



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Química

“Catalizadores de FeNi/Al₂O₃ y su evaluación
en la transformación del glicerol: efecto del
níquel en la selectividad de la reacción”

TESIS

Que para obtener el grado de
Maestra en Ciencias (Química)

Presenta:

María de Lourdes Rodríguez Salvador
2161801325

Director de Tesis:

Dra. Nancy Coromoto Martín Guaregua

Sinodales de Tesis:

Dra. Margarita Viniegra Ramírez

Dra. Julia Aguilar Pliego

Dra. Aida Gutiérrez Alejandre

Unidad Iztapalapa, Cd. Mx.

Agosto 2018



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

COR TODO MI CARIÑO Y GRATITUD A MIS PADRES
POR BRINDARME TODO SU APOYO,
SILVIA Y CASIMIRO.

CON MUCHO CARIÑO A MI HERMA LILIANA Y A MIS
SOBRINOS, NICOL, SOFIA Y LYAN.

CON AMOR AL MEJOR COMPAÑERO DE VIDA
ALEJANDRO.

Agradecimientos.

Un agradecimiento especial a mi asesora la Dra. Nancy Coromoto Martin Guaregua, por los conocimientos brindados y la orientación para la realización de este trabajo.

Agradezco al Dr. Francisco Javier Tzompazti Morales por su valiosa ayuda.

Sobre todo agradezco con admiración a Alejandro Hernández Olivares por su gran apoyo mostrado en todo momento, por los conocimientos compartidos, por ser mi fuerza, aconsejarme y alentarme, te amo cielo.

A mis sinodales de tesis la Dra. Margarita Viniegra Ramírez, Dra. Julia Aguilar Pliego y Dra. Aida Gutiérrez Alejandre, quien con sus acertados comentarios y sugerencias enriquecieron este trabajo.

Agradezco especialmente al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACyT beca 597878) por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo y a la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM-I) por darme la oportunidad de crecer académicamente.

A todos los que compartieron esta meta conmigo muchas gracias.

Resumen.

En el presente trabajo se sintetizó una serie de catalizadores de óxidos de Fe y Ni, monometálicos y bimetálicos, soportados en alúmina y con diferente relación molar entre estos metales, a fin de estudiar el efecto del Ni en los catalizadores Fe/Al₂O₃ sobre la actividad y la selectividad en la reacción de deshidratación de glicerol en fase gas. Los catalizadores se caracterizaron por las técnicas de fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica (TEM y SEM) y por reducción a temperatura programada de hidrógeno (TPR-H₂). No se observaron cambios notables en las propiedades texturales de los catalizadores en relación al soporte. Por su parte los análisis de XRD y TEM mostraron la presencia de óxido de níquel y óxidos de hierro (II) y (III). Los perfiles de TPR-H₂ revelaron un efecto favorecedor en los catalizadores bimetálicos, en la reducción de las especies de hierro cuando está presente el níquel. Se observó un orden de actividad similar en la reacción de glicerol en todas las muestras. Los productos mayoritarios observados bajo las condiciones de reacción estudiadas fueron alcohol alílico, hidroxiacetona y acroleína, además de acetaldehído y metanol. En cuanto a selectividad se observan diferencias entre los catalizadores bimetálicos. En los óxidos monometálicos se observa una selectividad mayor hacia la acroleína, en tanto que en los óxidos con dos metales la selectividad fue variable siendo mayor hacia la hidroxiacetona. Los resultados se explican por la presencia de diferentes especies de hierro parcialmente reducidas que fueron mostradas por los análisis de TPR-H₂.

Índice General.

Agradecimientos	IV
Resumen	V
Índice	VII
1. Abreviaturas.....	7
2. Introducción	10
3. Hipótesis.....	23
4. Objetivos.....	23
5. Parte experimental.....	24
5.1 Síntesis de catalizadores.....	24
5.2 Técnicas de caracterización y equipos.....	29
5.3 Evaluación catalítica de los catalizadores.....	30
6. Resultados.....	33
6.1 Caracterización de catalizadores.....	33
6.1.1. Análisis por fisisorción de nitrógeno.....	33
6.1.2. Microscopia Electrónica de transmisión.....	36
6.1.3. Indización.....	39
6.1.4. Difracción de Rayos X.....	41
6.1.5. Reducción a Temperatura Programada de H ₂	43
6.2 Actividad catalítica de los catalizadores.....	46
7. Conclusiones.....	52
8. Anexos.....	53
9. Referencias	54

1. Abreviaturas.

Ni/A5 Catalizador monometálico de Ni al 5% en masa de metal soportado en alúmina

Ni/A10 Catalizador monometálico de Ni al 10% en masa de metal soportado en alúmina

Fe/A5 Catalizador monometálico de Fe al 5% en masa de metal soportado en alúmina

Fe/A10 Catalizador monometálico de Fe al 10% en masa de metal soportado en alúmina

FeNi/A Catalizador bimetálico, relación molar 1:1 soportado en alúmina y calcinado a 400°C

FeNi/A 300 °C Catalizador bimetálico, relación molar 1:1 soportado en alúmina y calcinado a 300 °C

FeNi/A 350°C Catalizador bimetálico, relación molar 1:1 soportado en alúmina y calcinado a 350 °C

Fe₄Ni₁/A Catalizador bimetálico, relación molar 4.5:1 soportado en alúmina y calcinado a 400 °C

Fe₁Ni₄/A Catalizador bimetálico, relación molar 1:4.1 soportado en alúmina y calcinado a 400 °C

Mezcla Fe/A-Ni/A Mezcla mecánica de catalizadores monometálicos Fe/A y Ni/A, calcinado a 400 °C

uc Una calcinación

dc Doble calcinación

A Alúmina comercial

V_p Volumen de poro

D_p Diámetro de poro

S_{BET} Superficie específica de BET

T Temperatura

t Tiempo

°C Grados Centígrados

h Horas

min Minutos

BET Brunauer, Emmett y Teller

IUPAC Unión internacional de química pura y aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

JCPDS Comité mixto de estándares de difracción de rayos (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*)

TPR Reducción a temperatura programada (*Temperature Programmed Reduction*)

XRD Difracción de Rayos X (*X-Ray Diffraction*)

EDS Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (*X-ray energy dispersive spectrometry*)

TEM Microscopia electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*)

SEM Microscopia electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*)

u.a. Unidades Arbitrarias

BHJ Barret, Joyner, Halenda

%X Conversión molar de glicerol

%S_i Porcentaje de selectividad molar al producto i

% w/w Por ciento en masa

v Velocidad específica de reacción

glyc Glicerol

p Presión de equilibrio

P₀ Presión de saturación del N₂ líquido a 77 K

V Volumen adsorbido

V_m Volumen de la monocapa

STP *Standard Temperature and Pressure*

2. Introducción.

Actualmente se buscan combustibles que disminuyan el uso de los combustibles fósiles que se agotan rápidamente, los cuales afectan la economía y son el principal promotor de la contaminación ambiental. Una alternativa es la producción de biocombustibles que sean más amigables con el medio ambiente. Un ejemplo es la conversión de biomasa (materia orgánica), la cual se puede transformar en biodiesel.

El biodiesel se produce a partir de una gran variedad de cultivos oleaginosos de grasas animales y aceites vegetales por la reacción de transesterificación (Fig. 1) cuya producción en los últimos años ha experimentado un incremento muy elevado, siendo el glicerol uno de los subproductos importantes en esta reacción [1]. La estequiometría de la reacción nos indica que un mol de glicerol se forma por cada tres moles de biodiesel. Esto es, el 10% en masa del proceso total de transesterificación es de glicerol [2-3].

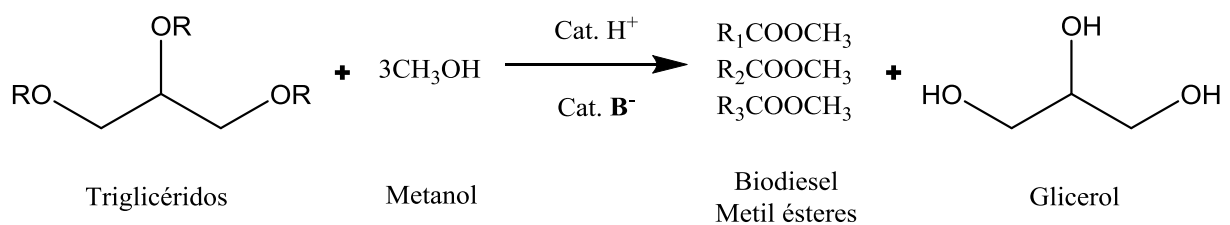


Figura 1. Esquema de reacción general de transesterificación.

No obstante, el glicerol puede producirse mediante otros procesos: 1) fermentación microbiana, 2) fabricación de jabón y 3) síntesis de óxido de propileno.

La gran cantidad de glicerol en el proceso de síntesis de biodiesel, debe aprovecharse para la elaboración de sustancias químicas valiosas y así disminuir costos en eliminación y disposición de este subproducto. Por esta razón, muchos investigadores estudian la transformación del glicerol hacia productos con valor

agregado mediante diversos procesos catalíticos como la oxidación selectiva, el reformado, la hidrogenólisis, la deshidratación y la esterificación, entre otros [4].

El glicerol ($\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(OH)-CH}_2\text{-OH}$) es una molécula muy reactiva debido a la presencia de los grupos alcohólicos primario y secundario que pueden ser reemplazados por otros grupos. El esquema de reacción es muy complejo, pues en presencia de sitios ácidos se presenta la deshidratación, en tanto que en presencia de metales puede haber hidrogenación o también hidrogenólisis por la ruptura de enlaces C-O o de enlaces C-C de la molécula de glicerol. Así se puede tener toda una gama de productos (Figura 2) [5]. Además, en la literatura se ha mostrado que también puede existir un mecanismo tipo rédox [6].

Los productos en la transformación de glicerol (propano-1,2,3-triol) son muchos, siendo acroleína (2-propenal), hidroxiacetona (1-hidroxiopropan-2-ona) y alcohol alílico (1-propanol) los principales productos obtenidos de la deshidratación/deshidrogenación del glicerol, compuestos usados como materia prima de otras sustancias, éstos se obtienen por un proceso que se lleva a cabo con catalizadores heterogéneos [7]. El uso de catalizadores sólidos en la transformación de glicerol tiene la ventaja de que después de la reacción el catalizador sólido es fácil de separar y en su caso, de regenerar y reutilizar [8].

Las sustancias químicas que pueden obtenerse de la acroleína son: el tereftalato de polítrimetileno (PTT), polímeros super-absorbentes (SAP), plásticos, pinturas y recubrimientos [5]; por otro lado, la hidroxiacetona se usa: como saborizante, como reactivo en reacciones químicas orgánicas (reacción de Mannich y las reacciones de aldol), para la síntesis de 2-oxo-propionaldehído, imidazoles, polioles, colorantes y agentes curtientes de la piel [9]; por último, el alcohol alílico por sus propiedades bactericidas y fungicidas, se emplea como fuente para obtener derivados que tengan estos efectos. Sus ésteres se polimerizan dando resina para barnices, gomas, mordentes al cromo y fierro, plásticos, explosivos, estampados textiles, preparación de cosméticos, acondicionamiento de tabaco [10].



Figura 2. Reacciones para la conversión de glicerol a diferentes productos químicos con valor añadido.

Por estas razones, durante los últimos años, ha crecido el interés por el estudio de la conversión del glicerol en sus diferentes subproductos mediante diversas reacciones.

Se sabe que el punto de ebullición del glicerol es 290 °C, por lo que la reacción de deshidratación del glicerol requiere de una temperatura de 250 - 350 °C.

En todo el proceso de deshidratación, tanto la acidez de los catalizadores como las propiedades texturales de los sólidos juegan un papel importante ya que la selectividad y la desactivación de los catalizadores pueden estar influenciadas por limitaciones difusionales.

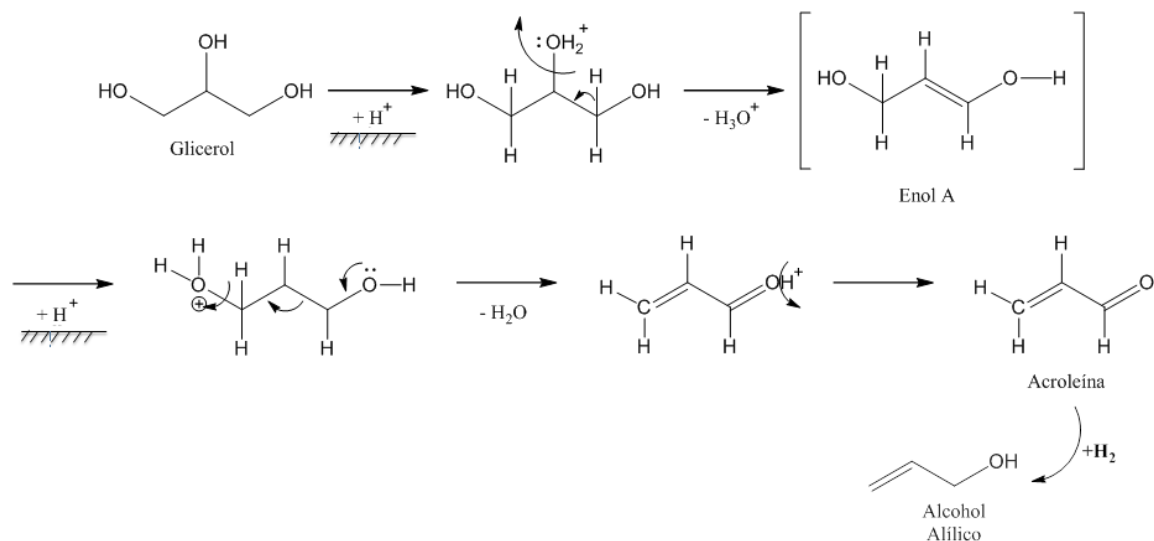
En la literatura se tiene reportado el uso de catalizadores en esta reacción con diferentes fuerzas ácidas como la sílica-alúmina, los heteropoliácidos, los óxidos metálicos o las zeolitas [11, 12,13].

