. Por ejemplo, a 700 °C se obtuvieron nanotubos de carbono regulares, mientras que a temperaturas mayores (800 °C y 900 °C) se obtuvieron mayoritariamente nanotubos de carbono tipo bambú asociados con un crecimiento en los diámetros externos lo cual causo una disminución en su área superficial.

Por otra parte se determinó que la presencia de glicerol en la mezcla favorece el proceso de grafitización y reduce el contenido de carbono amorfo de los materiales, comparado con los materiales sintetizados con etanol puro, es decir, la temperatura de oxidación de los nanotubos fue aproximadamente 100 °C mayor que la temperatura de oxidación de los nanotubos de carbono obtenidos con etanol. También se encontró que la presencia de glicerol en la mezcla causo una disminución del diámetro externo del nanotubo y por consiguiente una disminución en el número de capas de grafeno.

En cuanto al efecto de la temperatura, se encontró que los nanotubos de carbono obtenidos a 800 °C y 900 °C (tipo bambú) son más susceptibles a la oxidación debido a una mayor densidad de defectos estructurales formados. Sin embargo, el alto grado de empaquetamiento de las capas de grafeno observado por TEM y los valores de dominio cristalino (La) obtenidos por Raman, indican que estos materiales son altamente organizados.

Por otra parte, se observó que al modificar la perovskita $LaNiO_3$ con diferentes proporciones de Fe se da un cambio drástico en la morfología de los materiales carbonosos obtenidos, donde en lugar de obtenerse nanotubos de carbono se obtuvieron estructuras con una morfología similar a una cadena carbonosa, es decir estructuras con un mayor grado de defectos estructurales. La morfología de estas estructuras de eslabones cerrados con núcleos ahuecados los convierte en un material novedoso que puede ser utilizado para diversas aplicaciones como almacenamiento de sustancias, soportes catalíticos, entre otros.

Según los resultados de caracterización de los precursores catalíticos $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ y $LaNi_{0.75}Fe_{0.25}O_3$, el sitio activo que dio lugar a la formación de las nano-cadenas de carbono consiste en una aleación Ni-Fe con una fase cristalina reportada como Taenita. La morfología y el tamaño de estas estructuras puede ser controlada variando parámetros como la temperatura de reducción del precursor catalítico y la composición Ni-Fe en la aleación.

Finalmente, el mecanismo de crecimiento de la nano-cadenas de carbono propuesto en este trabajo es similar al propuesto para las nano-cebollas de carbono, solo que la partícula metálica permanece anclada a la superficie del soporte (mecanismo de crecimiento de base) y la interacción carbono metal es despreciable, ya que la formación de las capas de grafeno se da por un proceso de difusión-segregación en lugar de la formación de especies carburo, las cuales no fueron identificadas por las técnicas usadas en este trabajo.

V.4. Referencias

[1] S. Iijima, Nature, 354 (1991) 56.
[2] J. Gallego, Producción de gas de sintesis, hidrógeno, y nanotubos de carbono a partir de biogas y etanol, Instituto de química, Vol. PhD, Universidad de Antioquia, 2011, p. 172.
[3] M. Salamanca, M. Velásquez, F. Mondragón and A. Santamaría, Energy & Fuels, 26 (2012) 6602.
[4] L.A. Montoro, P. Corio and J.M. Rosolen, Carbon, 45 (2007) 1234.
[5] J. Gallego, G. Sierra, F. Mondragon, J. Barrault and C. Batiot-Dupeyrat, Applied Catalysis A: General, 397 (2011) 73.
[6] A. Gohier, C.P. Ewels, T.M. Minea and M.A. Djouadi, Carbon, 46 (2008) 1331.
[7] Y. Yun, V. Shanov, Y. Tu, S. Subramaniam and M.J. Schulz, The Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 23920.

[8] K. Bartsch, K. Biedermann, T. Gemming and A. Leonhardt, Journal of Applied Physics, 97 (2005) 114301.
[9] K. M, in S. Yellampalli (Editor), Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization and Applications, InTech, Chapters published 2011, p. 514.
[10] K. Lee, B. Lukić, A. Magrez, J.W. Seo, G.A.D. Briggs, A.J. Kulik and L. Forró, Nano Letters, 7 (2007) 1598.
[11] A.F. Lima, A. Musumeci, H.-W. Liu, E. Waclawik and G. Silva, J Therm Anal Calorim, 97 (2009) 257.
[12] O.M. Dunens, K.J. MacKenzie and A.T. Harris, Environmental Science & Technology, 43 (2009) 7889.
[13] J.H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K.E. Hurst and V. Meunier, Carbon, 49 (2011) 2581.
[14] D.Y. Kim, C.-M. Yang, Y.S. Park, K.K. Kim, S.Y. Jeong, J.H. Han and Y.H. Lee, Chemical Physics Letters, 413 (2005) 135.
[15] T. Shimada, H. Yanase, K. Morishita, J.-i. Hayashi and T. Chiba, Carbon, 42 (2004) 1635.
[16] E.H. Martins Ferreira, M.V.O. Moutinho, F. Stavale, M.M. Lucchese, R.B. Capaz, C.A. Achete and A. Jorio, Physical Review B, 82 (2010) 125429.
[17] M.S. Dresselhaus, A. Jorio and R. Saito, Annual Review of Condensed Matter Physics, 1 (2010) 89.
[18] M.M. Lucchese, F. Stavale, E.H.M. Ferreira, C. Vilani, M.V.O. Moutinho, R.B. Capaz, C.A. Achete and A. Jorio, Carbon, 48 (2010) 1592.
[19] W. Zhao, P.H. Tan, J. Liu and A.C. Ferrari, Journal of the American Chemical Society, 133 (2011) 5941.
[20] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, Physics Reports, 473 (2009) 51.
[21] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth and A.K. Geim, Physical Review Letters, 97 (2006) 187401.
[22] C. Thomsen and S. Reich, Physical Review Letters, 85 (2000) 5214.
[23] A.C. Ferrari and J. Robertson, Physical Review B, 64 (2001) 075414.
[24] A.C. Ferrari and J. Robertson, Physical Review B, 61 (2000) 14095.
[25] F. Tuinstra and J.L. Koenig, The Journal of Chemical Physics, 53 (1970) 1126.
[26] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago and M.A. Pimenta, Applied Physics Letters, 88 (2006).
[27] P. Delhaes, M. Couzi, M. Trinquecoste, J. Dentzer, H. Hamidou and C. Vix-Guterl, Carbon, 44 (2006) 3005.
[28] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala and A.C. Ferrari, Nano Letters, 11 (2011) 3190.
[29] A.C. Ferrari and D.M. Basko, Nature nanotechnology, 8 (2013) 235.
[30] J. Gallego, C. Batiot-Dupeyat and F. Mondragón, J Therm Anal Calorim, (2013) 1.
[31] N.S. Saenko, Physics Procedia, 23 (2012) 102.
[32] D.G. Rancourt, K. Lagarec, A. Densmore, R.A. Dunlap, J.I. Goldstein, R.J. Reisener and R.B. Scorzelli, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 191 (1999) L255.
[33] A.L. Kustov, A.M. Frey, K.E. Larsen, T. Johannessen, J.K. Nørskov and C.H. Christensen, Applied Catalysis A: General, 320 (2007) 98.
[34] Handbook of Binary Alloy Phase Diagrams, 10th ed., ASM International, 1996, p. 362.
[35] S.M. Lima, M.A. Peña, J.L.G. Fierro and J.M. Assaf, Catal Lett, 124 (2008) 195.
[36] F. Meng, P. Zhong, Z. Li, X. Cui and H. Zheng, Journal of Chemistry, 2014 (2014) 7.
[37] L. Wang, D. Li, M. Koike, S. Koso, Y. Nakagawa, Y. Xu and K. Tomishige, Applied Catalysis A: General, 392 (2011) 248.

[38] J. Yuan, H. Dai, L. Zhang, J. Deng, Y. Liu, H. Zhang, H. Jiang and H. He, Catalysis Today, 175 (2011) 209.
[39] Y. Zhao, Q. Jiao, C. Li and J. Liang, Carbon, 45 (2007) 2159.
[40] C. Zhang, J. Li, C. Shi, E. Liu, X. Du, W. Feng and N. Zhao, Carbon, 49 (2011) 1151.
[41] C. Zhang, J. Li, E. Liu, C. He, C. Shi, X. Du, R.H. Hauge and N. Zhao, Carbon, 50 (2012) 3513.
[42] C. Lee and D.L. Sedlak, Environmental Science & Technology, 42 (2008) 8528.
[43] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, Chemical Physics Letters, 360 (2002) 229.
[44] N. Latorre, F. Cazaña, V. Martínez-Hansen, C. Royo, E. Romeo and A. Monzón, Catalysis Today, 172 (2011) 143.
[45] S. McCaldin, M. Bououdina, D.M. Grant and G.S. Walker, Carbon, 44 (2006) 2273.
[46] J. Gallego, F. Mondragon and C. Batiot-Dupeyrat, Applied Catalysis A: General, 450 (2013) 73.
[47] G. Wang, Y. Jin, G. Liu and Y. Li, Energy & Fuels, 27 (2013) 4448.
[48] L.B. Avdeeva, O.V. Goncharova, D.I. Kochubey, V.I. Zaikovskii, L.M. Plyasova, B.N. Novgorodov and S.K. Shaikhutdinov, Applied Catalysis A: General, 141 (1996) 117.
[49] V. V. Chesnokov and R. A. Buyanov, Russian Chemical Reviews, 69 (2000) 623.
[50] J.L. Kang, J.J. Li, X.W. Du, C.S. Shi, N.Q. Zhao, L. Cui and P. Nash, Journal of Alloys and Compounds, 456 (2008) 290.
[51] I. Kunadian, R. Andrews, D. Qian and M. Pinar Mengüç, Carbon, 47 (2009) 384.

Capítulo VI

Producción de hidrógeno a partir de una mezcla glicerol-etanol

La producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables constituye uno de los procesos industriales más importantes en la actualidad, debido a su potencial uso como biocombustible. Debido a esto, la reacción de reformado de etanol y glicerol como fuentes renovables de hidrógeno, ha sido ampliamente estudiada bajo una gran variedad de condiciones de reacción, donde se han desarrollado una gran variedad de catalizadores que han mostrado ser bastante activos en la producción de hidrógeno. Sin embargo, la estabilidad de estos catalizadores en cuanto a la desactivación por la formación de coque, constituye uno de los problemas principales y sigue siendo tema de investigación.

Entre los sistemas catalíticos evaluados en estas reacciones se encuentran las perovskitas. En nuestros grupos de investigación han sido investigadas estructuras como $LaNiO_3$ y $LaFeO_3$ para la reacción de reformado de metano y se han evaluado diferentes sustituciones parciales con cationes como Mg, Ca y Co, donde se busca un alto rendimiento en la producción de gas de síntesis y una mejor resistencia del catalizador a la deposición de coque en la superficie.

En este contexto, basados en los resultados del **capítulo V**, donde se encontró que a partir de la reducción de la perovskita $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ se puede obtener una aleación Ni-Fe, surge la motivación de evaluar este catalizador en la reacción de reformado de la mezcla glicerol-etanol para comparar su actividad catalítica y estabilidad con la perovskita de referencia $LaNiO_3$. Por lo tanto, en este capítulo se evaluó la actividad catalítica de los precursores $LaNiO_3$ y $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ para finalmente determinar el efecto de la incorporación del Fe en el catalizador. La caracterización de estos materiales se describe en los **capítulos IV** y **V.** Por lo tanto, en este capítulo se muestra directamente los resultados de actividad catalítica.

VI.1. Evaluación de la actividad catalítica de las perovskitas $LaNiO_3$ y $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ como precursores catalíticos en la reacción de reformado de la mezcla glicerol-etanol

Las reacciones de reformado realizadas a bajas temperaturas (< 600 °C) minimizan las causas de desactivación de los catalizadores y contribuyen al incremento en producción de hidrógeno, debido a que se evita la sinterización de las partículas metálicas, menor requerimiento energético para realizar la reacción y se favorece el equilibrio termodinámico de la reacción de desplazamiento de agua, la cual es muy importante para maximizar la concentración de hidrógeno y minimizar las concentraciones de CO y CH_4 [1, 2]. Por este motivo, las reacciones de reformado de la mezcla glicerol-etanol se realizaron a 600 °C. Sin embargo, incluso a estas condiciones de temperatura, catalizadores basados en Ni son bastante activos en la formación de coque [3]. No obstante, también se ha reportado que el níquel es la fase metálica más activa en las reacciones de reformado [4, 5]. Por lo tanto, se ha planteado como estrategia, sintetizar catalizadores bimetálicos Ni-M, donde M puede ser Pt, Fe, Co, Ca, Mg, entre otros metales, soportados en diferentes óxidos con el objetivo de mejorar la actividad catalítica del Ni en la producción de hidrógeno pero también mejorar la resistencia a la formación de coque [4, 6, 7].

Recientes investigaciones han mostrado que catalizadores basados en Fe también son activos en la producción de hidrógeno [8]. Por lo tanto, se busca evaluar un catalizador bimetálico Ni-Fe para comparar su actividad con un catalizador basado solo en Ni obtenido por el mismo método de síntesis, en función de la producción de hidrógeno y la estabilidad del catalizador (relacionada específicamente con la cantidad de coque depositado).

En la **Figura VI-1.** Se comparan las concentraciones de gases obtenidos en la reacción de reformado de la mezcla glicerol-etanol a 600 °C usando las perovskitas $LaNiO_3$ y $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ reducidas. Ambos catalizadores mostraron conversiones completas de glicerol y etanol. Sin embargo, la perovskita reducida $LaNiO_3$ (Ni^0/La_2O_3) fue el catalizador que mostró mayor actividad catalítica con una concentración molar de hidrogeno de 86% comparado con el 69% obtenido a partir de la perovskita reducida $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ (aleación Ni-Fe/ La_2O_3).