Adicional a las propiedades ácidas, la presencia de sitios rédox en el catalizador puede producir alcoholes insaturados, como por ejemplo, el alcohol alílico, el cual

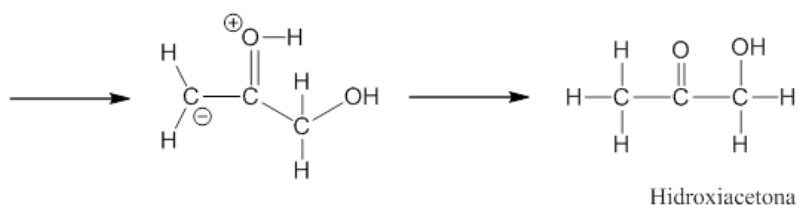
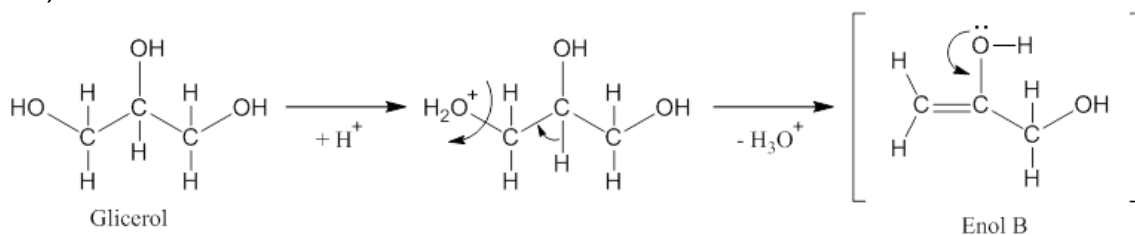
es una importante materia prima con muchas aplicaciones industriales [14]. Las propiedades rédox de un material pueden actuar en los procesos de transferencia de hidrógeno. Así, se reportó en catalizadores de óxido de hierro la presencia de alcohol alílico en la deshidratación de glicerol, donde se propone que la transferencia de hidrógeno ocurre selectivamente sobre el enlace C=O de la acroleína, promovida por el óxido metálico [14-15]. Por tanto, la conversión de glicerol y la distribución de productos están fuertemente afectadas por las propiedades ácido-base o rédox del catalizador [16]. En la Figura 3 se muestran los posibles esquemas de reacción para estos productos.

Es importante señalar que en los óxidos mesoporosos se incrementa la producción relativa de acroleína, producto que se obtiene por la protonación del hidroxilo central del glicerol; esto implica un mayor impedimento estérico que la protonación del hidroxilo terminal, la cual puede conducir a la formación de hidroxiacetona o acetol.

Ai)



Ai)



Bi)

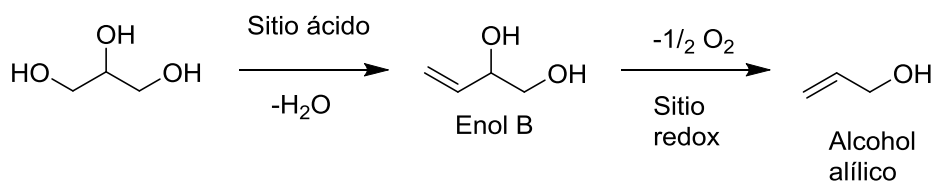


Figura 3. Posibles esquemas de reacción ácido-base para producir Ai) acroleína y alcohol alílico, Aii) hidroxiacetona. Posible esquema de reacción rédox para producir Bi) alcohol alílico [33] partiendo de glicerol.

La alúmina es un material catalíticamente activo, presenta grupos superficiales capaces de catalizar procesos de reacción en paralelo. En sus diversos tipos, la alúmina desempeña un papel importante en catálisis, ya que pueden manifestar actividad catalítica para la realización de ciertas reacciones (deshidratación, isomerización).

La alúmina mesoporosa es un material muy usado en catálisis heterogénea, como soporte o como catalizador, dado su bajo costo, buena estabilidad térmica, alta área superficial y buena interacción con los metales de transición que son depositados [17,18]. Además, la presencia de sitios ácidos moderados y débiles en la superficie juega un papel importante en las reacciones de deshidratación [18-19-20].

Cabe mencionar, que en el proceso de deshidratación de glicerol se produce una alta proporción de agua en la mezcla de reacción, la cual puede adsorberse fuertemente en los sitios ácidos, bloqueando el acceso al glicerol [21]. Por tanto, es necesario considerar para este proceso que los catalizadores ácidos tengan tanto una alta tolerancia al agua, como un largo tiempo de vida media.

En presencia de una fuerte acidez p. ej. (H_2SO_4 , $\text{H}_4[\text{W}_{12}\text{SiO}_{40}]$, Zeolitas, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{C}$ y WO_3/TiO_2) en la deshidratación en fase gas de glicerol se reportan altas conversiones (85%, 90% y 100 %) sin embargo en su mayoría, también se observa la desactivación del catalizador en los primeros minutos de reacción, esto debido a depósitos carbonáceos en la superficie del material [16].

En los últimos años, se ha estudiado la reacción de deshidratación de glicerol con diferentes catalizadores. De Oliveira y col. [22] emplearon zeolitas ácidas como zeolita β y zeolita Y para la formación de acroleína, ellos observaron que se obtenía otro producto, la hidroxiacetona. Gu y col. [23] estudiaron la deshidratación en fase gaseosa del glicerol con un catalizador de sulfato de níquel soportado en sílice mesoporosa y propusieron que los sitios ácidos de Brønsted debidos a la presencia de agua coordinada con níquel son los sitios activos para la producción de acroleína en ésta reacción. Zhao y col. [24] investigaron la reacción de deshidratación de glicerol a acroleína en montmorillonita-cálcica (Ca^{2+} -MONT) activada con H_2SO_4 , las características estructurales en las laminas se modificaron con una reacción de intercambio iónico durante la activación de la montmorillonita (H^+ -MONT) concluyendo que el H^+ en el espacio interlaminar desempeñó un papel importante en la deshidratación catalítica de glicerol.

La incorporación de óxidos metálicos a la alúmina ha mostrado ser una buena alternativa para mejorar la estabilidad y actividad de los catalizadores, la cual está relacionada con la presencia de acidez tipo Lewis y Brønsted [25]. La selección de un óxido metálico adecuado que pueda ser parcialmente reducido durante el proceso de reacción puede inducir resultados interesantes. Dado que el óxido metálico puede promover la transferencia de hidrógeno, esto es, favorecer a las reacciones de deshidrogenación o de hidrogenación y si se tiene un soporte con

propiedades ácidas, las cuales facilitan a la reacción de deshidratación, entonces juntando a ambos se puede diseñar un catalizador de tipo bifuncional [25-26].

Entre los óxidos metálicos de transición conocidos están los catalizadores de óxido de molibdeno soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de uso industrial, usados en las reacciones de hidrodesulfuración, metanación y deshidrogenación [27-28]. La alta versatilidad del molibdeno se relaciona con sus diferentes estructuras moleculares; las cuales son especies que estando soportadas tienen la capacidad de asumir diversos estados de oxidación, que son sensibles a los pretratamientos térmicos y a la atmósfera de reacción [29-30]. De igual forma, estos cambios en el estado de oxidación de las especies de Mo tienen un efecto importante en las propiedades ácidas del catalizador que a su vez influyen su estabilidad puesto que favorece la deposición de carbón en la superficie [31]. Con el fin de disminuir la desactivación y aumentar la actividad y estabilidad en catalizadores de molibdeno se han añadido promotores como el cobalto o el níquel; este efecto ha sido explicado por una transferencia electrónica inducida por el promotor hacia el molibdeno favoreciendo su reducción [29, 32]. También está reportado que la adición de óxido de cobre a estos catalizadores reduce la temperatura de reducción de óxido de molibdeno [28]. Sin embargo, pocos estudios han sido reportados sobre el uso de catalizadores de Mo en la reacción de deshidratación de glicerol [12, 25] y sobre catalizadores a base de Mo y óxidos de Ni, Co o Cu. En la literatura [33] se reportó una mejora en la actividad de catalizadores de Mo conteniendo Cu (CuMoAl) en la reacción de deshidratación de glicerol, la cual se explica por la presencia de especies activas rédox Cu^+/Cu^0 y $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{4+}$.

En otros estudios [23] se mostró que el sulfato de níquel soportado en sílice mesoporosa, es un catalizador selectivo para la deshidratación de glicerol a acroleína en condiciones anaeróbicas. Aun cuando la adición de oxígeno puede inhibir eficazmente la desactivación irreversible, también disminuye la selectividad de acroleína. En estudios adicionales [34] se mostró que las propiedades catalíticas de los aluminatos de níquel hacen de estos unos catalizadores muy eficientes para la deshidratación de una variedad de alcoholes (etanol, glicerol, octanol, propanol) entre otros hidrocarburos, siendo materiales química y térmicamente estables.

Mahdavi y Monajemi [35] evaluaron a catalizadores $V_2O_5-Al_2O_3$ obteniendo una selectividad de acroleína del 73.05% para la reacción de deshidratación del glicerol independientemente de la fase de reacción.

El uso de óxidos de metales de transición a base de hierro y níquel se reportó ser eficiente en reacciones de oxidación. Li y col. [36] mostraron que la presencia de iones de níquel facilitan la reducción de Fe^{+3} a Fe^{+2} en la superficie del óxido de hierro y mostraron una reactividad más alta que el hierro monometálico.

Los elementos Fe y Ni pertenecen a la familia de los metales de transición, la mayoría de estos metales se empaquetan en una estructura compacta, donde cada átomo tiene un número de coordinación de 12; por otro lado estos elementos tienen un radio atómico relativamente pequeño. Debido a la combinación de estas dos propiedades, estos metales pueden formar enlaces metálicos fuertes y, en consecuencia, sus densidades, puntos de fusión y ebullición, calores de fusión y de vaporización son mayores que en los metales de los grupos 1A, 2A y 2B (tabla 1).

El hierro es el metal más abundante en la corteza terrestre (6.2% en masa) después del aluminio, es un metal de color blanco plateado, blando, dúctil, maleable, magnético y oxidable. Se encuentra en muchas menas, las más importantes son hematita (Fe_2O_3), siderita ($FeCO_3$) y magnetita (Fe_3O_4).

Por su parte, el níquel puro es un metal duro, blanco-plateado, que tiene propiedades que lo hacen muy deseable para combinarse con otros metales y formar mezclas llamadas aleaciones (tabla 1). Algunos de los metales con los cuales se combina el níquel son el hierro, cobre, cromo y zinc. Estas aleaciones se usan para fabricar monedas y joyas y en la industria para fabricar artículos tales como válvulas e intercambiadores de calor. La mayor parte del níquel se usa para fabricar acero inoxidable.

Tabla 1. Propiedades físicas de los elementos níquel y hierro.

Metal	Ni	Fe
Grupo	VIII B	VIII B
Número atómico	28	26
Masa Molar (g/mol)	58.69	55.85
Temperatura de Fusión (K)	1728	1811
Estructura cristalina en Cond. Norm.	Cúbica centrada en las caras	Cúbica centrada en el cuerpo
Grupo espacial	Fm3m	Im3m
Parámetro de red (pm)	352.38	286.645
Electronegatividad de Pauling	1.83	1.91
Radio Atómico (pm)	124.6	124.1
Distrib. Electrónica	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
Pot. Reducción(Volt): M ⁺² +2e ⁻ → M	-0.25	-0.44

Al hablar de los diferentes materiales que existen de interés tecnológico, se puede distinguir entre los denominados estructurales, destinados a soportar los diferentes tipos de cargas mecánicas y térmicas en estructuras, montajes, piezas de máquinas y equipos, y los materiales funcionales seleccionados para cumplir una función específica basada en sus propiedades magnéticas, ópticas, electrónicas o catalíticas. Entre estos últimos se hallan numerosos compuestos inorgánicos que incluyen los óxidos metálicos y, en particular, los óxidos de hierro como una familia de sustancias de amplias posibilidades de aplicación.

El hierro, como metal de transición, tiene la capacidad de formar diversos compuestos oxidados. Se puede presentar como óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos con o sin agua de hidratación y en estados ferroso o férrico. Los cuales presentan propiedades distintivas, como aislantes, semiconductores; antiferromagnéticas, paramagnéticas o ferrimagnéticas; todo se debe a las

diferentes formas de cristalización, que incluyen el amorfismo de la limonita y el hexagonal desordenado de la ferroxihíta, como también el ordenamiento ortorrómbico de goethita y lepidocrocita y el ordenamiento cúbico de espinela invertida de la magnetita y de la maghemita.

Al paso del tiempo y principalmente en los últimos decenios, se han visto multiplicadas sus aplicaciones, y los usos potenciales son numerosos. Esta situación ha impulsado el desarrollo de diversas vías de síntesis que permiten obtener productos controlados, a la medida, a partir de otros óxidos, de precursores oxálicos, por hidrólisis de sales de hierro, por descomposición de quelatos. La mayoría de las veces se sigue la vía de la hidrólisis (en especial, para obtener hematita, magnetita y maghemita, aunque en los últimos años se ha incrementado la síntesis mediante la técnica sol-gel.

La hematita, conocida también como óxido de hierro (III), cuya fórmula química es $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tiene una masa de 70 % Fe y 30 % O; es trigonal, del tipo del Al_2O_3 , con parámetros de red $a_0 = 5.038 \text{ \AA}$ y $c_0 = 12.272 \text{ \AA}$. Es paramagnética y aislante eléctrica, y las partículas tienen forma de plaquetas hexagonales u octogonales, variando su color de marrón rojizo (rojo sangre). Se halla en depósitos independientes a veces de gran espesor y extensión, como mineral asociado en rocas ígneas, como inclusión en muchos minerales, en forma de producto de sublimación de lavas o como resultado de metamorfismo de contacto, y por alteración de siderita o magnetita. Por hidratación se transforma en limonita [37,38].

La magnetita, de fórmula Fe_3O_4 , $\text{Fe (II)O} \cdot \text{Fe}_2\text{(III)O}_3$ ó $\text{Fe(II)Fe}_2 \text{(III)O}_4$, se conoce como tetróxido de trihierro u óxido ferroso férrico y su color es negro. De fórmula general AB_2O_4 del grupo de la espinela ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Es cúbica, con parámetro $a_0 = 8.3963 \text{ \AA}$, ferrimagnética y semiconductor. El oxígeno forma la red cúbica de caras centradas, deja 32 espacios octaédricos y 64 tetraédricos; los octaédricos están ocupados por Fe^{2+} y Fe^{3+} , y los tetraédricos por Fe^{3+} . El hierro supone el 72.4 % y el oxígeno el 27.6 % en masa. A temperatura elevada puede cambiar ligeramente debido a que la red puede aceptar un exceso de iones trivalentes.

Los iones ferrosos y férricos de las posiciones octaédricas comparten los electrones de valencia, lo que permite que sea un compuesto frecuentemente no estequiométrico y de elevada conductividad eléctrica. Se encuentra diseminado como mineral asociado a la mayoría de las rocas ígneas. Comúnmente está asociada a rocas metamórficas cristalinas formadas al abrigo del aire. Se encuentra como una placa fina o dendrita entre placas de mica, y es uno de los constituyentes de las arenas de los ríos, lagos y mares. Se altera pasando a limonita o hematita, teniendo como intermediaria a la maghemita, debido a la semejanza en la estructura cristalina [37,38].

La maghemita es $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, de color marrón, formada por partículas octogonales [37], de carácter semiconductor a aislante y ferrimagnética, por lo que también se la conoce como hematita magnética. Es cúbica, de parámetro $a_0 = 8.322 \text{ \AA}$, con estructura de espinela. Poco abundante en la naturaleza, se puede obtener por oxidación de la magnetita o por deshidratación de la lepidocrocita.

Los catalizadores a base de hierro son conocidos por ser activos o usados como promotores en varias reacciones catalíticas, tales como la síntesis Fisher-Tropsch [39], la hidrogenación de CO [40], la tioesterificación [41] y la reacción de desplazamiento de agua [42]. Entre sus propiedades se tienen, además de ser activo, su bajo costo y sus propiedades rédox. En particular, el catalizador bimetalico NiFe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ resultó ser un catalizador más activo que el monometalico Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ debido a una interacción más débil del metal con el soporte en el bimetalico en reacciones como la producción de hidrógeno mediante reformado de vapor de etanol y reformado de vapor de alquitrán desde pirólisis de biomasa a gas de síntesis [43, 44].

Por su parte, los catalizadores a base de Ni son buenos para la reformación del glicerol con vapor, también han sido mayormente utilizados respecto a los metales nobles, principalmente porque son mucho más baratos que éstos. Estudios recientes han indicado que los catalizadores a base de Ni mejoran notablemente sus rendimientos catalíticos en la reformación del glicerol con vapor [45,46] ya

que estos catalizadores pueden aumentar la capacidad para activar a los reactivos, vapor y glicerol [47].

En la reacción de aminación reductiva de isopropanol se observó en catalizadores de NiFe/ γ -Al₂O₃ que la reducibilidad del níquel se ve afectada por las especies de hierro presentes y en consecuencia, la actividad catalítica también cambia [48].

Como se comentó antes, en los materiales a base de hierro, es conocido que el hierro puede presentarse en diferentes formas, como especies Fe⁺²/Fe⁺³ aisladas, varias formas de óxidos (ferrihidrita, hematita (α -Fe₂O₃), maghemita (γ -Fe₂O₃) o magnetita (Fe₃O₄)), hidróxidos, u oxihidróxidos [49] y la identificación de cada una de ellas por una técnica específica no es fácil. Además, a través de los diferentes tratamientos térmicos y durante la reacción el material puede sufrir cambios que no siempre son visibles. De igual forma, durante la reacción se pueden formar intermediarios con grupos hidróxilos que intervienen en la acidez del material y en consecuencia, en la selectividad hacia los productos [8].

F. Delgado y col. reportaron [8], que catalizadores máxicos de hierro son activos en la reacción de glicerol en fase gas produciendo una alta proporción de acroleína. De igual forma en un trabajo preliminar mostraron un efecto importante de níquel en los catalizadores de Fe cambiando la selectividad.

Esto es que la adición de un segundo metal como el níquel tiene un efecto sobre el comportamiento de catalizadores de hierro mejorando la actividad catalítica y modificando su selectividad, ya que este metal es un catalizador muy activo en ciertas condiciones para la oxidación y la hidrogenación, pues adsorbe tanto oxígeno como hidrógeno. Además de que el níquel actúa como semilla para una mejor dispersión del hierro y en una modificación de sus sitios activos [36].

Por lo anterior, resulta interesante analizar el papel que juega agregar un segundo metal (en este caso el níquel) al hierro y si hay un efecto sinérgico entre el hierro y el níquel y cómo puede influir en el comportamiento catalítico.

En este trabajo, el principal interés es estudiar la presencia de óxido de níquel en catalizadores de óxidos de hierro y analizar su efecto en la reacción de la deshidratación del glicerol en fase gaseosa.

3. Hipótesis.

La adición de óxido de níquel en catalizadores de Fe/Al₂O₃, puede alterar la relación de Fe(III)-Fe(II), mejorando las propiedades rédox en el catalizador, modificando la selectividad en la transformación del glicerol en fase gas por la formación de hidroxiacetona.

4. Objetivo General.

El objetivo general de este trabajo es analizar el efecto del óxido de níquel en catalizadores de óxido de hierro soportados en alúmina (Al₂O₃), en la actividad y selectividad del hierro en la transformación catalítica del glicerol en fase gas.

Objetivos específicos

- i. Analizar el efecto del óxido de níquel sobre la selectividad en catalizadores a base de hierro en la reacción de transformación de glicerol en fase gas.
- ii. Correlacionar las propiedades texturales y estructurales de los catalizadores en el comportamiento catalítico.
- iii. Analizar el efecto de la temperatura de calcinación sobre los catalizadores y cómo influye ésta en el comportamiento catalítico de la reacción de transformación de glicerol en fase gas.

5. Parte Experimental.

5.1 Síntesis de los catalizadores

Como soporte se usó una alúmina mesoporosa comercial (γ -Al₂O₃, Aldrich) (A).

Se preparó una serie de catalizadores monometálicos de níquel y hierro al 5% y 10% en masa de metal soportados en la alúmina comercial (A). Para la preparación de los catalizadores soportados se usó el método de impregnación por humedad incipiente usando como sales precursoras: Ni(NO₃)₂·6H₂O y Fe(NO₃)₂·9H₂O, ambas de Sigma-Aldrich (tabla 2). El método de impregnación es un método fácil y que se utiliza para incorporar metales a catalizadores y permite obtener catalizadores altamente dispersos.

Tabla 2. Reactivos utilizados para la síntesis de los catalizadores.

Nombre del reactivo	Marca	Pureza
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Sigma-Aldrich	≥98%
Fe(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O	Sigma-Aldrich	98.5%

Además, se sintetizó una serie de catalizadores bimetálicos Fe-Ni soportados en la alúmina comercial (A) al 10% en masa de metal, con relaciones molares de Fe:Ni variable (1:1; 0.8:0.2; 0.2:0.8) usando los mismos precursores empleados en la síntesis de los catalizadores monometálicos.

La cantidad de metal (Mⁿ⁺) se determinó a partir del porcentaje en masa deseado en el catalizador, siendo éstos de 5% y 10% %w/w. Para ello se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$X = m_{(M^{n+})} / [m_{(M^{n+})} + m_A] \quad (1)$$

$$m_{(M^{n+})} = [X \cdot m_A] / (1-X) \quad (2)$$

$$m_{(prec)} = m_{(Mn+)} \cdot [MM_{prec}/MM_{(Mn+)}] \quad (3)$$

donde,

x = fracción en masa de metal,

$m_{(Mn+)}$ = masa del ión metálico, (g),

m_A = masa de la alúmina, (g),

m_{prec} = masa del precursor del metal, (g),

MM_{prec} = masa molar del precursor del metal, (g/mol),

$MM_{(Mn+)}$ = masa molar del ión metálico, (g/mol).

La ecuación (3) permite calcular la masa de precursor necesario para preparar el catalizador con la concentración deseada.

Los catalizadores monometálicos Fe/A y Ni/A se sintetizaron por el método de impregnación. Para ello se usó una solución acuosa del precursor del óxido metálico $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, para la impregnación del soporte, $\gamma-Al_2O_3$ (Sigma-Aldrich). La solución precursora se añadió a los 2 g de alúmina, la mezcla se agitó vigorosamente y se calentó a temperatura constante de 63 °C durante 24 h. El sólido resultante se secó a 100 °C durante toda la noche seguido de una calcinación a 400 °C durante 4 horas siguiendo la rampa de temperatura de la (Figura 4).

Esta síntesis se utilizó para los dos catalizadores monometálicos, cambiando la sal precursora $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ para el catalizador Fe/A.

Para preparar los catalizadores bimetálicos, se usó el método de coimpregnación siguiendo dos rutas, en la primera, se añadieron los precursores simultáneamente para formar la disolución y luego, se siguió con el secado y la calcinación (notación –uc) y una segunda, donde ambos metales se agregaron de manera secuencial, esto es, primero se depositó el níquel, con una disolución acuosa del precursor $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich) en una masa del soporte a impregnar, $\gamma-Al_2O_3$. Se mezcló físicamente el soporte con la disolución hasta que la mezcla se evaporara (agitación constante y calentamiento de 63 °C por 24 horas) después el sólido resultante se dejó toda la noche a una temperatura de 100 °C para que

terminará de secarse. Seguidamente se procedió a la calcinación en aire de forma estática en una estufa a 400 °C durante 4 horas. Posteriormente, se depositó el hierro con una solución que contenía al metal, la sal precursora fue la misma utilizada para el catalizador monometálico de Fe/A, la solución se añadió a los 2 g de alúmina, la mezcla se agitó vigorosamente y se calentó a temperatura constante de 63 °C durante 24 h. Después el sólido resultante se secó a 100 °C durante toda la noche. Después del secado se procedió con una segunda calcinación (notación –dc) a 400 °C durante 4 horas. La nomenclatura de los catalizadores se da en la Tabla 3.

La Figura 4 muestra el perfil de calcinación empleado en la preparación de la serie de catalizadores. Cabe mencionar que los catalizadores sólo fueron calcinados, por tanto, son catalizadores a base de óxidos de níquel y de hierro.

Tabla 3. Nomenclatura de los catalizadores y concentraciones de las sales precursoras para la obtención de los catalizadores soportados en alúmina (A).

Catalizador	Relación molar	T de calcinación (°C)	% w/w de metal	[Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O]/ M	[Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O]/ M
Ni/A	-	400	5	0.0728	-
Fe/A	-	400	5	-	0.0769
Ni/A	-	400	10	0.1537	-
Fe/A	-	400	10	-	0.1624
FeNi /A-uc	1:1	400	5:5	0.0728	0.0769
FeNi /A-dc	1:1	400	5:5	0.0728	0.0769
Fe ₄ Ni ₁ /A	4.5:1	400	8:2	0.0282	0.1271
Fe ₁ Ni ₄ /A	1:4.1	400	2:8	0.1203	0.0298
FeNi/A 300°C	1:1	300	5:5	0.0732	0.0777
FeNi/A 350°C	1:1	350	5:5	0.0724	0.0783

Se varió la temperatura de calcinación a otras dos temperaturas (300 °C y 350 °C) en uno de los catalizadores seleccionados (FeNi/A), para ver los efectos sobre el comportamiento catalítico.

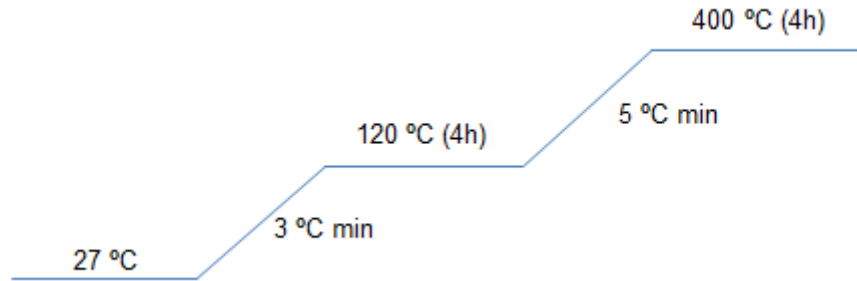


Figura 4. Rampa del tratamiento térmico de los catalizadores.

La síntesis de los catalizadores se muestra de manera esquemática en la Fig. 5.