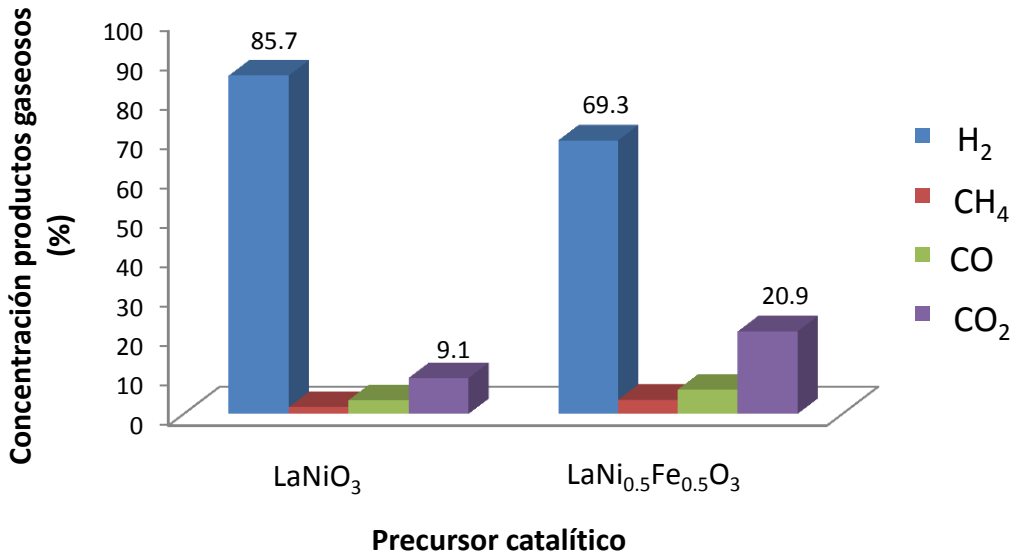


Figura VI-1. Concentración promedio gases en la reacción de reformado de la mezcla glicerol-etanol a 600 °C.

La alta actividad de la perovskita $LaNiO_3$ en reacciones de reformado fue también observada por Hongqing Chen y colaboradores [9], quienes compararon la actividad catalítica de diferentes perovskitas ($LaMnO_3$, $LaFeO_3$, $LaCoO_3$ y $LaNiO_3$) en la reacción de reformado auto-térmico de etanol. Estos autores atribuyen la actividad de la perovskita $LaNiO_3$ a la alta dispersión de las partículas metálicas de Ni soportadas en La_2O_3, las cuales favorecen inicialmente la deshidrogenación de etanol para formar acetaldehído que posteriormente se descompone a productos gaseosos.

Es interesante mencionar que aunque en nuestros resultados se obtuvieron mayoritariamente productos en fase gaseosa a estas condiciones de reacción para ambos catalizadores, una baja cantidad de condensado fue recuperado a la salida del reactor y según el análisis cromatográfico fue detectado una pequeña cantidad de acetaldehído que es un producto intermediario de la reacción de deshidrogenación de etanol [10]. Algunos autores, que han evaluado mezclas de glicerol-etanol en reacciones de reformado, han reportado que la presencia de acetaldehído proviene de una conversión incompleta del etanol a productos gaseosos debido a una competencia entre moléculas de glicerol y etanol por los sitios activos

del catalizador, es decir, que la cadena carbonosa del glicerol por ser más larga, puede obstruir el proceso de adsorción/descomposición del etanol sobre la partícula de níquel metálico considerada la fase activa en estas reacciones [11].

Por otra parte, según lo observado en la **Figura VI-1**, el efecto del Fe se ve reflejado en una disminución en la producción de hidrógeno y un incremento en la producción de CO_2. Este comportamiento está relacionado con la baja actividad que presenta el Fe en la cinética de descomposición de los alcoholes para formar productos gaseosos comparada con el Ni, pero también disminuye la velocidad de formación de átomos de carbono sobre la superficie de la partícula lo que influye de manera positiva en la estabilidad del catalizador [12]. Por otra parte, se ha reportado que el Fe en la aleación puede actuar como un co-catalizador debido a su mayor afinidad por el oxígeno comparado con el Ni, el cual puede incrementar la presencia de oxígeno en la superficie de la partícula contribuyendo activamente en las reacciones de oxidación del material carbonoso depositado [13].

Es interesante notar que durante las cuatro horas de reacción no se observó una desactivación significativa de ambos catalizadores (detección de los gases por medio de la inyección de pulsos cada 5 minutos en el espectrómetro de masas). Este comportamiento ha sido observado por varios autores que reportan que la desactivación del catalizador en reacciones de reformado depende de la naturaleza del material carbonoso que se forme. Por ejemplo, la desactivación del catalizador puede llegar a ser completa si el tipo de material carbonoso depositado es coque o carbono amorfo. Sin embargo, cuando el material carbonoso es altamente grafítico y organizado, el sitio activo no está completamente bloqueado y la desactivación de este ocurre solo cuando las cantidades de nano-estructuras de carbono son considerablemente altas [14]. Por otro lado, los análisis de difracción de rayos X de nuestros catalizadores (Ni^0/La_2O_3 y Ni-Fe/ La_2O_3) después de 4h de reacción, los cuales se muestran en la **Figura VI-2,** no presentaron picos relacionados con fases de grafito (plano (002) a θ= 26°), lo que indica que a este tiempo de reacción no hay deposición de material carbonoso relacionado con estructuras grafíticas, pero si se observaron para ambos catalizadores que las fases cristalinas relacionadas con especies carbonosas corresponden a la formación del oxicarbonato de lantano el cual se genera por la reacción de CO_2 con La_2O_3 **:**

$$CO_2 + La_2O_3 \rightarrow La_2O_2CO_3$$ **VI-1**

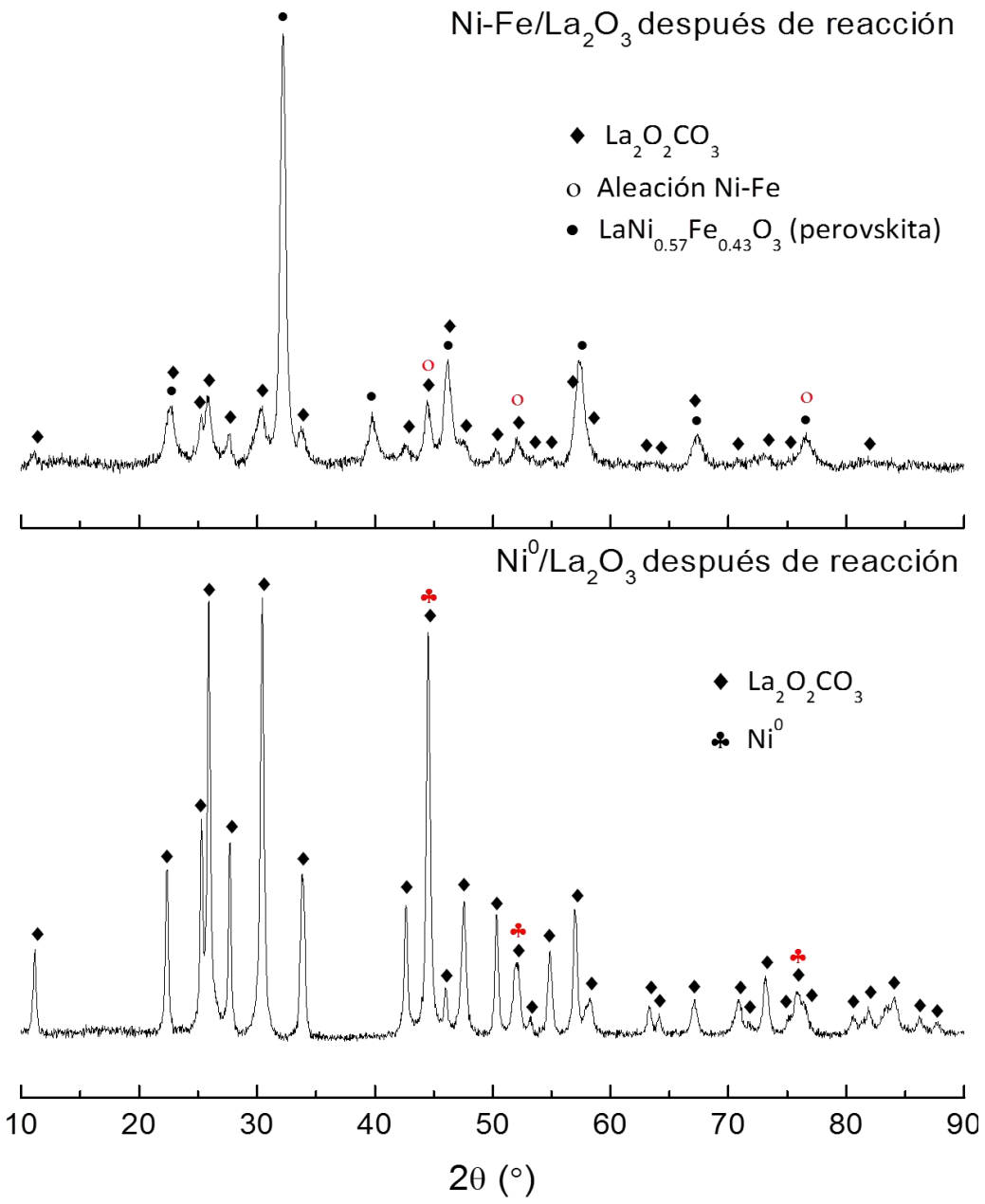


Figura VI-2. Difractogramas de los catalizadores evaluados en la reacción de reformado de la mezcla glicerol-etanol después de 4h de reacción.

La formación del oxicarbonato de lantano puede contribuír a la eliminación del material carbonoso que pueda depositarse sobre la superficie de la partícula mediante la reacción:

$$La_2O_2CO_3 + C \rightarrow La_2O_3 + 2CO \quad \textbf{VI-2}$$

Además contribuye a la dispersión de las partículas metálicas sobre el soporte y evita la sinterización de estas durante la reacción [9].

Igualmente, la presencia del oxicarbonato de lantano es una forma de evidenciar la efectividad de la reacción de desplazamiento de agua que implica altas concentraciones de CO_2 que reaccionan con el soporte catalítico, lo que a su vez explica las bajas concentraciones de CO y CO_2 obtenido en fase gaseosa.

Por otra parte, es interesante observar en la **Figura VI-2** que la perovskita $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ reducida previamente a 600 °C en hidrógeno puro durante una 1h, muestra tan solo una reducción parcial en su estructura, como es de esperarse según el perfil de TPR obtenido para esta perovskita (ver **Figura V-12),** es decir que durante la reacción de reformado se tiene una mezcla de fases conformadas por la perovskita $LaNi_{0.57}Fe_{0.43}O_3$ sin reducir junto con la formación de partículas de aleación Ni-Fe y la formación del oxicarbonato de lantano generado a partir del La_2O_3 formado por la fracción de perovskita que se redujo.

El hecho de que se obtenga una fracción de la perovskita sin reducir es un resultado interesante desde el punto de vista de la cantidad de material carbonoso que pueda depositarse sobre éste catalizador, ya que adicional a los efectos mencionados sobre la presencia del hierro y la formación del oxicarbonato de lantano, la formación de vacantes de oxígeno generadas en la estructura perovskita que permanece sin reducir después de reacción, puede contribuir también de manera importante en la gasificación de coque, ya que se ha reportado que estas vacantes de oxígeno representan sitios activos en reacciones de oxidación [15, 16]. Por lo tanto, la formación de vacantes de oxígeno en la estructura perovskita $LaNi_{0.57}Fe_{0.43}O_3$ durante la reacción de reformado puede una causa adicional sobre la mayor resistencia a la deposición de coque en la superficie como se observa en los porcentajes de especies carbonosas formadas en ambos catalizadores mostrados en la **Figura VI-3**.

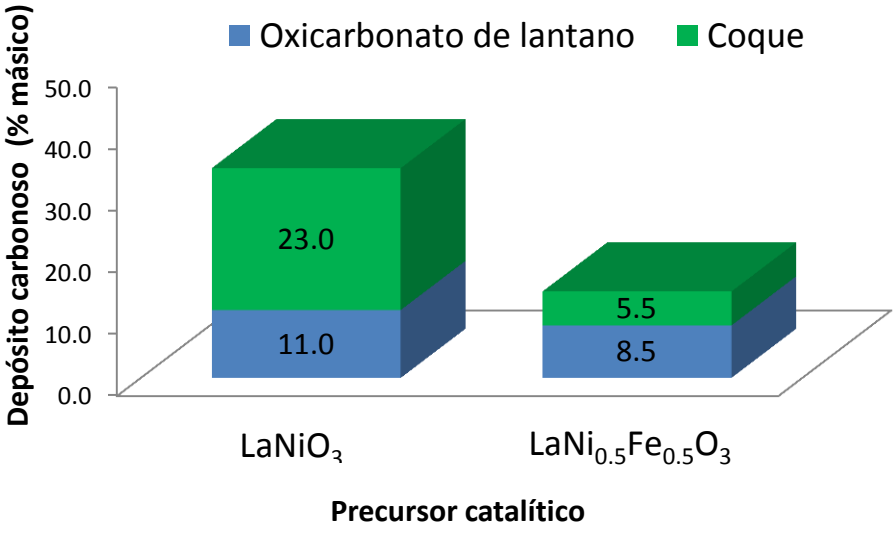


Figura VI-3. Porcentajes másicos de material carbonoso depositado en la reacción de reformado de la mezcla glicerol-etanol.