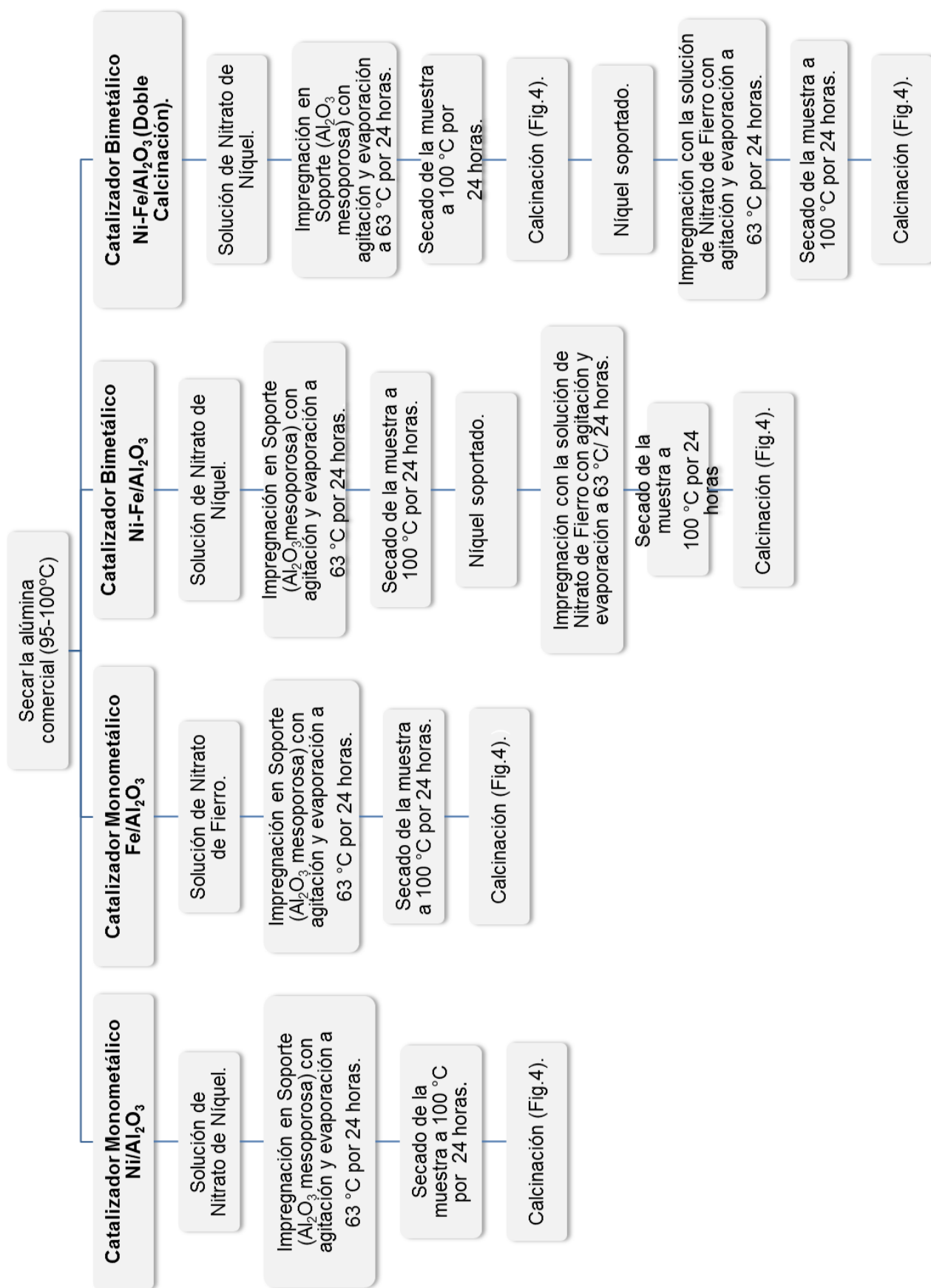


Figura 5. Síntesis de los catalizadores

5.2 *Técnicas de Caracterización de los materiales.*

Las fases y estructuras cristalográficas de los catalizadores se determinaron por difracción de rayos X (XRD) de polvos en un equipo Siemens, con una fuente lambda Cu K_{α} y los patrones de difracción se compararon con los de la base de datos JCPDS.

El área específica BET y el diámetro de poro Método BJH se determinaron por fisisorción de N_2 en un equipo Quantachrome modelo Autosorb-3B.

Para analizar la reducción de las especies metálicas activas presentes en los catalizadores se utilizó la técnica de Reducción a Temperatura Programada de H_2 (TPR- H_2 , por sus siglas en inglés). En esta técnica, el catalizador es sometido a un programa lineal de calentamiento mientras fluye un gas reductor, en este caso hidrógeno. La rapidez de reducción es medida continuamente a través del monitoreo de la conductividad térmica de la mezcla de gas reductor a la salida del reactor, empleando un detector de conductividad térmica. Los experimentos de TPR- H_2 fueron realizados en un equipo Altamira Instruments modelo AMI-90, en la que se usó 100 mg de catalizador, una mezcla de H_2/Ar al 10% en volumen y un flujo de 50 mL/min. La velocidad de calentamiento fue de 2 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C.

Para determinar la composición y la estructura de las partículas bimetálicas NiFe se evaluaron mediante microscopia electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM), se empleó la técnica de espectroscopía por dispersión de energía de rayos x (EDS, por sus siglas en inglés). Se usó un microscopio electrónico de barrido Jeol Mod. JSM-7800FEG para muestras secas con un potencial de 15 KV. Las muestras fueron preparadas en seco utilizando un porta muestras de cobre y cinta de carbón.

Con el fin de identificar las fases cristalinas de los óxidos de níquel y hierro presentes en las muestras monometálicas, se obtuvieron imágenes de alta resolución (HRTEM) se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEM2010FEG con un potencial de 200 KV.

5.3 Evaluación catalítica de los materiales.

Las medidas de actividad se llevaron a cabo en el equipo representado como esquema del sistema de reacción en la Figura 6. Los catalizadores se evaluaron en la transformación de glicerol en fase gas.

Al inicio se procedió con el montaje del sistema y se realizaron varias pruebas para ajustar los flujos de los gases N_2 y el flujo de glicerol.

El sistema de reacción consta de tres partes: i) el sistema de alimentación que se realiza mediante un evaporador que se encuentra a $310\text{ }^\circ\text{C}$; ii) el sistema de reacción donde se encuentra un reactor de vidrio de lecho fijo y flujo continuo a una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$; y iii) el sistema de obtención de los productos de reacción, mediante un matraz que se encuentra a una temperatura entre 0 y 5°C , a presión atmosférica.

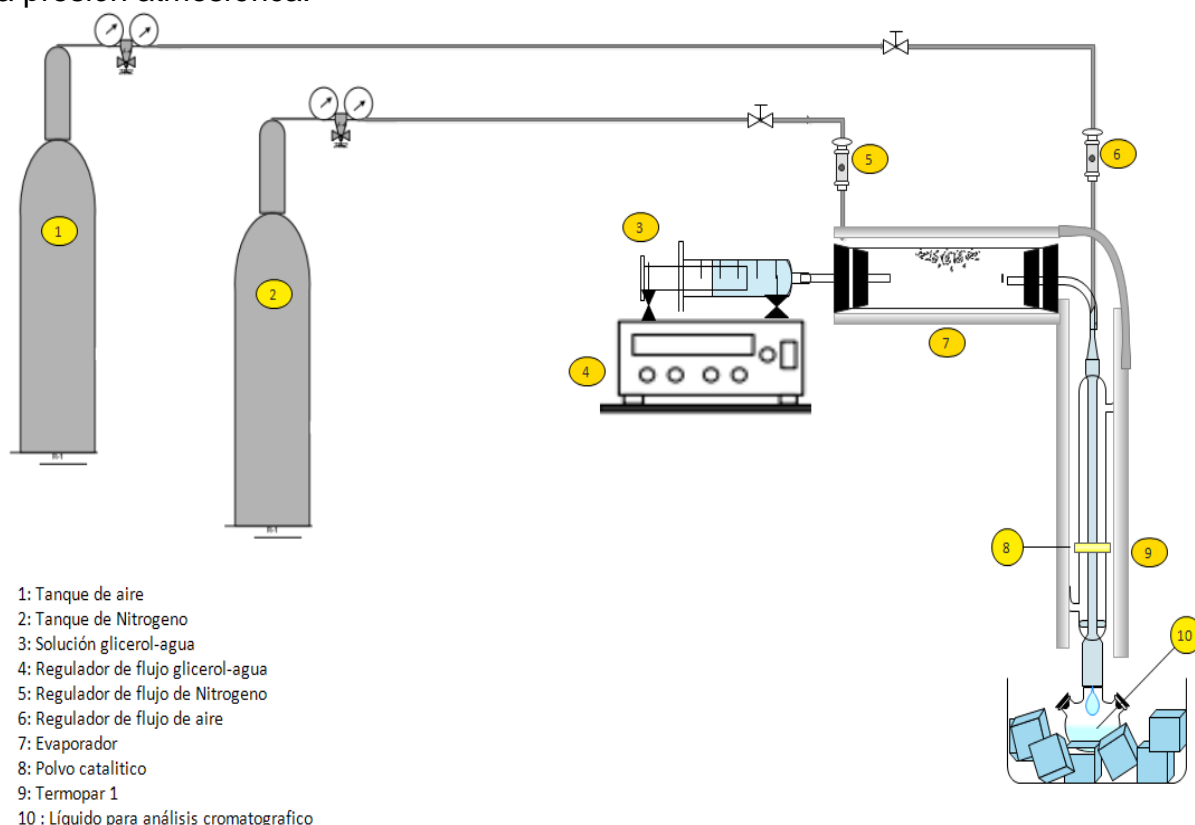


Figura 6. Esquema del sistema de reacción.

Para la reacción con el glicerol se usó una masa del catalizador que se mantuvo dentro del intervalo de (101-110) mg, el cual se cargó en la sección central de un

reactor, que posee una placa de vidrio poroso. La temperatura del reactor fue de 300 °C y se mantuvo constante; se usó N₂ como gas portador, con una velocidad de 15 mL/min durante una hora antes de la reacción. La temperatura de reacción fue monitoreada por tres termopares, uno insertado al inicio del reactor, el segundo y el tercero en medio del catalizador. Posteriormente, se alimentó al evaporador glicerol acuoso (20% w/w, glicerol-agua) suministrado por medio de una bomba de pistón con una velocidad de 3 mL/h y un volumen de 9 mL.

Las muestras fueron obtenidas y recolectadas en fase líquida en frascos, que estaban en hielo, aproximadamente cada 60 minutos; posteriormente, fueron inyectadas con una jeringa de líquidos y analizadas en un cromatógrafo de gases (Perkin Elmer, modelo Clarus 580, equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar Elite-Wax).

La identificación de cada uno de los productos se realizó usando reactivos estándares (ALDRICH). Para el análisis de los productos se usó el método de curvas de calibración obtenidas para cada uno, con un tiempo de retención característico (Anexo I).

La conversión molar total de glicerol (%X) y el porcentaje de selectividad molar a productos (%S_i) se determinó según:

$$\%X_{gli} = \left[\left(\frac{n_a - n_f}{n_a} \right) \right] \times 100 \quad (6)$$

$$\% S_i = \left(\frac{n_i}{n_t} \right) \times 100 \quad (7)$$

n_f = moles de glicerol en el cromatógrafo

n_a = moles de glicerol en la alimentación

n_i = moles del producto i

n_t = moles totales de reactivo convertido

La velocidad de reacción inicial (v) en moles transformados de glicerol, por gramo de catalizador, por segundo, se determinó considerando un reactor de flujo continuo según la siguiente ecuación:

$$v = \left[\frac{\text{Flujo molar}}{m_{\text{catalizador}} (mg)} \right] \quad (8)$$

Donde, F la velocidad del flujo, p es la presión atmosférica, X es la conversión del reactivo, T es la temperatura del medio ambiente y w es la masa de catalizador.

$$v \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}\cdot\text{s}} \right) = \left[\frac{F(\text{mL/s})}{22400(\text{mL/mol})} \right] * \left[\frac{P(\text{mmHg})}{760(\text{mmHg/atm})} \right] * \left[\frac{273 \text{ K}}{T(\text{K})} \right] * \left[\frac{1000(\text{mg/g})}{w(\text{mg})} \right] * \left[\frac{\%X}{100\%} \right] \quad (9)$$

6. Resultados.

6.1 Caracterización de catalizadores.

En este capítulo se muestran los resultados de caracterización estructural obtenidos utilizando las técnicas mencionadas en el capítulo 5.

Adsorción de nitrógeno

Para la alúmina comercial (A) se obtuvo la isoterma de adsorción-desorción de N_2 obtenida a 76 K (Figura 7) que corresponde a una isoterma de tipo III y de acuerdo a la clasificación de la IUPAC corresponde a una isoterma con interacciones débiles adsorbente–adsorbato, existen mesoporos y macroporos. Se muestran las isotermas de adsorción-desorción de dos de los catalizadores estudiados (Figura 8a y 8b) las cuales corresponden a una isoterma tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC correspondiente a una estructura mesoporosa. Presenta también un ciclo de histéresis tipo H2, que corresponde a este tipo de estructura. El tipo de isotermas cambio cuando los óxidos de los metales se agregaron al soporte (A).