Estos porcentajes fueron obtenidos a partir del análisis de TGA de los catalizadores después de reacción. Los resultados muestran un depósito de material carbonoso total de 34 % másico para el catalizador Ni^0/La_2O_3 generado a partir de la reducción de la perovskita $LaNiO_3$, para el cual un 11% corresponde a la cantidad de carbono presente en el oxicarbonato de lantano y 23 % corresponde a la deposición de coque o carbono amorfo. Mientras que para el catalizador Ni-Fe/La_2O_3 generado a partir de la reducción de la perovskita $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ se obtuvo un 14.0 % másico, donde el 8.5 % corresponde al carbono presente en el oxicarbonato de lantano y solo el 5.5 % corresponde a la formación de coque o carbono amorfo. Por lo tanto, estos resultados muestran que el catalizador bimetálico Ni-Fe reducido parcialmente es un material notablemente más resistente a la deposición de coque que el catalizador de Ni debido posiblemente al efecto del Fe en el catalizador, la formación de oxicarbonato de lantano y la formación de vacantes de oxígeno en la estructura perovskita sin reducir. El efecto del Fe en la estabilidad del catalizador en reacciones de reformado también fue observado reportado por Gaowei Wang y colaboradores [12].

VI.2. Conclusiones

A partir de los resultados de actividad y caracterización obtenidos, se concluye que la inserción del Fe en la aleación tiene un efecto positivo en las reacciones de reformado de mezclas glicerol-etanol, ya que mostró una conversión completa de ambos alcoholes, una buena producción de hidrógeno (69%), baja producción de CO y CH_4 y principalmente mostró una mayor estabilidad del catalizador al ser un material más resistente a la formación de coque comparado con el catalizador de Ni. La alta estabilidad del catalizador puede ser atribuída a tres factores que posiblemente participan en conjunto durante la reacción. El primero es la presencia de Fe en el catalizador que disminuye la velocidad de formación de átomos de carbono y debido a su mayor afinidad por el oxígeno puede contribuir a los procesos de oxidación que se dan en la superficie de la partícula. El segundo corresponde a la formación del oxicarbonato de lantano que es una forma de captura del carbono por efecto del soporte catalítico y que puede reaccionar con el carbono de la superficie metálica para formar La_2O_3 y CO como se muestra en la **ecuación VI-2.** El tercer factor está relacionado con la posible formación de vacantes de oxígeno generadas en la estructura perovskita que permanece sin reducir, lo cual favorece el transporte de oxígeno en la superficie del catalizador y también favorece los procesos de oxidación de material carbonoso.

VI.2. Referencias

[1] E.T. Saw, U. Oemar, X.R. Tan, Y. Du, A. Borgna, K. Hidajat and S. Kawi, Journal of Catalysis, 314 (2014) 32.

[2] F. Meshkani and M. Rezaei, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20 (2014) 3297.

[3] S.G. Zavarukhin and G.G. Kuvshinov, Applied Catalysis A: General, 272 (2004) 219.

[4] S. Shao, A.-W. Shi, C.-L. Liu, R.-Z. Yang and W.-S. Dong, Fuel Processing Technology, 125 (2014) 1.

[5] A.C. Lua and H.Y. Wang, Applied Catalysis B: Environmental, 156–157 (2014) 84.

[6] G.S. Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, E. Florez and F. Mondragón, Applied Catalysis A: General, 334 (2008) 251.

[7] G.S. Gallego, J.G. Marín, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault and F. Mondragón, Applied Catalysis A: General, 369 (2009) 97.

[8] D. Torres, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, R. Moliner and I. Suelves, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 3698.

[9] H. Chen, H. Yu, F. Peng, G. Yang, H. Wang, J. Yang and Y. Tang, Chemical Engineering Journal, 160 (2010) 333.
[10] E.B. Pereira, P. Ramírez de la Piscina and N. Homs, Bioresource Technology, 102 (2011) 3419.
[11] M. El Doukkali, A. Iriondo, P.L. Arias, J.F. Cambra, I. Gandarias and V.L. Barrio, International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012) 8298.
[12] G. Wang, Y. Jin, G. Liu and Y. Li, Energy & Fuels, 27 (2013) 4448.
[13] J. Ashok and S. Kawi, ACS Catalysis, 4 (2013) 289.
[14] J. Vicente, C. Montero, J. Ereña, M.J. Azkoiti, J. Bilbao and A.G. Gayubo, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 12586.
[15] J. Zhu and A. Thomas, Applied Catalysis B: Environmental, 92 (2009) 225.
[16] J. Zhu and J. Chen, in M. Borowski (Editor), Perovskites: Strucutre, properties and uses, 2010.

Capítulo VII

Conclusiones generales

La investigación desarrollada en este trabajo estuvo orientada a la valorización de glicerol a productos de mayor valor agregado como hidroxiacetona, nano-estructuras de carbono e hidrogeno utilizando sólidos tipos perovskita de $LaNiO_3$ como catalizadores o precursores catalíticos de las reacciones que los promueven. La producción de hidroxiacetona como compuesto de interés de esta investigación fue obtenida a través de la reacción de deshidratación de glicerol en fase gaseosa usando las perovskitas $LaNiO_3$ y La_2CuO_4 como sistemas catalíticos, además, se evaluó el efecto del estado de oxidación de la especie metálica y la basicidad del soporte en el rendimiento y la selectividad hacia este producto. La síntesis de nano-estructuras carbonosas se llevó a cabo mediante una reacción de descomposición termo-catalítica de una mezcla glicerol-etanol como fuente renovable de carbono sobre precursores tipo perovskitas $LaNiO_3$ modificados con Fe con el objetivo de evaluar el efecto de la sustitución del Ni en la naturaleza de las estructuras carbonosas obtenidas. Finalmente, la mezcla glicerol-etanol también fue usada en la reacción de reformado con vapor de agua para favorecer la producción de hidrogeno (tercer producto de valorización del glicerol) que puede ser usado como vector energético en celdas de combustibles

a) Síntesis y caracterización de las perovskitas como catalizadores y precursores catalíticos

Según los resultados de DRX y ICP-OES, se puede concluir que todas las perovskitas sintetizadas por el método de auto-combustión mostraron fases cristalinas bien definidas y sin la presencia de fases remanentes como NiO, Fe_2O_3 o CuO.

En el proceso de incorporación del Fe en la estructura $LaNiO_3$ se observó que las materiales obtenidos siguen manteniendo su estructura perovskita y según los resultados de DRX y ICP-OES el Fe fue completamente incorporado en la red cristalina, mientras otras fases cristalinas de Ni o Fe no fueron observadas. Por otra parte, la síntesis de la perovskita La-Cu mostró ser una estructura tipo A_2BO_4 (La_2CuO_4) debido a la coordinación cuadrado planar que presenta el cobre en estos materiales. Según lo reportado en la literatura esta estructura es del tipo K_2NiF_4 con una fase cristalina Ruddlesden-Popper.

Los perfiles de TPR de estos materiales indican que la reducción de las perovskitas se da mediante la formación de fases intermedias que involucran estructuras cristalinas no estequiométricas, incluso por efecto de la reacción se pueden dar reducciones parciales de las perovskitas donde se forman vacantes de oxígeno que pueden influir de manera importante en la actividad catalítica de estos materiales.

Finalmente, los resultados de caracterización de las perovskitas reducidas mostraron que se forma completamente nano-partículas de la fase metálica soportadas en La_2O_3 catalizadores que fueron responsables de la alta actividad catalítica en reacciones como reformado con una alta selectividad a hidrógeno y resistividad del material en cuanto a la deposición de coque. Por otra parte, la estructura perovskita mostró ser bastante activa en reacciones que involucran etapas de oxidación, como lo es por ejemplo, la deshidratación y deshidrogenación de alcoholes, lo cual puede estar asociada a la formación de vacantes de oxígeno por la reducción parcial de la estructura que lleva también a cambios en los estados de oxidación de los metales que la conforman y de esta manera pueden representar sitios activos en diversas reacciones.

b) Producción de hidroxiacetona a partir de glicerol

En la reacción de deshidratación de glicerol para producir hidroxiacetona usando la perovskita $LaNiO_3$ se observó que la conversón de glicerol a 300 ° C fue bastante baja y solo a 400 °C se obtuvieron conversiones alrededor de 70% con alta selectividad hacia productos en fase condensada. Sin embargo, a estas condiciones de reacción se encontró que la selectividad a hidroxiacetona (26%) estuvo limitada por la alta temperatura de reacción y por el efecto catalítico del Ni en el rompimiento de la cadena carbonosa del glicerol llevando a la formación de productos de menor peso molecular los cuales reaccionan para formar oligómeros. En la evaluación del efecto del estado de oxidación del Ni en la actividad catalítica no se encontró diferencias en las selectividades a hidroxiacetona entre el catalizador reducido (Ni^0) y el catalizador sin reducir (Ni^{3+}) y según los resultados de caracterización, la actividad catalítica (conversión y selectividad) se debe a la cantidad y fortaleza de sitios activos presentes en los

catalizadores. Sin embargo, al sustituir completamente el Ni por el Cu en la estructura perovskita se observó un incremento bastante marcado en la actividad, es decir las conversiones fueron casi completas a temperaturas mucho más bajas (260 °C y 280 °C) y la selectividad a hidroxiacetona fue cercana al 80%. Por lo tanto, se concluye que la alta actividad de este catalizador se debe a un efecto cooperativo entre los sitios básicos y las especies Cu^{1+} (que se forman por una reducción parcial de la perovskita) y especies Cu^{2+} que permanecen como una estructura cristalina no estequiométrica (Delafosita). Según datos experimentales y resultados computacionales, la alta selectividad a hidroxiacetona se debe a la existencia de dos rutas de reacción que involucran la deshidratación directa del glicerol y la deshidrogenación de glicerol para formar gliceraldehído como producto intermediario. Sin embargo, el estudio computacional realizado mostró que la deshidratación directa del glicerol es la ruta termodinámicamente más favorable, mientras que la formación del gliceraldehído es la etapa limitante en la segunda ruta de reacción.

c) Síntesis de nano-estructuras de carbono a partir de la descomposición termo-catalítica de la mezcla glicerol-etanol.

Durante la evaluación de la perovskita $LaNiO_3$ como precursor catalítico (Ni^0/La_2O_3) en la descomposición de la mezcla glicerol-etanol (1-2 molar) se sintetizaron nanotubos de carbono de múltiple pared. Sin embargo, se encontró que la naturaleza de estos nanotubos depende de la temperatura de síntesis, es decir, a 700 °C se obtienen nanotubos regulares con sus paredes de grafeno bien formadas y paralelas al eje central del nanotubo, mientras que a 800 °C y 900 °C se obtienen nanotubos de carbono tipo bambú con un mayor grado de defectos estructurales, mayores diámetros externos y por lo tanto mayores dominios cristalinos. Se observó que el efecto del glicerol con respecto a la síntesis de estas nano-estructuras de carbono estuvo reflejado en un mayor grado de grafitización de los materiales en comparación con los obtenidos a partir de etanol puro previamente evaluado en nuestros grupos de investigación. Según los análisis de TGA, la resistencia a la oxidación de los materiales obtenidos

en este estudio estuvo 100 °C por encima de la temperatura de oxidación de los nanotubos obtenidos a partir de etanol.

En la evaluación de la incorporación de Fe en la perovskita se encontró un efecto bastante marcado en la morfología de los materiales carbonosos. A 800 °C durante solo 30 minutos de reacción se observaron estructuras grafíticas en forma de cadena con eslabones similares a la nano-cebollas de carbono (estructuras ya reportadas) pero unidas entre sí por un entrecruzamiento de las capas de grafeno. Según los resultados de caracterización de las partículas metálicas, esta morfología tipo cadena se obtuvo debido a la formación de una aleación Ni-Fe con una fase cristalina identificada como Taenita soportada en La_2O_3, la cual se obtiene durante la reducción de las perovskitas $LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ y $LaNi_{0.75}Fe_{0.25}O_3$ en atmósfera de hidrógeno.

Basados en los resultados de caracterización y reportes de la literatura, se propone un mecanismo de formación de estas estructuras carbonosas a través de un modelo de crecimiento similar al reportado para las nano-cebollas de carbono.

Finalmente, teniendo en cuenta la fuerte interacción partícula metálica-soporte y las características de difusión de los átomos de carbono a través de la red cristalina de la aleación Ni-Fe se concluye que la formación de estas estructuras se da a través de un fenómeno de difusión-segregación de átomos de carbono que no implica la formación de especies carburo.

d) Producción de hidrógeno en la reacción de reformado de la mezcla glicerol-etanol.

Durante la reacción de reformado de la mezcla glicerol-etanol con vapor de agua se obtuvo una gran concentración de hidrógeno (86%) cuando se usó la perovskita $LaNiO_3$ como precursor catalítico y se observó que esta producción de hidrógeno permaneció constante durante las 4h de reacción. Esta estabilidad estuvo relacionada con la formación de oxicarbonato de lantano (11% másico) que influye positivamente en la dispersión de las partículas metálicas y el la

eliminación de coque. Sin embargo, después de 4 h de reacción se encontró un porcentaje de coque de 23%.

Por otra parte en la evaluación de la aleación Ni-Fe se obtuvo una menor concentración de hidrógeno (69%). Sin embargo, el porcentaje másico de coque depositado fue solo del 5.5% , mientras que la el porcentaje de carbono asociado a la formación del oxicarbonato de lantano fue del 8.5%. Lo que indica que esta especie también influye de manera positiva en la estabilidad del catalizador. Esto indica que este catalizador es un poco menos selectivo que el Ni en la producción de hidrógeno, pero puede ser un material con mayor resistencia a la formación de coque. Según los resultados de DRX, se puede concluir que la mayor estabilidad del catalizador puede atribuirse a tres factores: La formación del oxicarbonato de lantano, a la presencia del hierro en la aleación y a la formación de vacantes de oxígeno que promueven reacciones de oxidación en la superficie de la partícula metálica disminuyendo de esta forma la deposición de coque.

Anexos

Anexo 1. Discusión sobre las estructuras perovskitas utilizadas

El objetivo de este anexo es hacer una discusión sobre el tipo de perovskitas utilizadas en este estudio desde un punto de vista estructural, que puede llevar a un mejor entendimiento de los resultados obtenidos.

A.1.1. Estructuras perovskitas convencionales ($LaNiO_3$) y laminares (La_2CuO_4)

Las perovskitas convencionales tienen una composición ABO_3. En esta estructura A corresponde a un catión de mayor radio atómico (generalmente un lantánido) ubicado en los bordes de una estructura cúbica, mientras que el catión B es a un metal de menor radio atómico que se ubica en el centro de un octaedro y los átomos que conforman el octaedro corresponden a los átomos de oxígeno como se observa en la **Figura A1.1**

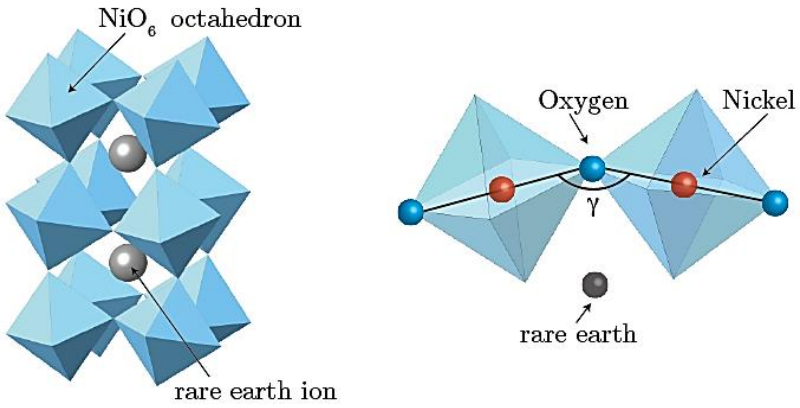


Figura A1.1. Estructura perovskita ABO_3.

La estructura perovskita ideal corresponde a un arreglo cristalino cúbico centrado en el cuerpo. Sin embargo, cuando el átomo A= La y el átomo B= Ni o Fe los octaedros NiO_6 o FeO_6 no están alineados completamente en el cubo si no que están un poco distorsionados. La distorsión de los octaedros se debe al tamaño que presenta el La, el cual no es lo suficientemente grande

como para alinear los octaedros en una estructura cubica perfecta. Por lo tanto, esta distorsión cambia el grupo espacial de una perovskita cúbica ideal (Pm3m) a una estructura ortorrómbica (Pbnm) que corresponden a la perovskita $LaNiO_3$ y a las perovskitas sustituídas $LaFe_{0.5}Ni_{0.5}O_3$ y $LaFe_{0.25}Ni_{0.75}O_3$. Estos materiales se conoce que tienen una estructura perovskita con estructura tipo $GdFeO_3$ [1].

Por otra parte, Las estructuras tipo perovskitas laminares reciben este nombre debido a que entre las láminas constituidas por estructuras perovskitas cúbicas (ABO_3), existe una secuencia diferente de átomos uniendo estas capas como se muestra en la **Figura A1.2** [2].

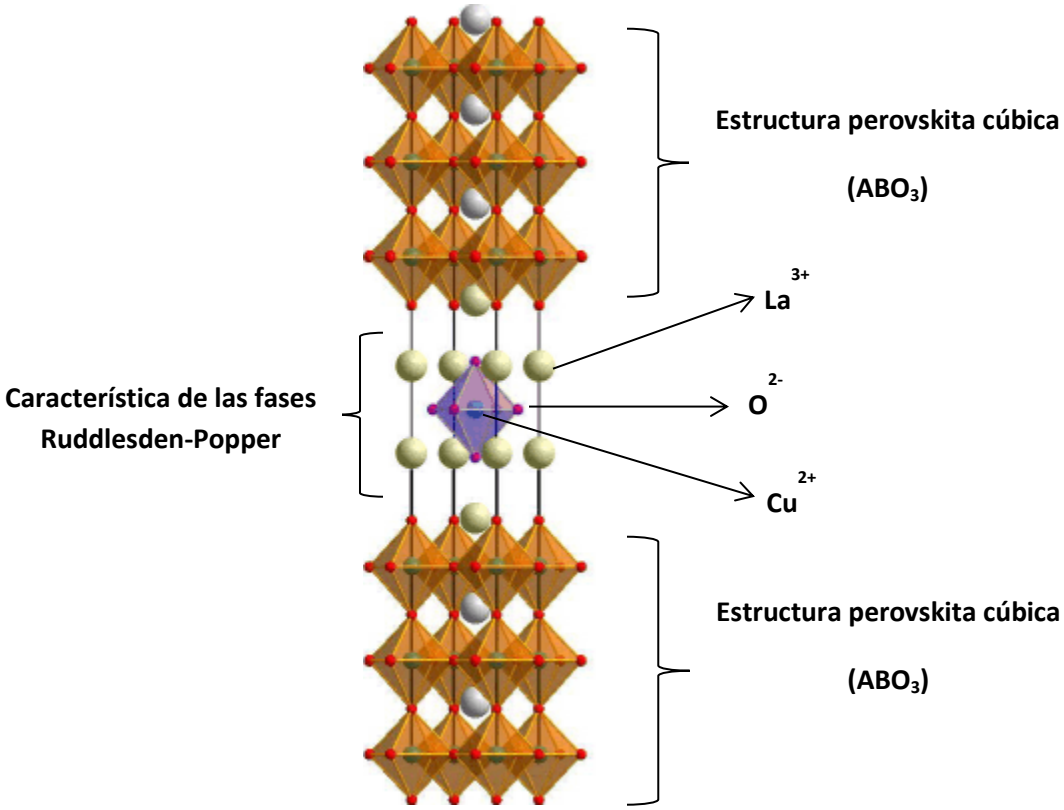


Figura A1.2. Esquema estructural de las perovskitas laminares con fases cristalina Ruddlesden-Popper.

Las fases Ruddlesden-Popper son las estructuras laminares más conocidas y más intensamente investigadas en la actualidad. En 1957 R.S. Ruddlesden y P. Popper sintetizaron el óxido complejo Sr_2TiO_4 (n=1) con estructura tipo-K_2NiO_4 y luego sintetizaron las estructuras $Sr_3Ti_2O_7$ (n=2) y $Sr_4Ti_3O_{10}$ (n=3) como se ilustra en la **Figura A1.3.** [3]**.**

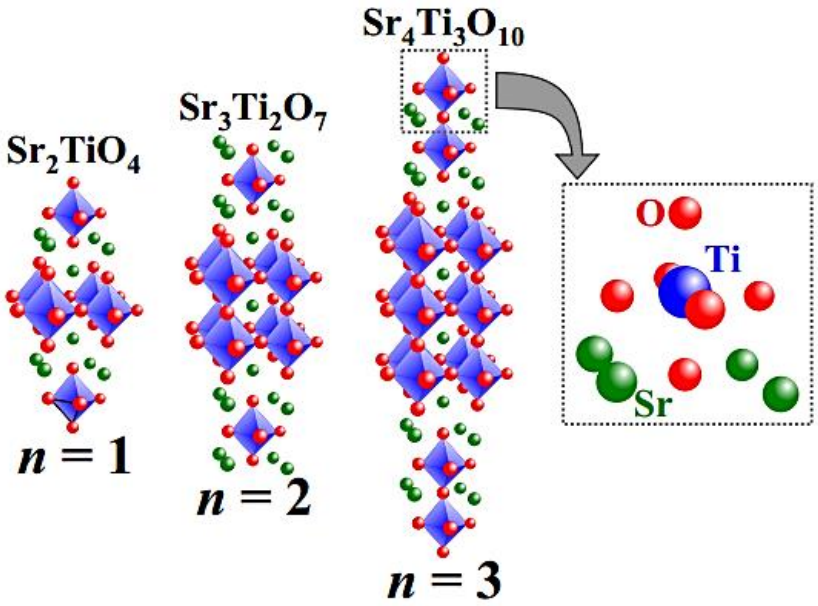


Figura A1.3. Serie de estructuras cristalinas conocidas como fases Ruddlesden-Popper.

Por lo tanto, a esta serie de estructuras cristalinas las llamaron fases Ruddlesden-Popper.

Para el caso de la perovskita La_2CuO_4 sintetizada por el método de auto-combustión se obtiene la primera estructura de la serie Ruddlesden-Popper con n=1. La perovskita laminar La_2CuO_4 corresponde a una estructura tetragonal centrada en el cuerpo con un grupo espacial I4/mmm. Sin embargo, se ha reportado en la literatura que es posible la obtención de dos tipos de estructuras para esta perovskita conocidas como La_2CuO_4-T y La_2CuO_4-T' las cuales se ilustran en la **Figura A1.4.**

Ambas estructuras difieren en la disposición de átomos de oxígeno fuera del plano, es decir en la estructura T, dos átomos de oxígeno ocupan los espacios arriba y abajo del cobre, mientras que en la estructura T' los oxígenos se ubican arriba y debajo de los oxígenos que están formando el plano con el átomo de cobre. Por lo tanto, estas diferencias estructurales consisten simplemente de la presencia de dos arreglos cuadrados planares en la estructura T unidos de manera perpendicular, mientras que en la estructura T' se tiene un solo arreglo cuadrado planar [4].

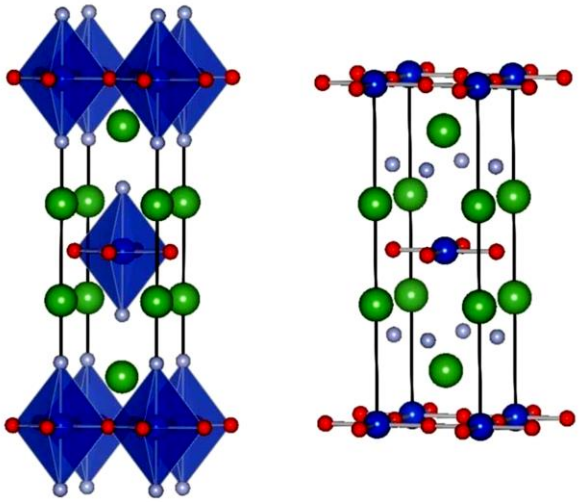


Figura A1.4. Estructuras T (izquierda) y T'(derecha) de la perovskita laminar La_2CuO_4.

Se ha reportado que cuando se realiza la síntesis de estas estructuras por métodos en los que se utilizan altas temperaturas (auto-combustión), la fase que se forma es La_2CuO_4-T. Sin embargo, es posible que se dé la formación de la perovskita La_2CuO_4-T' por medio de una reducción parcial de la estructura T para formar la perovskita no estequiométrica $La_2CuO_{3.5}$ y una posterior oxidación para finalmente formar la estructura T' [5].

En nuestros resultados de caracterización (**Figura IV-9**) fue detectada la fase $La_2CuO_{3.5}$ como una fase intermedia en la reducción parcial de la perovskita. En la **Figura A.1.5.** se muestra la estructura correspondiente a esta estructura, en la cual se puede observar el arreglo cristalino de la estructura después de la formación de vacantes de oxígeno, lo que ilustra la importancia que puede tener estas vacantes en la actividad y estabilidad de estos materiales al ser utilizados como catalizadores.

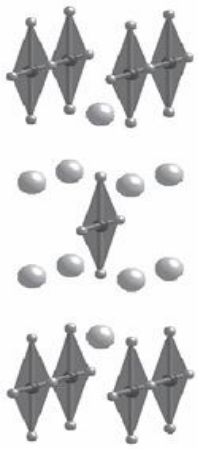


Figura A1.5. Estructura cristalina de la perovskita no estequiométrica $La_2CuO_{3.5}$.

Por lo tanto, debido a esta propiedad de formar vacantes de oxígeno la perovskita La_2CuO_4 ha sido utilizada como catalizador en muchas reacciones que involucran etapas de oxidación como la combustión de metano y la descomposición de NO [6, 7].

Anexo 2. Modelos de cálculo (conversiones, selectividades, factores de respuesta)

A continuación se muestran los modelos de cálculo con los cuales se realizaron las cuantificaciones de los diferentes productos mencionados en el trabajo:

- Producción de hidroxiacetona:

$$Conversión\ de\ glicerol\ (\%) = \frac{moles\ de\ glicerol\ que\ reaccionaron}{moles\ de\ glicerol\ iniciales}\ x\ 100$$

$$Selectividad\ producto\ i\ (\%) = \frac{moles\ de\ carbono\ en\ el\ producto\ i}{moles\ de\ carbono\ en\ el\ glicerol\ transformado}\ x\ 100$$

La cuantificación del glicerol y los diferentes productos formados, fueron calculados por medio de cromatografía (GC y HPLC) utilizando el método de factores de respuesta en el cual se utilizaron butanol (GC) y ácido oxálico (HPLC) como estándares internos. El modelo de cálculo y los factores de respuesta calculados se muestran a continuación:

Para cada producto se preparó una solución estándar de 100 µL (producto *i*) + 10 µL de butanol (estándar interno). Esta solución es inyectada en el cromatógrafo para posteriormente calcular la respuesta del detector al producto *i*. Este procedimiento fue realizado con regularidad durante la cuantificación de los productos para verificar que los valores calculados no cambian con el tiempo de uso de la columna.