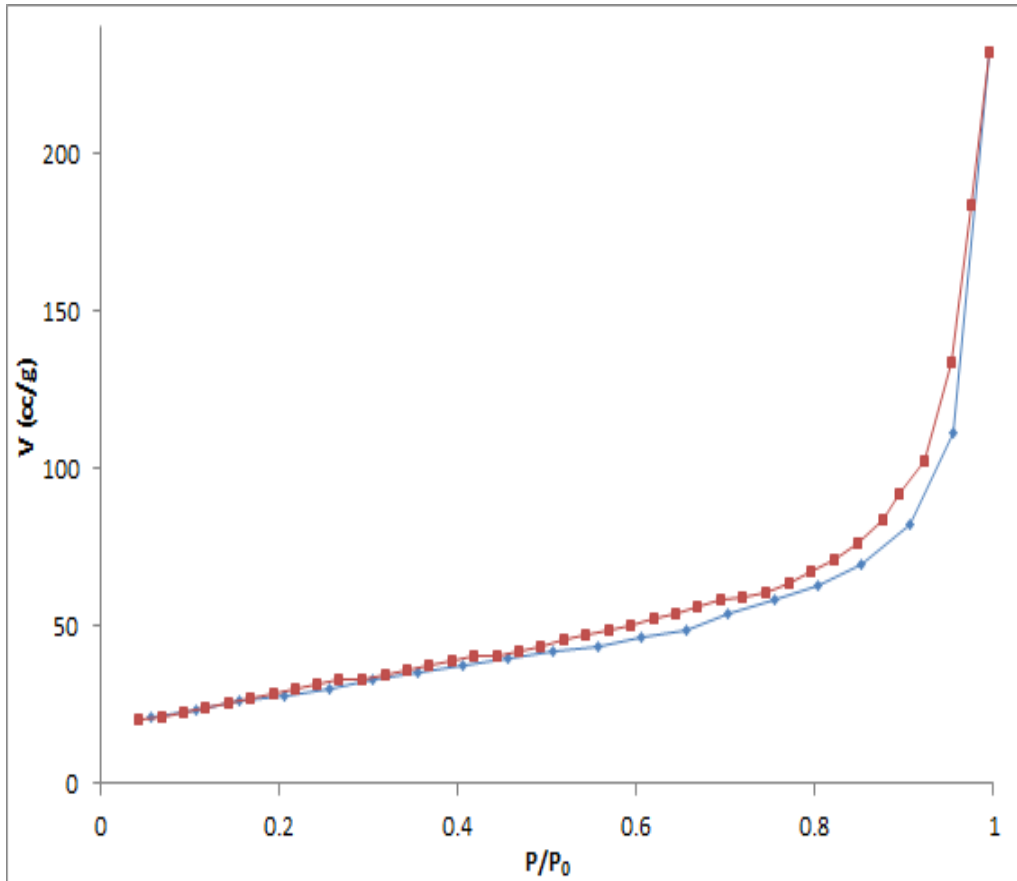
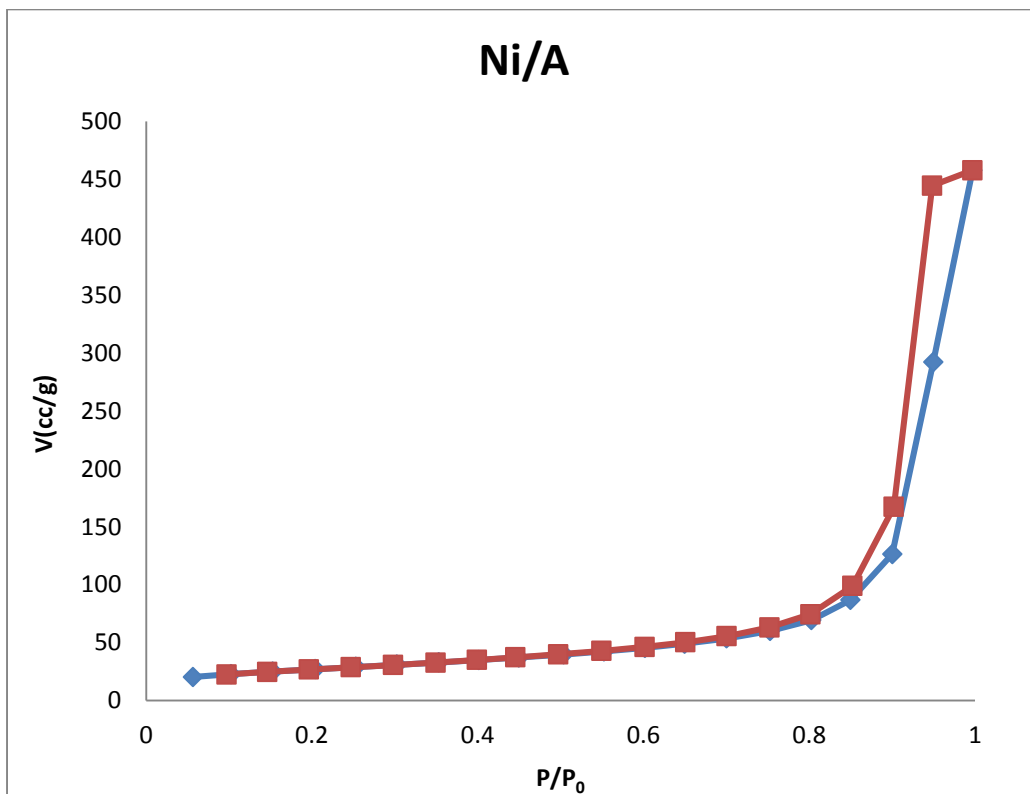


Figura 7. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 de alúmina mesoporosa.

a)



b)

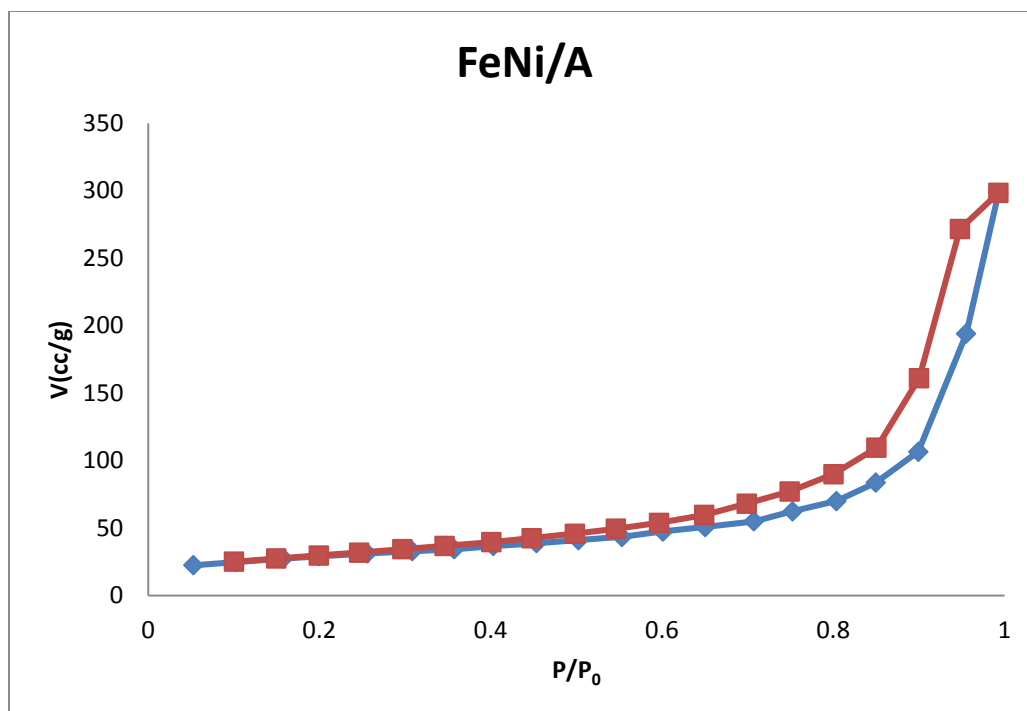


Figura 8. Isotherma de adsorción-desorción de N₂: a) Ni/A y b) FeNi/A.

En la tabla 4 se muestran las propiedades texturales del soporte de alúmina comercial y los catalizadores sintetizados obtenidas por fisisorción de nitrógeno. No se observaron cambios notables en las propiedades texturales de los catalizadores Fe/A y Ni/A en relación al soporte comercial (A), lo cual muestra que la estructura mesoporosa del soporte se mantiene.

Las áreas superficiales son similares, del orden de 100 m²/g y el diámetro de poro está en el intervalo de los mesoporos (>17 nm). En las muestras con ambos metales las áreas son menores al de las de un solo metal.

Al incorporar los metales al soporte, el área de la superficie BET cambia ligeramente, en tanto que el diámetro de poro disminuye, lo cual sugiere que la impregnación de las especies de níquel o hierro presumiblemente bloquea algunos poros de la alúmina.

Tabla 4. Propiedades texturales de los catalizadores.

Muestra	Vp (cm ³ /g)	Dp (nm)	Área (m ² /g)
A	0.359	34.46	101.7
Fe/A 5%	0.599	30.32	112.1
Ni/A 5%	0.708	30.17	94.4
Fe/A 10%	0.427	17.37	101.4
Ni/A 10%	0.644	30.08	105.5
NiFe/A	0.461	29.88	115.3
Fe ₁ Ni ₄ /A	0.522	17.68	112.9
Fe ₄ Ni ₁ /A	0.449	17.48	113.9

Microscopía Electrónica de Transmisión

Los catalizadores bimetálicos FeNi/A con una sola calcinación y con doble calcinación, se analizaron por TEM-XEDS. No se logró ver al níquel, en el catalizador que se calcinó sólo una vez (-uc). Esta fue la razón por la que se optó sintetizar a los catalizadores bimetálicos con una doble calcinación (-dc) y fueron los que se usaron para análisis y se omitió el símbolo -dc.

La Figura 9 muestra las imágenes de TEM-XEDS del catalizador FeNi/A con doble calcinación. En la imagen de TEM se observa una distribución homogénea de las partículas de hierro y níquel. Además, se observa la presencia de los elementos Al, O, Fe y Ni.

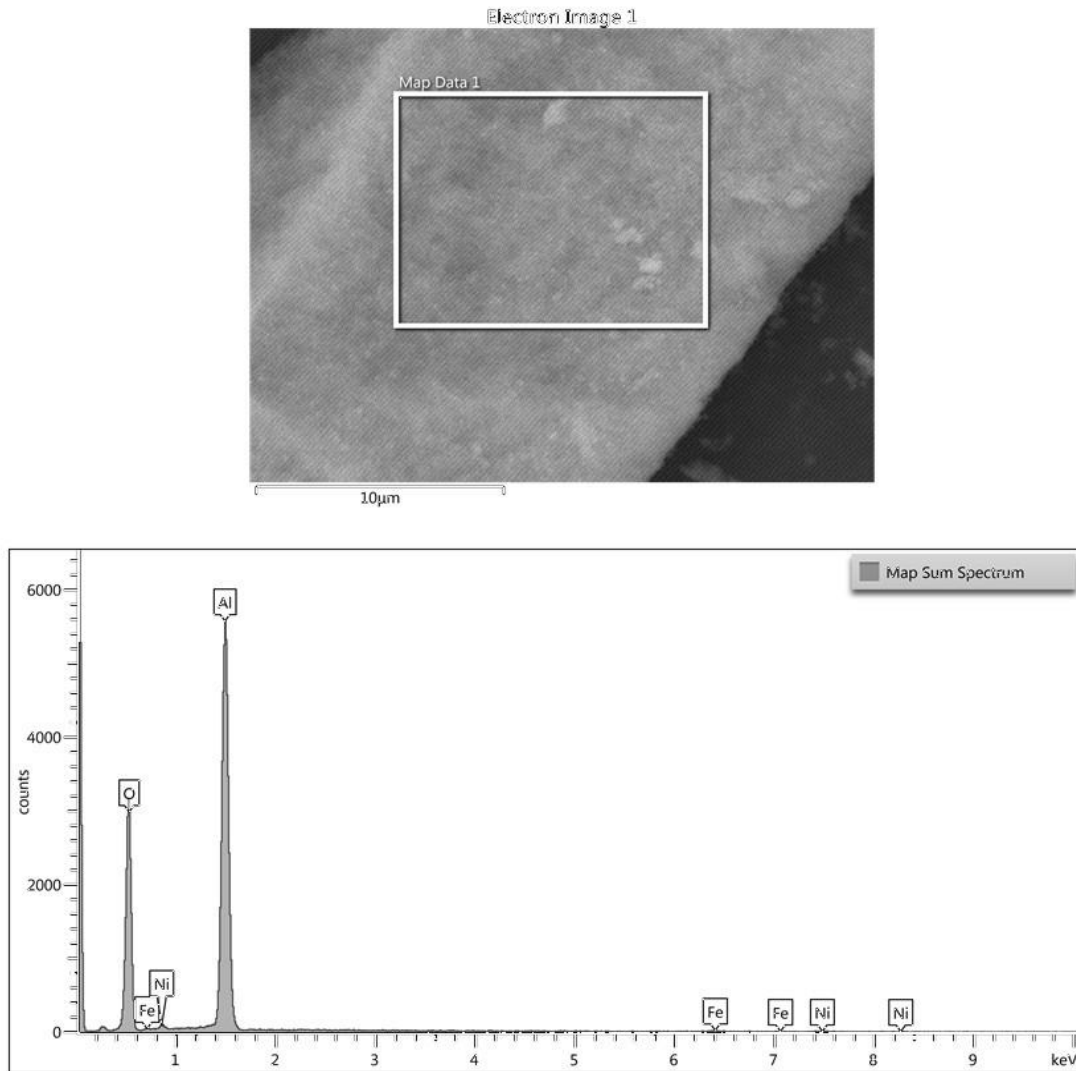


Figura 9. Imágenes XEDS de la muestra FeNi/A.

En la Figura 10, se presenta el mapeo obtenido con XEDS de la muestra FeNi/A. Por los resultados obtenidos a partir del mapeo, se observa que tanto Ni como Fe se encuentran distribuidos de manera uniforme sobre toda la zona analizada, aunque en menor cantidad con respecto a Al y O como se observó en los espectros XEDS. La Tabla 5 confirma que níquel y hierro se encuentran en la misma proporción y concentración, con porcentajes en masa de 0.83:0.80 % en la muestra. Esto es, que las cantidades de los elementos Fe y Ni coincidieron con las cantidades metálicas de origen, esto es, una relación 1:1 de Fe:Ni.