Modelo de cálculo de factores de respuesta:

$$Concentración\ producto\ i = K_i\ x\ Area\ pico_i$$

$$Concentración\ butanol = K_{but}\ x\ Area\ pico_{but}$$

$$\frac{Conc_i}{Conc_{but}} = \frac{K_i}{K_{but}}\ x\ \frac{Area\ pico_i}{Area\ pico_{but}}\ , donde\ K =$$

Por lo tanto, el coeficiente de respuesta relativo (X_i) está dado por:

$$X_i = \frac{K_i}{K_{but}} = \frac{Conc_i}{Conc_{but}} \; x \; \frac{Area\ pico_{but}}{Area\ pico_i}$$

Con esta ecuación se calcularon los respectivos factores de respuesta para los productos obtenidos, los cuales se listan a continuación:

Productos	Tiempo de retención (min)	Factor de respuesta	Tipo de Cromatografía
Acetaldehído	5.70	2.51	GC
Propanaldehído	5.80	1.68	GC
Acetona	6.66	1.64	GC
Acroleína	7.02	1.11	GC
Alcohol alílico	10.9	1.29	GC
1-propanol	9.71	1.31	GC
Iso-propanol	8.01	1.24	GC
Metanol	7.52	4.41	GC
Etanol	8.15	1.29	GC
Butanol (EI)	11.5	1.00	GC
Hidroxiacetona	14.7	1.84	GC
1,2-propanodiol	18.8	2.37	GC
Etilenglicol	19.3	3.07	GC
Glicidol	17.1	2.79	GC
1,3-propanodiol	21.1	2.81	GC
Glicerol	28.8	3.26	GC
Ácido acético	16.4	3.24	GC
Ácido propiónico	17.7	1.48	GC
Aldehído pirúvico	15.5	1.00	HPLC
Gliceraldehído	8.23	0.35	HPLC

Uitilizando estos factores de respuesta las concentraciones de los diferentes productos fueron calculadas basados en el siguiente modelo de cálculo:

$$Conc_i = Conc_{but} \; x \; X_i \; x \; \frac{Area\ pico_i}{Area\ pico_{but}}$$

Anexo 3. Rutas de reacción propuestas para los diferentes productos identificados en las reacciones de deshidratación con la perovskita $LaNiO_3$ a 400 °C.

La reacción de deshidratación de glicerol usando la perovskita $LaNiO_3$ a 400 °C presento una selectividad a hidroxiacetona limitada (26%) (ver capítulo IV). Este resultado fue atribuído a la formación de productos de degradación por efecto térmico y posiblemente por un efecto catalítico del Ni mediante el rompimiento de los enlaces C-C del glicerol y la hidroxiacetona lo que llevo a la detección de una gran variedad de productos de menor peso molecular en el condensado recogido después de reacción. Debido a esto se propuso las posibles rutas de formación de estos productos que se muestran a continuación.

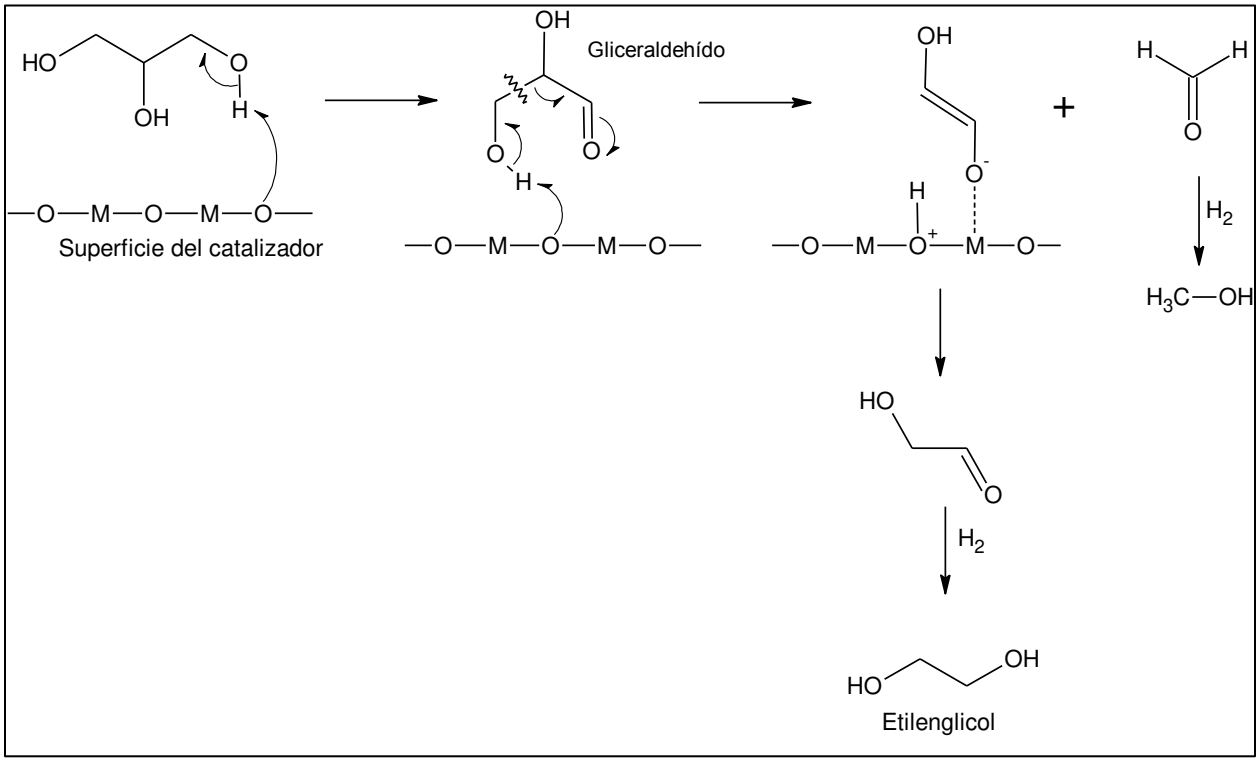


Figura A3.1. Rutas propuestas para la formación de etilenglicol y metanol a partir de glicerol

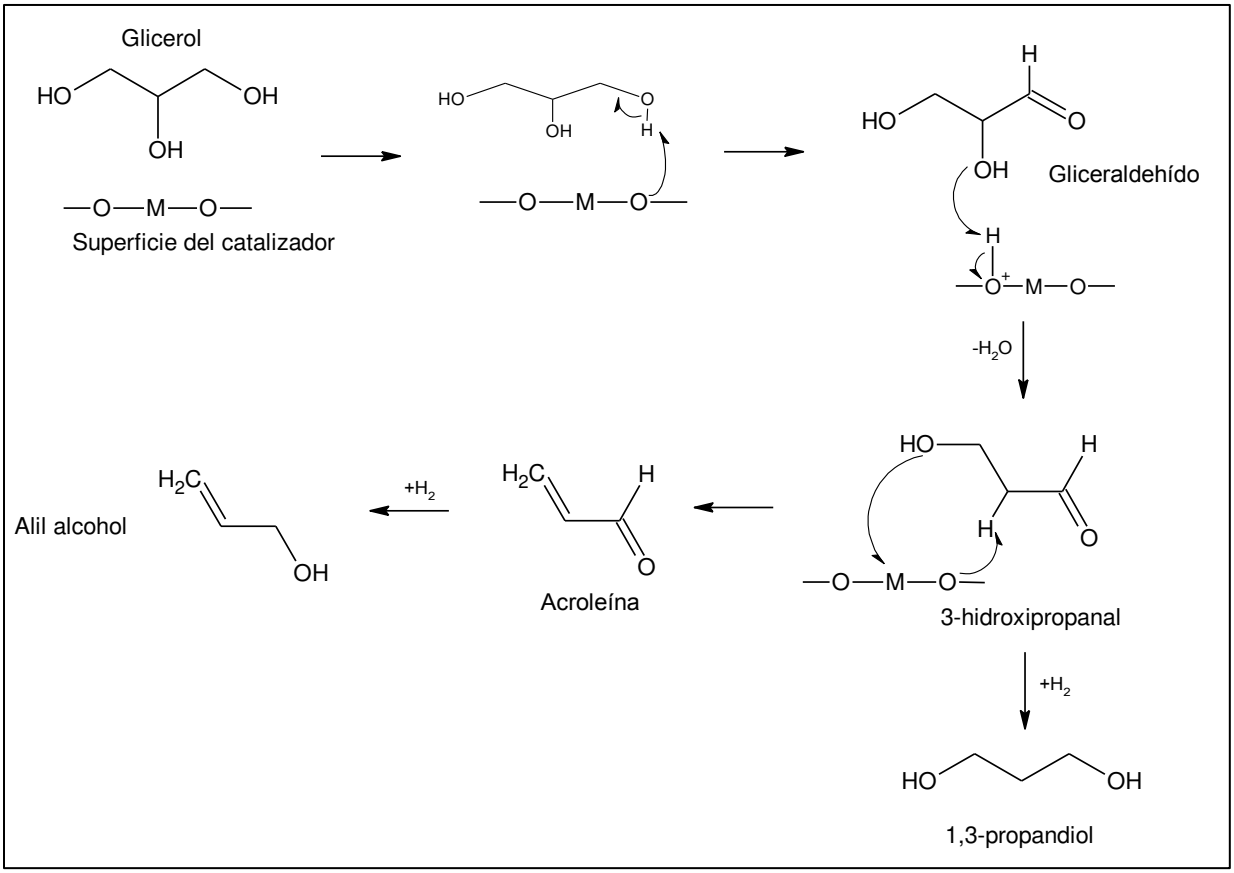


Figura A3.2. Rutas propuestas para la formación de acroleína, 1,3-propanodiol y alil alcohol a partir de glicerol.

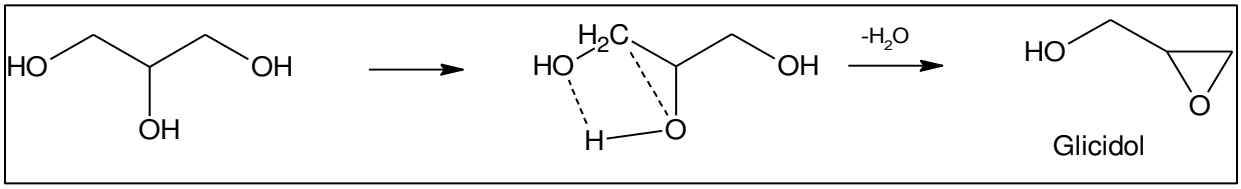


Figura A3.3. Ruta propuesta para la formación de glicidol a partir de glicerol.

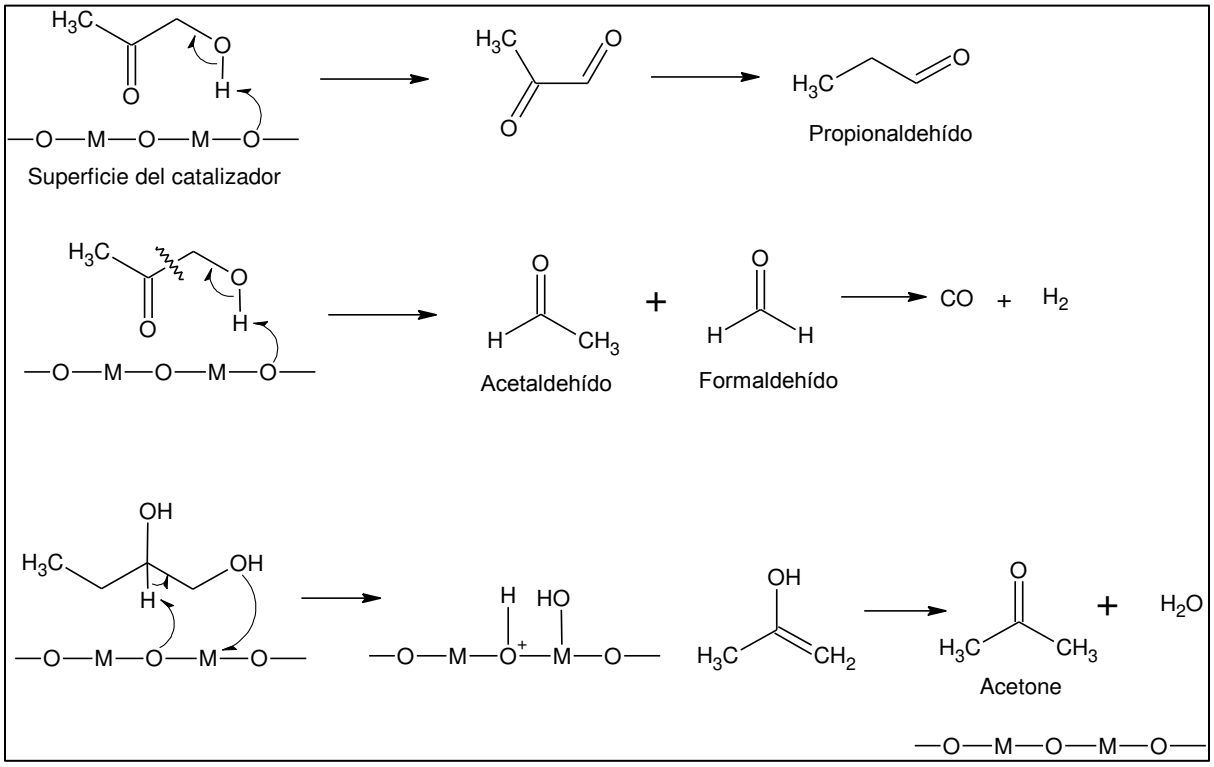


Figura A3.4. Rutas propuestas para la formación de propionaldehído, acetaldehído y acetona a partir de glicerol.