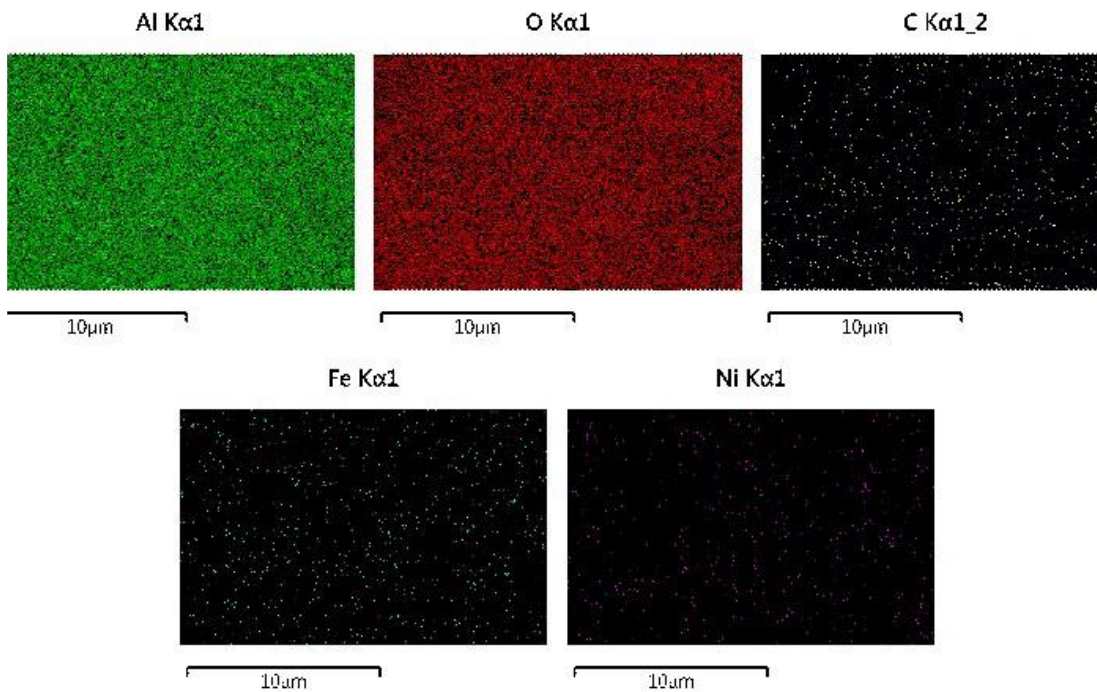
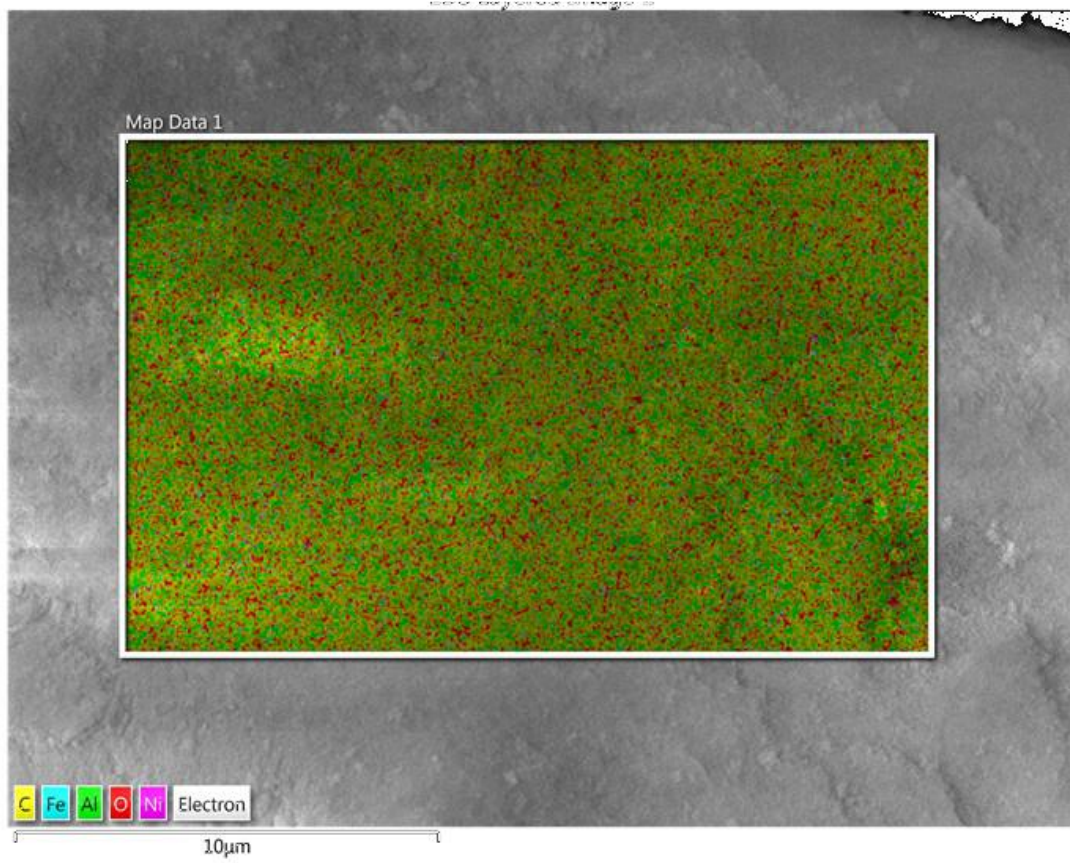


Figura 10. Imagen de mapeo XEDS de la muestra FeNi/A

Tabla 5. Resultados del mapeo por XEDS de la muestra de FeNi/A

Elemento	Concentración Aparente (u.a.)	% en masa	% atómico
O	7.53	48.57	61.83
Al	5.66	49.80	37.59
Fe	0.07	0.83	0.30
Ni	0.07	0.80	0.28
Total		100.00	100.00

Indización

La observación de las imágenes de TEM corresponden a los catalizadores monometálicos Fe/A y Ni/A, ambos al 5% en metal.

La Figura 11 corresponde a una imagen de alta resolución (HRTEM) con resolución atómica de una muestra de Fe/A, para determinar la fase cristalina de hierro. Se obtuvo el patrón de difracción (derecha) a partir de la transformada de Fourier (FFT), de la zona encerrada en el cuadro rojo, los puntos A y B; y, C y D representan dos familias de planos cristalinos; para determinar sus índices de Miller se miden los radios r_{AB} y r_{CD} , la distancia interplanar (d_{hkl}) está dada por:

$$d_{hkl} = \frac{2}{r} \quad (10)$$

El valor d_{hkl} obtenido con r_{AB} y r_{CD} es del orden de 2.24 Å (Tabla 6), por lo que los puntos A, B, C, D corresponden a la misma familia de planos. Con base en patrones de difracción de rayos X obtenidos de la base de datos *Powder Diffraction Files*, el valor de d_{hkl} se asemeja a un plano con índices de Miller [2,2,2] cuya d_{hkl} es de 2.2896 Å, que corresponde a un sistema romboédrico de hematita (α -Fe₂O₃). Para corroborar esto se midieron los ángulos θ_{AC} y θ_{AD} , la comparación de estos con los valores calculados a partir de un programa desarrollado en Excel sugieren que la fase de Fe en la muestra analizada es hematita.

Tabla 6. Distancias interplanares y ángulos medidos de una muestra de Fe/A

	$r/\text{Å}$	$d_{hkl}/\text{Å}$		θ_{medido}	$\theta_{\text{calculado}}$
AB	89.0	2.2471	AC	86.15	87.7
CD	89.1	2.2447	AD	93.85	92.3

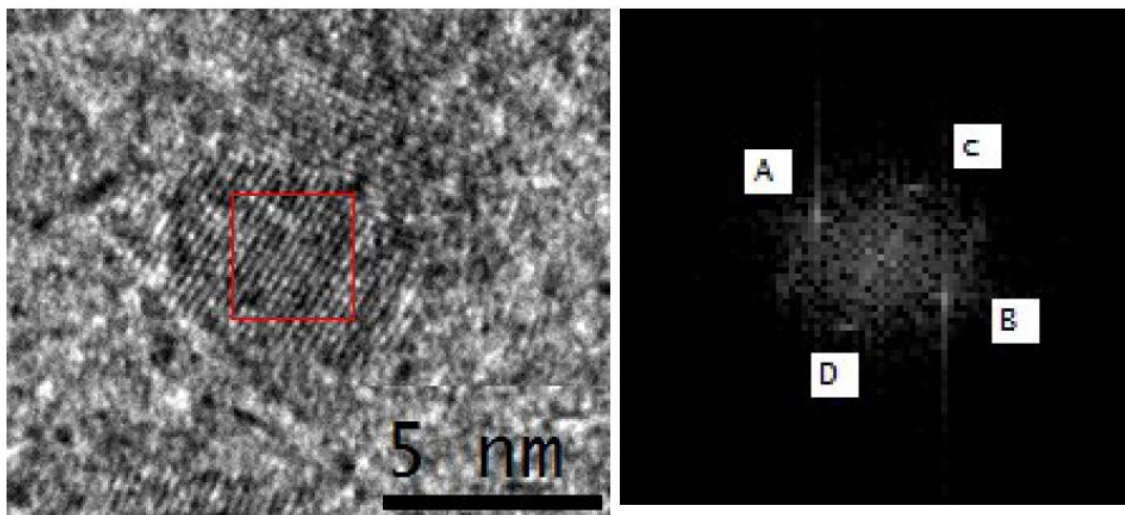


Figura 11. HRTEM de una muestra de catalizador de Fe/A (izquierda) y su patrón de difracción obtenido.

Un tratamiento similar se realizó a una muestra de catalizador Ni/A, en la Fig. 12 se muestra una imagen con resolución atómica de la zona analizada, a la izquierda de ésta se incluye el patrón de difracción de la región encerrada en el cuadro rojo.

En la Tabla 7 se indican las distancias interplanares de las familias de planos: A, B; C, D; y E, F; que se observan en el patrón de difracción, se sigue que los puntos C, D y E, F corresponden a planos de la misma familia. Con base en patrones de difracción de rayos X obtenidos de la base de datos *Powder Diffraction Files*, un valor de d_{hk} igual a 2.0555 Å se asemeja a un plano con índices de Miller [2, 0, 0], mientras que a un valor de d_{hk} de 2.3310 Å le corresponderían los índices de Miller [1,1,1] característicos de un sistema FCC de óxido de Níquel (NiO). Para corroborar esta hipótesis se midieron los ángulos θ_{AC} y θ_{CB} y se compararon con los valores calculados con Excel (Tabla 7), los valores no difieren de manera significativa, por lo que se trata de un sistema FCC de NiO.

Tabla 7. Distancias interplanares y ángulos medidos de una muestra de Ni/A

	r/Å	d _{hkl} /Å		θ _{medido}	θ _{calculado}
AB	97.3	2.0555	AC	55.06	54.74
CD	85.8	2.3310	CB	124.94	125.3
EF	87.1	2.2962			

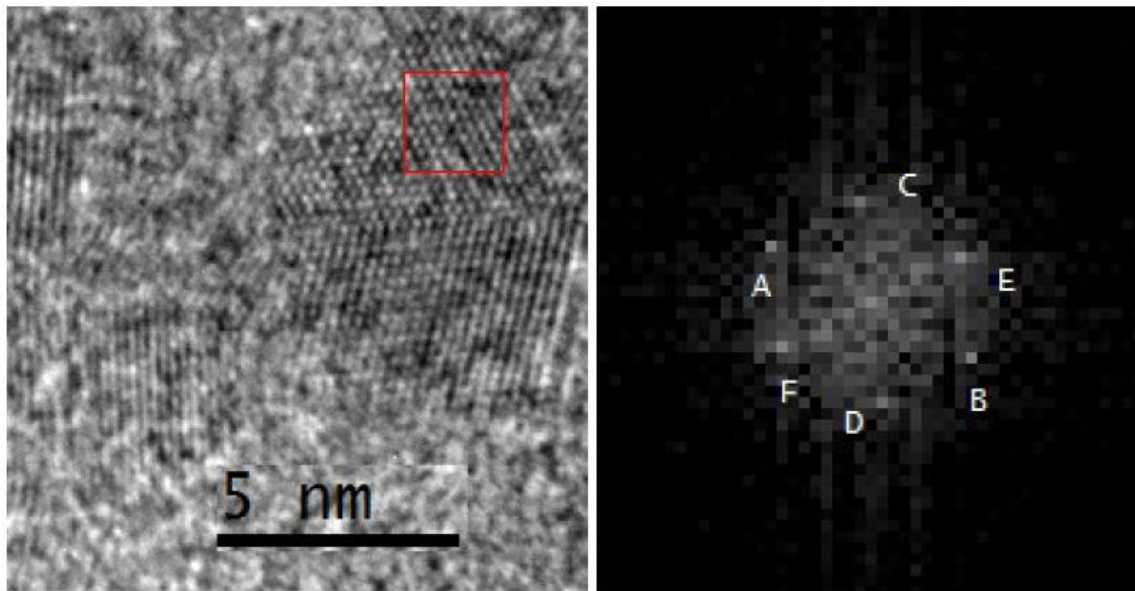


Figura 12. HRTEM de una muestra de catalizador de Ni/A (izquierda) y su patrón de difracción obtenido por transformada de Fourier en *Digital Micrograph*.