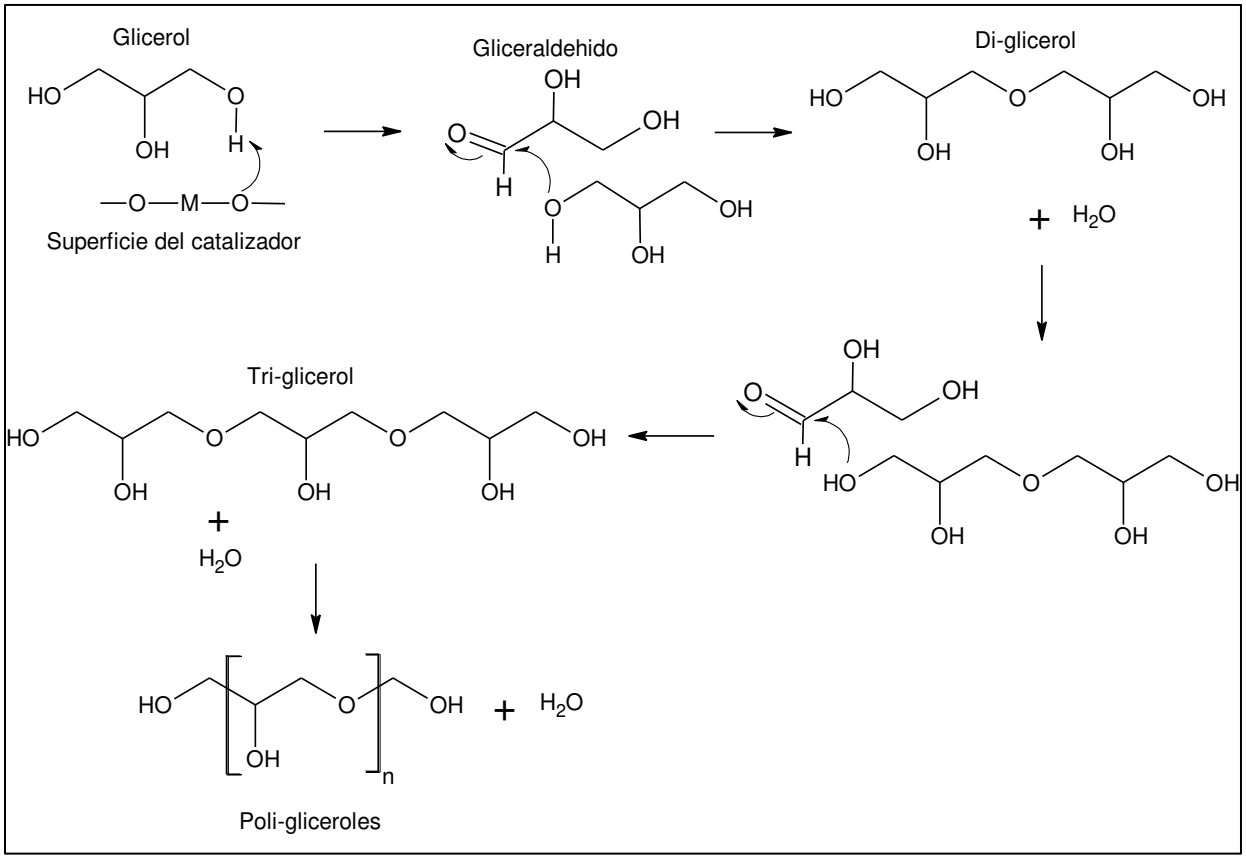
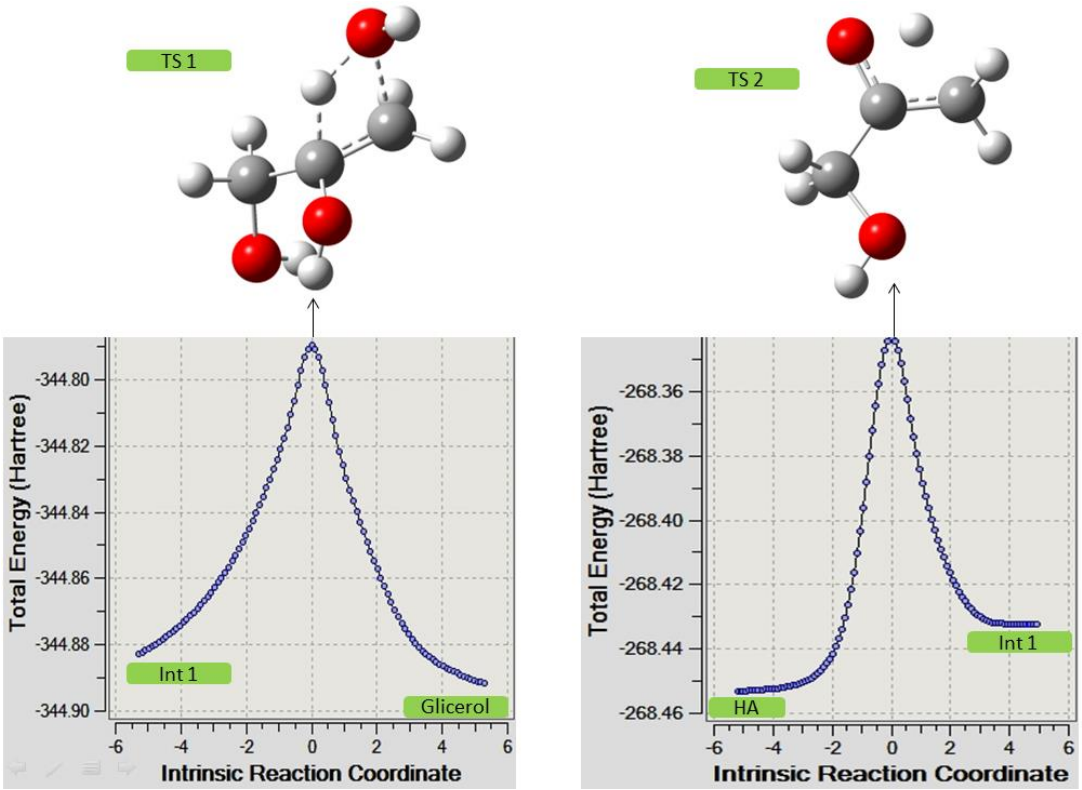


Figura A3.5. Rutas propuestas para la formación de poli-gliceroles a partir de glicerol.

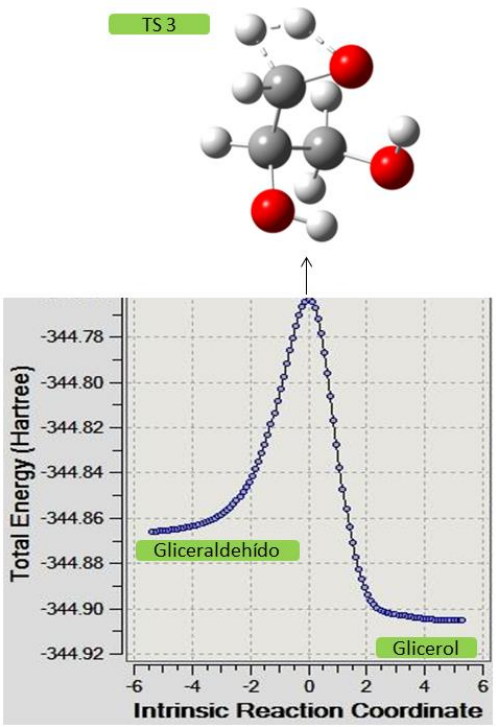
Anexo 4. Gráficos de la coordenada intrínseca de reacción (IRC) (resultados computacionales)

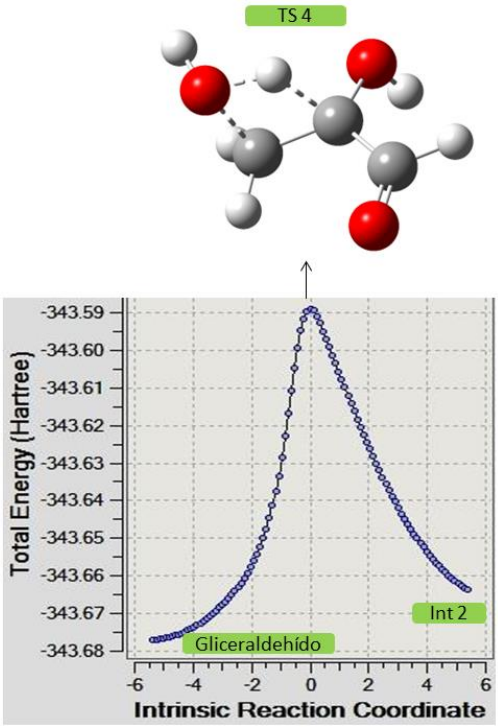
En general los cálculos de la coordenada intrínseca de reacción se realizan para determinar qué tan apropiada es la estructura del estado de transición en la reacción elemental, el cual mediante este gráfico debe conectar adecuadamente los productos y los reactivos. En los perfiles que se muestran a continuación, cada punto de la curva tiene asociado una estructura que muestra el avance de la reacción elemental, es decir, cómo se van rompiendo y formando los enlaces. En los gráficos se muestran los perfiles de IRC obtenidos en los cálculos de las diferentes etapas elementales en el mecanismo de producción de hidroxiacetona a partir del glicerol a través de dos rutas de reacción que corresponden a la deshidratación directa y la deshidrogenación que lleva a la formación de gliceraldehído como intermediario.

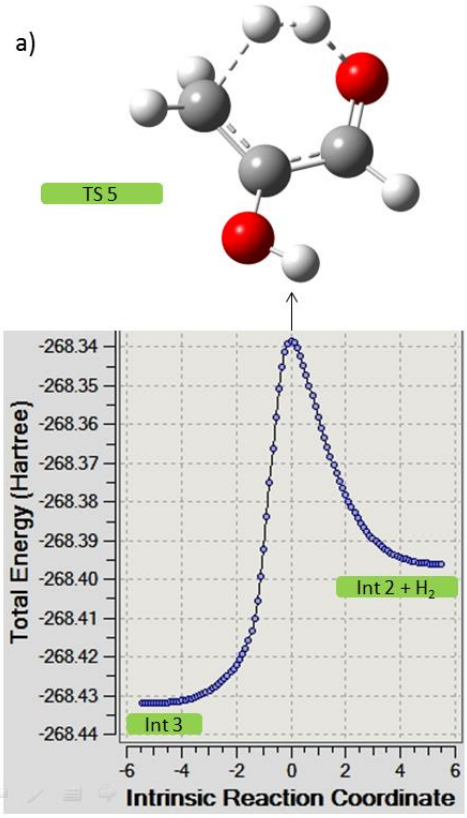
A.4.1. Perfiles de IRC obtenidos en los cálculos de la ruta de deshidratación directa de glicerol para formar hidroxiacetona.

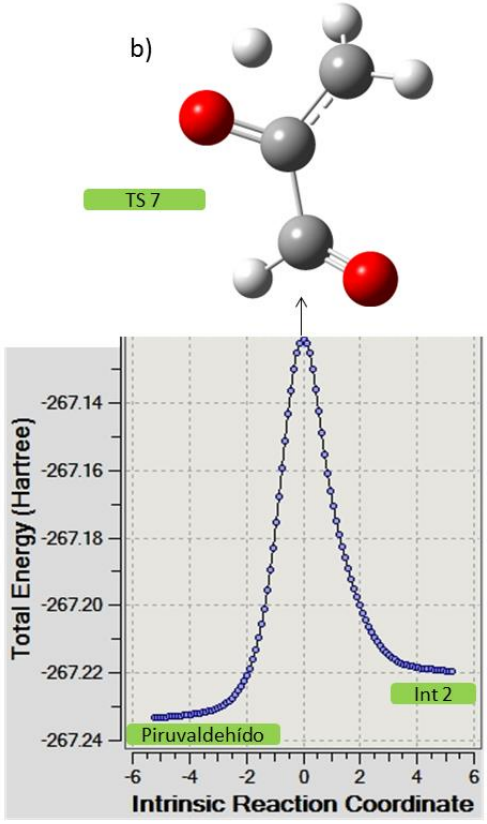


A.4.2. Ruta de deshidrogenación del glicerol con formación de gliceraldehído como intermediario



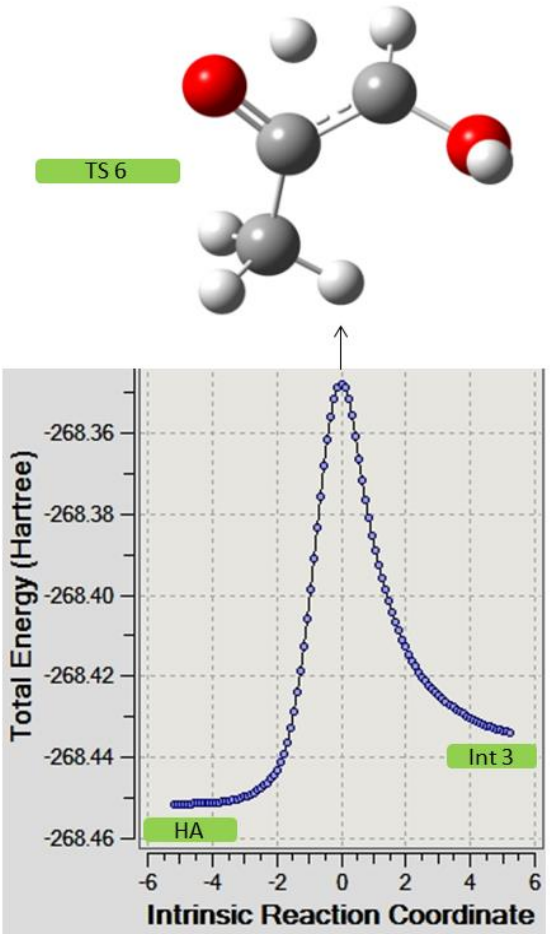






Los gráficos que se señalan con las letras a) y b) corresponden a los perfiles de IRC de las reacciones en las que se da una competencia a partir del intermedio 2 (int 2) (Ver **Figura IV-18**-Mecanismo de reacción). La primera, (a) reacción de hidrogenación del intermedio 2 que lleva posteriormente a la formación del intermedio 3 (int 3). (b) reacción de tautomerización del intermedio 2 para formar finalmente piruvaldehído.

Posteriormente, a partir de (a) se da la última etapa que consiste en la reacción de tautomerización del intermedio 3 (int 3) para formar finalmente hidroxiacetona.



Anexo 5. Resultados de la fase gaseosa en las reacciones de descomposición termo-catalítica de la mezcla glicerol-etanol.

En las reacciones de descomposición termo-catalítica de la mezcla glicerol-etanol (1-2 molar) durante 4h, usando la perovskita $LaNiO_3$ como precursor catalítico, además de formarse nano-estructuras de carbono, también se forman productos importantes en fase gaseosa las cuales se muestran a continuación.

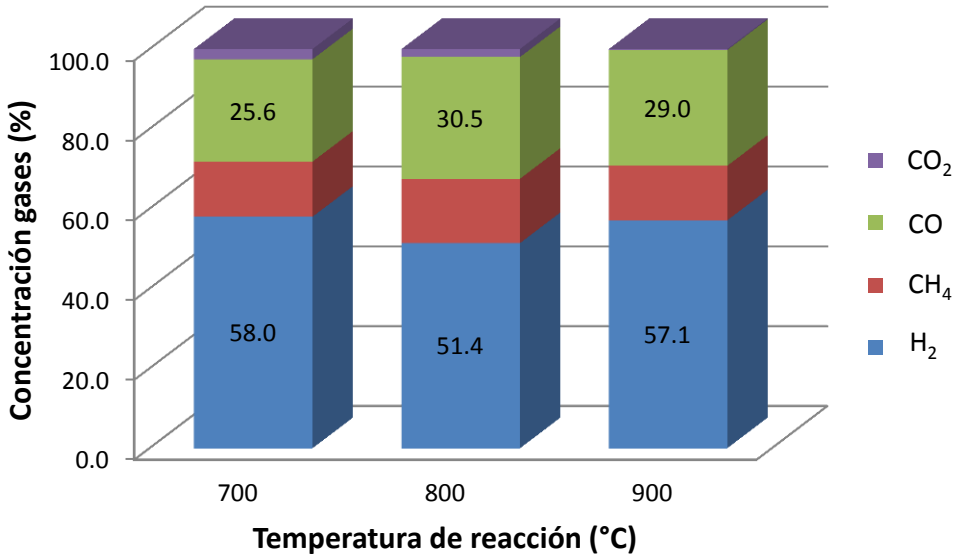
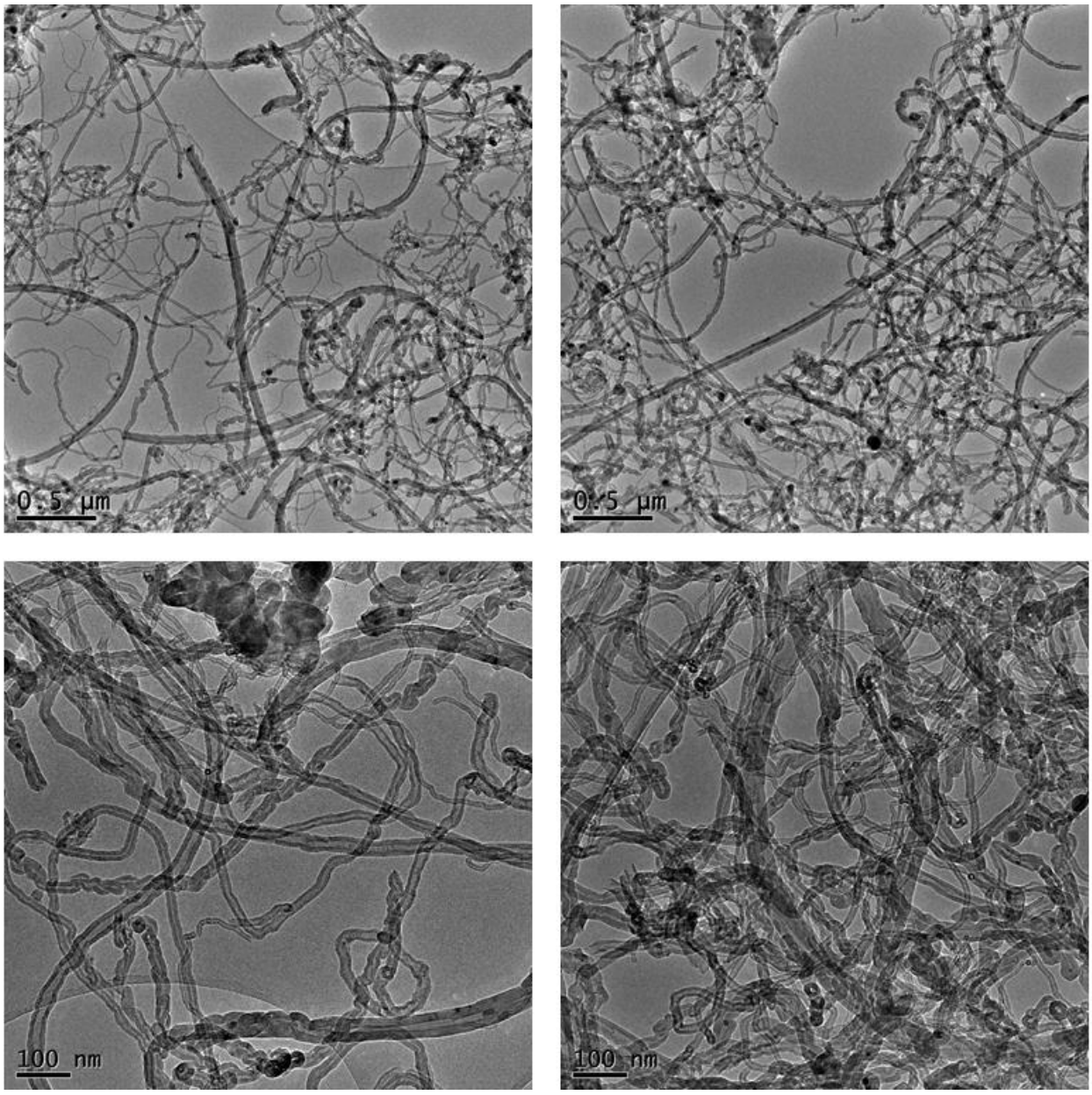


Figura A5.1. Concentración de productos en fase gaseosa durante la descomposición termo-catalítica de la mezcla glicerol-etanol usando la perovskita $LaNiO_3$.

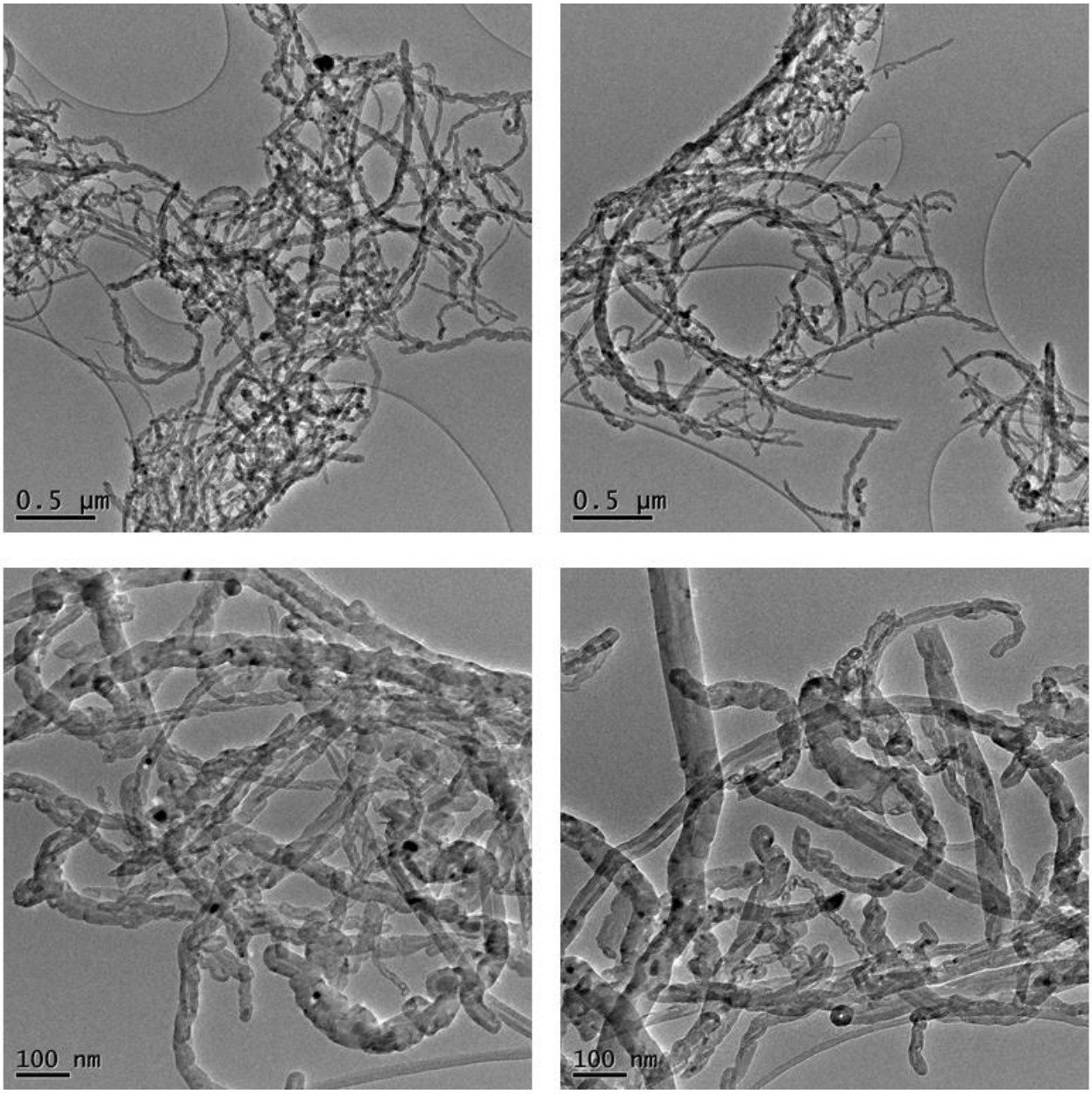
Como se observa en la gráfica, la mayor proporción de gases obtenidos corresponde a H_2 y CO, es decir se genera gas de síntesis con una relación $H_2/CO \approx 2$. También se observa que esta relación de gases no cambia considerablemente en función de la temperatura. Sin embargo, como es de esperarse, las concentraciones en la fase gaseosa incrementaron en función de la temperatura, es decir a mayores temperaturas de reacción se obtienen mayor cantidad de gas de síntesis pero con la misma relación $H_2/CO \approx 2$.

Anexo 6. Micrografías TEM y HR-TEM de las diferentes nano-estructuras obtenidas.