Difracción de Rayos X

En los patrones de difracción de rayos X (XRD) del soporte y los catalizadores a bajo ángulo (no mostrado), no se observó de forma clara el pico característico de los materiales mesoporosos a $2\theta \approx 2^\circ$, esto se debe a que los mesoporos no están de forma ordenada.

En la Figura 13 se presentan los difractogramas XRD de las muestras monometálicas y en la Figura 14, se pueden observar los difractogramas de las muestras bimetálicas en el intervalo de ángulos medios. Se observan las reflexiones típicas de la alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (JCPDS 79-1558), en $2\theta \approx 37.5^\circ$, 45.7° y 66.7° , así como también las de los óxidos de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4) (JCPDS 89-0597 y 88-0315). Las reflexiones a $2\theta \approx 44^\circ$ pueden ser de una fase de óxido de níquel (NiO) (JCPDS 47-1049) interaccionando con especies de hierro. Los picos

en $2\theta \approx 32^\circ$ y 38° se deben a la fase hematita de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el pico a $2\theta \approx 68^\circ$ puede ser atribuido a la fase AlFeO_3 [50]. Al observarse los picos de difracción de la fase alúmina sugiere que las propiedades cristalinas de la alúmina no se ven afectadas por el metal.

Así la presencia de la fase hematita en el catalizador monometálico Fe/A y la fase de óxido de níquel en Ni/A se corroboró con los análisis de XRD y TEM.

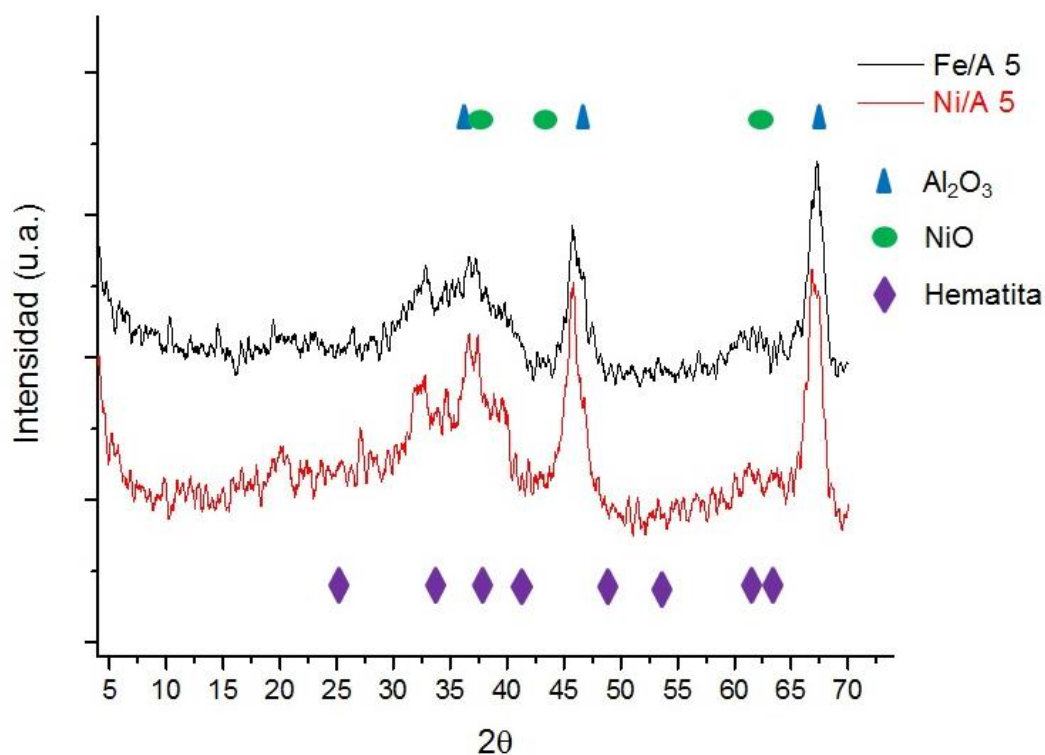


Figura 13. Difractogramas de Rayos X de las muestras monometálicas.

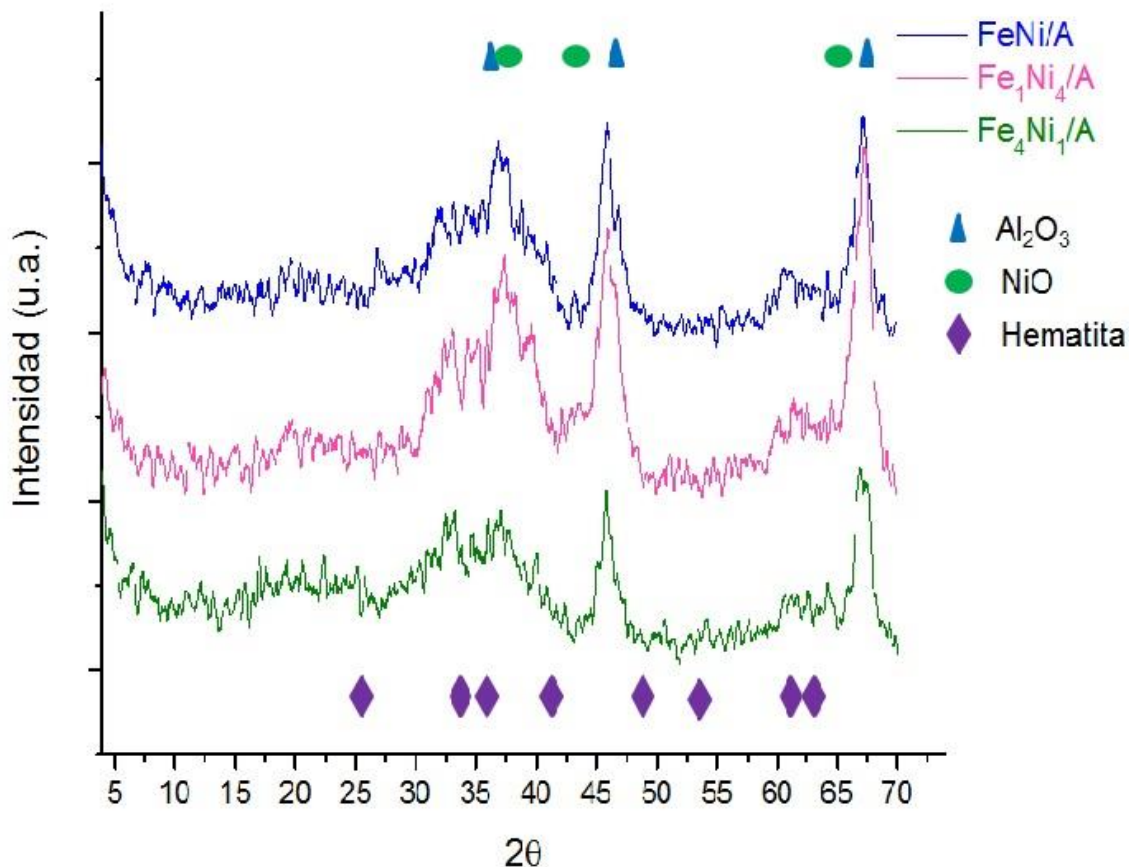


Figura 14. Difractogramas de Rayos X de las muestras bimetálicas.

Reducción a temperatura programada

En la Figuras 15 y 16 se muestran los perfiles de reducción con hidrógeno (TPR) de los catalizadores.

En los catalizadores monometálicos, (Figura 15) se observan tres etapas de reducción, se observa un hombro en la región de más baja temperatura (pico α) en $\approx 300-375$ °C, para el catalizador monometálico Ni/A debido a la reducción de especies de NiO ($\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^0$) que no interaccionan con el soporte y en el catalizador monometálico Fe/A se debe a la reducción de especies de óxidos de hierro (Fe_2O_3 o Fe_3O_4). Un segundo pico (pico β) se ubica en $\approx 400-650$ °C, debido a la transformación $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$ para el catalizador monometálico Fe/A [51]. El tercer pico (pico γ) se esperaría a temperatura mayores de 700°C en este termograma se observa el inicio de este pico para el Ni/A se puede atribuir a especies de Ni que interaccionan con el soporte (por ej. espinelas de NiAl_2O_4). Se observa además, que las especies de níquel se reducen a temperaturas máximas

de 600 °C mientras que las especies de hierro son reducidas completamente a temperaturas mayores a los 800 °C.

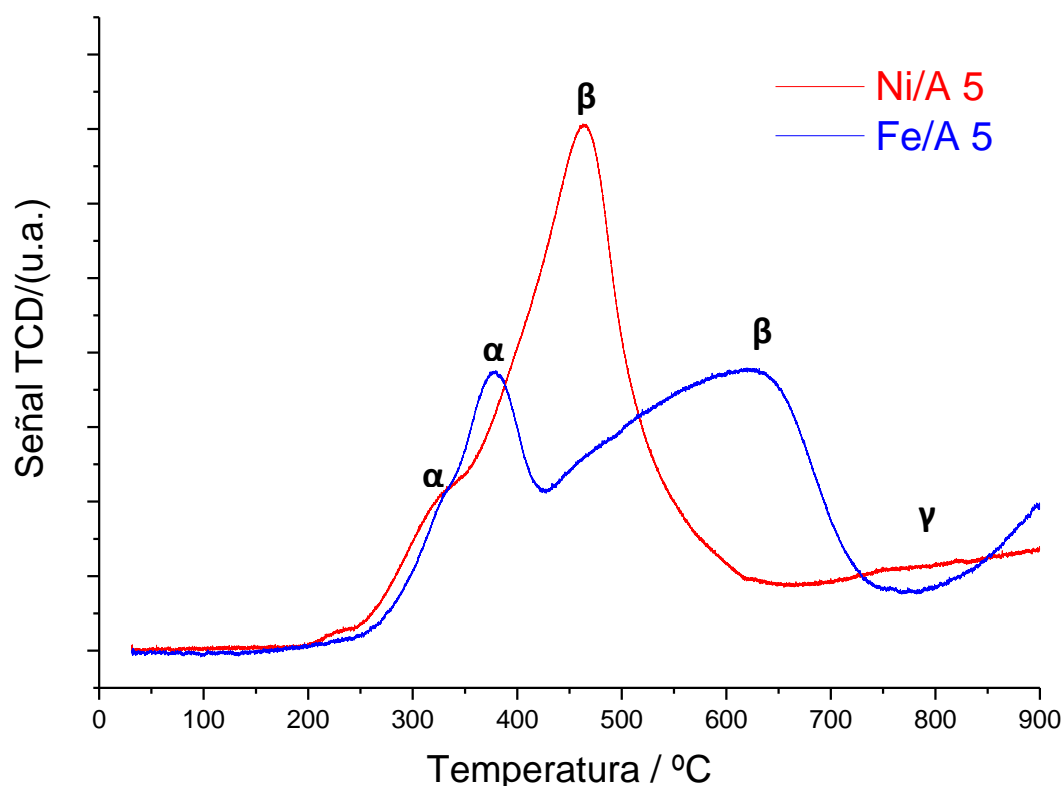


Figura 15. Termogramas de las muestras monometálicas Fe/A y Ni/A.

En las muestras de los catalizadores bimetálicos los termogramas (Figura 16) son similares entre ellos, con picos más estrechos en relación al catalizador monometálico de hierro. Se presentan dos picos principales (α y β) y un tercero (γ) con un pequeño hombro. En la Tabla 8 se dan las temperaturas de reducción de los picos, a baja temperatura (pico α y β) y a temperatura alta (pico γ), de los termogramas. Al comparar el TPR de los catalizadores bimetálicos con el de la muestra monometálica Fe/A, se observa un corrimiento del pico β en los primeros hacia temperaturas menores, indicando que el níquel favorece la reducción de las partículas de hierro. Además, es notable que la reducción en ≈ 475 °C (pico β) procede con un mayor consumo de hidrógeno que los otros dos picos, ya que en esta zona se deben reducir ambos metales que posiblemente interaccionan entre sí. El pico α que se atribuye a la reducción del óxido de níquel se ve muy poco afectado. Sin embargo, en el pico β , donde se tiene a la reducción de ambas especies de níquel y hierro, se observan cambios para cada muestra. Cuando se

tiene mayor cantidad de hierro, la temperatura de reducción (pico β) es menor, esto es, una mejora en la reducibilidad a consecuencia de una menor interacción entre los óxidos y el soporte.

Según la literatura [50,52] en catalizadores bimetálicos de NiFe la temperatura de reducción de los óxidos de níquel se desplazan a valores mayores por una interacción con las especies de hierro. Además, es posible una interacción entre las especies de níquel y hierro con la alúmina. Sin embargo, una reducibilidad de Fe a menor temperatura en los bimetálicos puede sugerir que la adición de Ni promueve la reducción de las partículas de óxido de hierro, como se reporta en la literatura [36].

Por tanto, es claro que a temperaturas menores de 300°C, las especies de hierro permanecen en diferentes formas de óxido (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 o FeO) y al níquel como NiO .