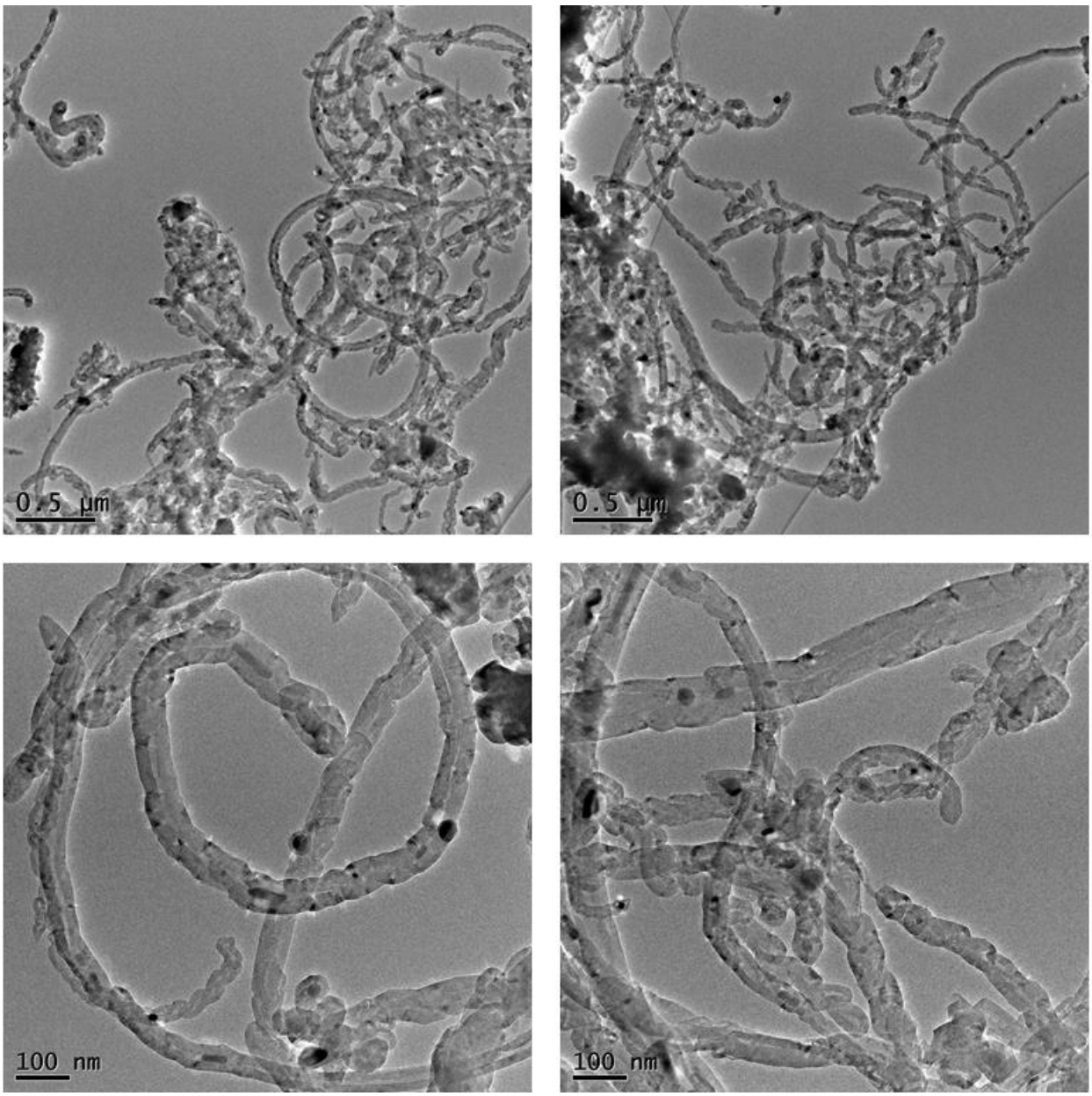
$LaNiO_3$ 700 °C



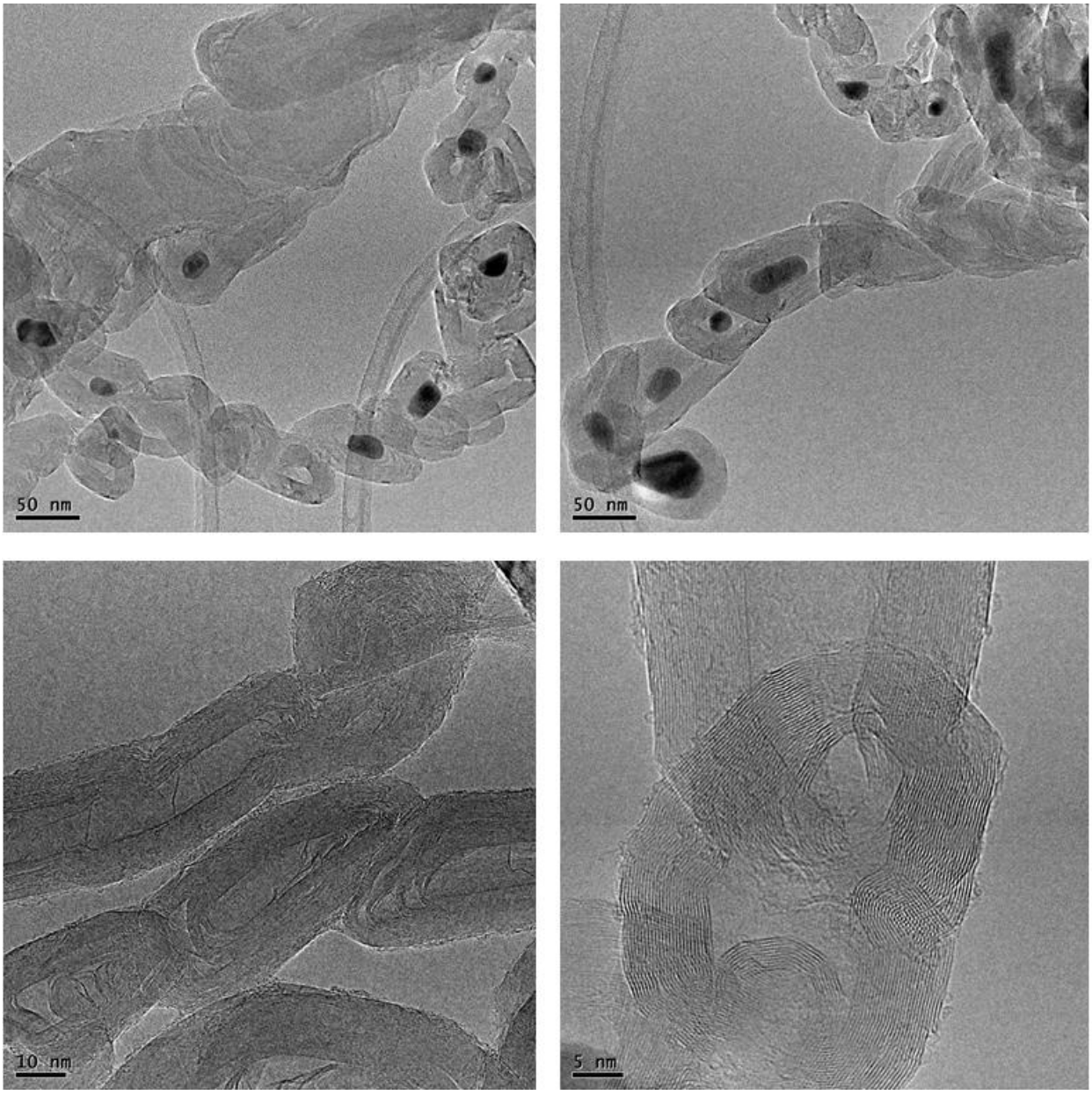
$LaNiO_3$ 800 °C



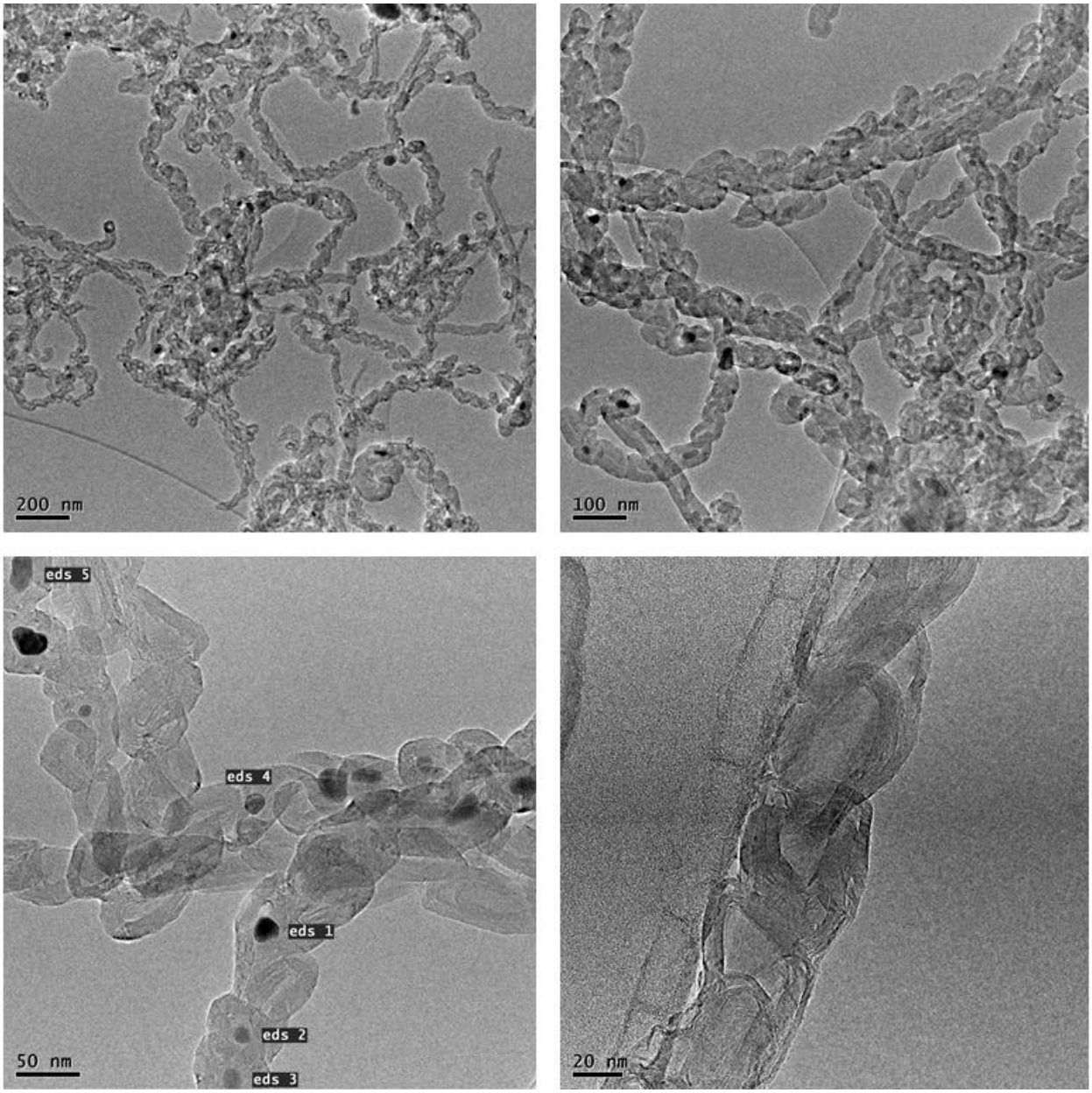
$LaNiO_3$ 900 °C



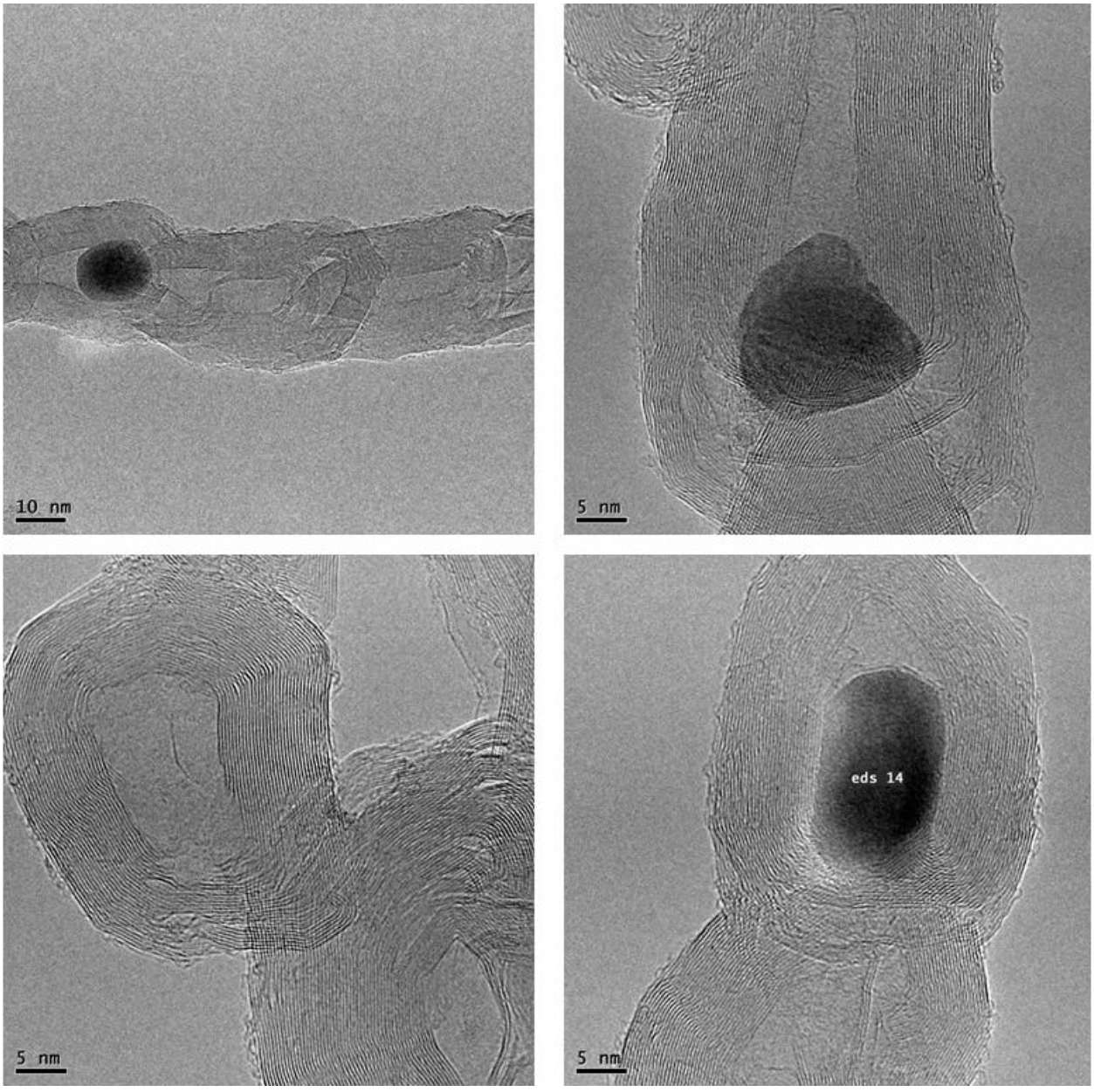
$LaNi_{0.75}Fe_{0.25}O_3$ Reducción 600 °C, reacción 800 °C



TEM-$LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ Reducción 600 °C, reacción 800 °C



HR-TEM-$LaNi_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ Reducción 600 °C, reacción 800 °C



Referencias

[1] R.H. Mitchell, Perovskites Modern and ancient, Almaz Press Inc, Ontario, Canada, 2002.
[2] M. Matvejeff, T. Chikyow and M. Lippmaa, Journal of Crystal Growth, 311 (2009) 1201.
[3] D. Muller, D. Schlom and C. Fennie, Discovering, Understanding and Predicting Emergent Phenomena at Strongly Correlated Oxide Interfaces, DTIC Document, 2013.
[4] H. Das and T. Saha-Dasgupta, Physical Review B, 79 (2009) 134522.
[5] T. Takamatsu, M. Kato, T. Noji and Y. Koike, Physica C: Superconductivity, 471 (2011) 679.
[6] J. Yuan, H. Dai, L. Zhang, J. Deng, Y. Liu, H. Zhang, H. Jiang and H. He, Catalysis Today, 175 (2011) 209.
[7] J. Zhu and A. Thomas, Applied Catalysis B: Environmental, 92 (2009) 225.