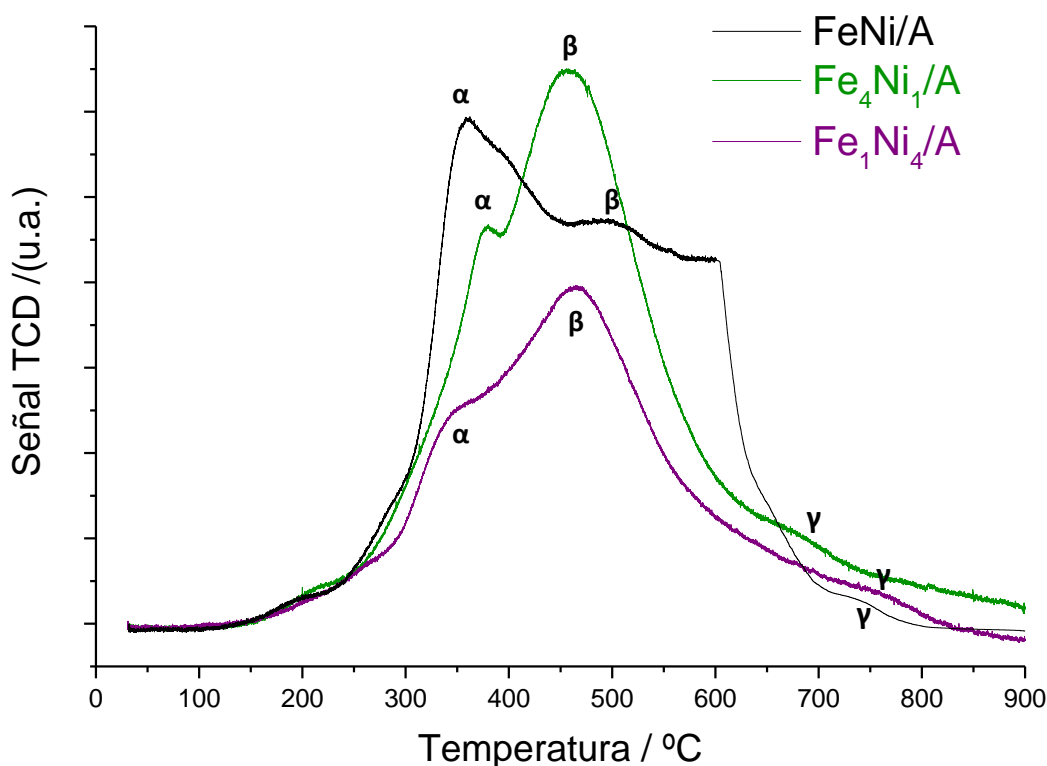


Figura 16. TPR de H_2 de las muestras bimetálicas: FeNi/A , $\text{Fe}_4\text{Ni}_1/\text{A}$ y $\text{Fe}_1\text{Ni}_4/\text{A}$.

Este resultado es interesante, ya que indica tanto la presencia como cambios en las especies de hierro ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) y que de alguna manera están interaccionando con el níquel, lo cual puede favorecer la actividad y selectividad catalítica en la transformación de glicerol en fase gas.

Tabla 8. Temperatura de los picos de reducción de los TPR de los catalizadores

Catalizador	T (°C)		
	Pico α	Pico β	Pico γ
Ni/A	325	450	> 650
Fe/A	375	625	> 750
Fe₄Ni₁/A	375	450	> 700
FeNi/A	350	525	> 700
Fe₁Ni₄/A	330	470	> 700

6.2 Actividad Catalítica de los catalizadores.

Cabe mencionar que los catalizadores monometálicos evaluados en la reacción de deshidratación de glicerol fueron los que están al 5% en masa, con el fin de que fueran comparables con los bimetálicos que están al 10% en masa de metal, pero con relaciones molares diferentes.

En la Tabla 9 se dan los valores de conversión y de velocidad específica obtenidos en la reacción de deshidratación de glicerol a 300 °C en fase gas transcurridas 3 horas de reacción. Bajo estas condiciones de reacción, todas las muestras resultaron ser activas. Los valores de velocidad específica de todas las muestras fueron similares. En la figura 17 se muestra la conversión catalítica, las conversiones para cada catalizador fueron evaluadas cada hora de reacción durante 3 horas.

Tabla 9. Conversión y velocidades obtenidas en la reacción de glicerol (t_R : 3 h; T: 300 °C), se usó una masa del catalizador que se mantuvo dentro del intervalo de (101-110) mg.

Muestra	%X	$v \times 10^4$ (mol glyc.g ⁻¹ .s ⁻¹)
Fe/A	78.23	2.97
Ni/A	78.24	3.12
FeNi/A	78.43	2.92
Fe ₁ Ni ₄ /A	78.50	3.16
Fe ₄ Ni ₁ /A	78.48	3.07
Alúmina	78.27	2.89
FeNi/A 300°C	79.49	3.05
FeNi/A 350°C	78.47	3.04
Mezcla Fe/A-Ni/A	78.48	3.13

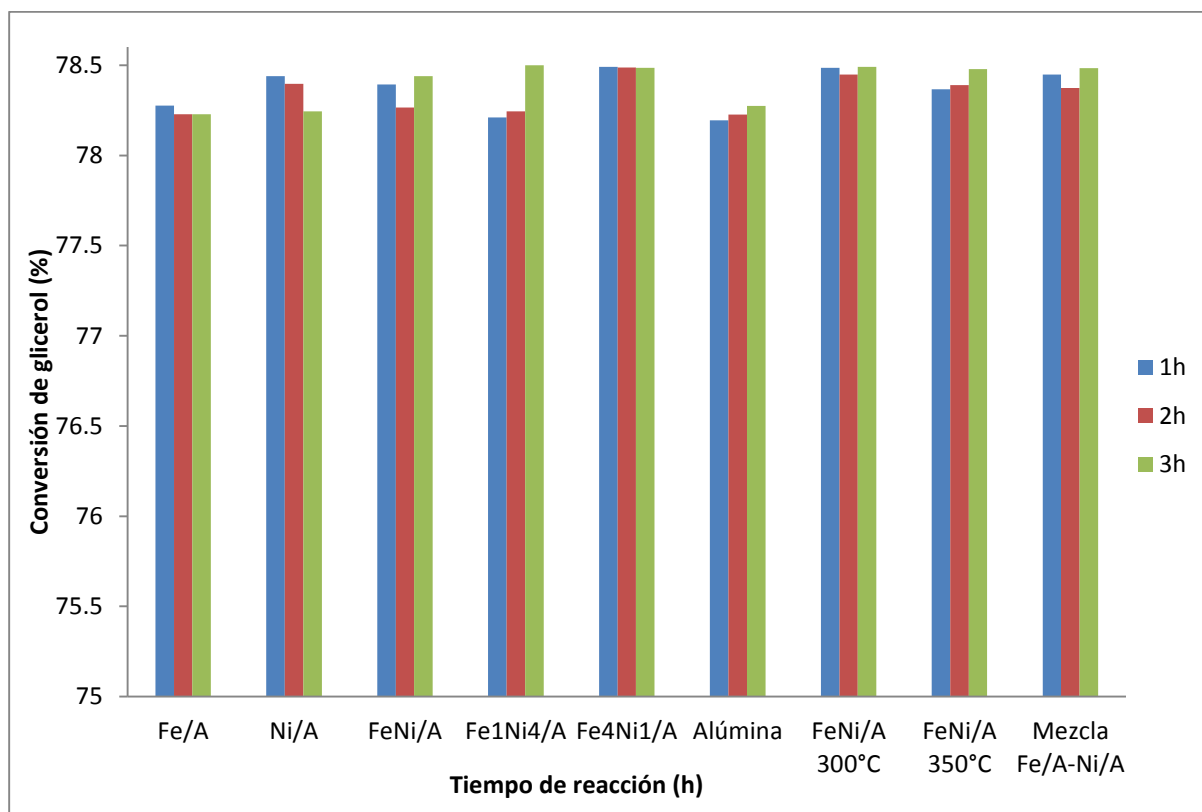


Figura 17. Conversiones obtenidas en la reacción de glicerol respecto del tiempo de corriente (t_R : 3 h; T: 300°C).

Los productos detectados bajo las condiciones de reacción de este trabajo fueron: metanol (MET), acetaldehído (ACT), acroleína (ACR), hidroxiacetona (HA) y alcohol alílico (AA). Sólo en el catalizador monometálico de óxido de níquel se observaron los dos primeros productos en las primeras horas de reacción, luego desaparecen. Los otros tres productos se observaron en todas las muestras.

En la Tabla 10 se reportan los valores de porcentajes de selectividad molar de los catalizadores en la reacción de transformación de glicerol en fase gas evaluados a 300 °C por cada hora durante tres horas de reacción, de los productos mayoritarios. La reacción de deshidratación-dehidrogenación en Ni/A produce acroleína e hidroxiacetona como principales productos. Sin embargo, en la primera hora de reacción en el catalizador monometálico de níquel se producen metanol y acetaldehído. En el catalizador monometálico de Fe/A los únicos productos fueron acroleína e hidroxiacetona.

Considerando el camino de reacción para la deshidratación de glicerol que se lleva a cabo sobre sitios ácidos de Brønsted o Lewis la selectividad hacia acroleína indica que en estos catalizadores hay una cierta proporción de hidroxilos que promueven la protonación del grupo hidroxilo secundario [53].

Por su parte, los catalizadores que contienen níquel se conocen como unos buenos catalizadores de hidrogenólisis, lo que explica que al inicio de la reacción sobre este metal se favorezca el rompimiento del enlace C-C, que explicaría la aparición de metanol y acetaldehído al inicio, pero luego se facilita la deshidratación o deshidrogenación; esto es, que a medida que va avanzando la reacción la selectividad hacia la hidrogenólisis disminuye, en tanto que la de la segunda aumenta, por un esquema del tipo de reacciones consecutivas [26].

Tabla 10. Selectividades molares obtenidas en la reacción de glicerol.
(AA: alcohol alílico; ACR: acroleína; HA: hidroxiacetona) (t_R : 3 h; T: 300°C).

Muestra	%S		
	AA	ACR	HA
Fe/A	--	13.62	86.38
Ni/A	--	17.71	82.29
FeNi/A	90.97	9.03	--
Fe ₁ Ni ₄ /A	--	12.20	87.80
Fe ₄ Ni ₁ /A	63.46	5.12	31.42
Alúmina	---	1.08	10.32
FeNi/A 300°C	20.61	9.97	61.15
FeNi/A 350°C	59.69	5.64	34.66
Mezcla Fe/A-Ni/A	61.23	5.43	33.34

Se observan diferencias entre la selectividad de los catalizadores monometálicos y los bimetálicos. En los primeros tenemos acroleína e hidroxiacetona y a excepción del catalizador bimetálico que contiene mayor cantidad de Ni se tiene además la presencia del alcohol alílico. Se observa que el comportamiento de la alúmina es diferente a todos los catalizadores, si bien los productos que se obtienen son hidroxiacetona y acroleína como ocurre en los monometálicos, la selectividad es mucho menor a la de estos.

La formación del alcohol alílico va correlacionada con la formación de acroleína, lo que hace que al aparecer el AA disminuya ACR y HA [53], como se observa en las muestras FeNi/A, Fe₄Ni₁/A y FeNi/A 350°C. En este sentido, se ha reportado que AA puede producirse a través de dos etapas, una de deshidratación del glicerol para formar la acroleína con la participación de sitios ácidos, seguida por otra de hidrogenación (sitios rédox) para formar el alcohol alílico, o sitios Lewis para formar hidroxiacetona. En ambas rutas hay la formación de un intermediario enol, el cual se determina por una relación de sitios ácidos Brønsted/Lewis que intervienen en la reacción [33]. En FeNi/A, Fe₄Ni₁/A y FeNi/A 350°C, ésta segunda etapa se da fácilmente, formando mayoritariamente el alcohol alílico, pero no en

las otras muestras, donde hay mayor formación de hidroxiacetona. Al combinar a los dos óxidos la primera etapa es la que se favorece.

Otro camino paralelo para la formación de AA sucede durante la etapa de deshidratación a través de un tipo de reacción consecutiva de transferencia de hidrógeno, como se ha reportado para catalizadores a base de hierro [15].

Se ha reportado que la HA, puede formarse por la participación de sitios ácidos de Brønsted y Lewis o del tipo rédox [33, 52]. Un esquema de reacción del tipo presentado en la Figura 3 (pag. 13 y 14) puede explicar la selectividad obtenida en nuestros catalizadores mono- y bi-metálicos.

Sin embargo, entre las muestras con la presencia de ambos metales, hay diferencias notables en el comportamiento de la selectividad. Esto se corrobora con los análisis de TPR-H₂, donde en estas muestras hay diferencias en el corrimiento del pico β hacia temperaturas menores, indicando una mayor cantidad de especies reducidas de hierro en cada una de ellas, lo que explicaría las diferencias en su selectividad. Esto es, que diferentes relaciones en las especies de hierro orienta la selectividad hacia diferentes productos.

Además, hay que considerar que en la reacción, bajo nuestras condiciones, la presión de vapor de agua es alta, la cual puede intervenir en el proceso, hidratando a los sitios ácidos de Lewis y transformándolos en sitios ácidos de Brønsted favoreciendo así a la formación de acroleína [33], sin embargo, no es lo observado bajo nuestras condiciones de reacción.

Cabe mencionar que de acuerdo a Martinuzzi [54] y Nimlos [55], la producción de acroleína viene de la protonación del oxígeno, donde pueden participar sitios ácidos de Brønsted.

Nuestra hipótesis de partida, donde el níquel direcciona la selectividad hacia la hidroxiacetona por un cambio en la relación de los pares de Fe(II) y Fe(III) en los bimetálicos, en relación al monometálico, se corrobora con las selectividades

obtenidas para el catalizador donde hay más óxido níquel, también si se evidenció que existen diferencias entre las especies de hierro observadas con los análisis de TPR. Esto es, que existen diferentes proporciones de sitios activos, ácidos de Brønsted o Lewis y redóx, en las muestras con ambos óxidos.

7. Conclusiones.

Las propiedades texturales obtenidas por fisisorción de nitrógeno mostraron las características típicas de materiales mesoporosos hay diferencias entre el soporte y los catalizadores, que se puede deber al contenido de óxido soportado.

Los difractogramas de Rayos X y las imágenes de TEM del catalizador bimetálico (FeNi/A) revelaron la presencia de fases de óxido de níquel (NiO) y de óxidos de hierro (α -Fe₂O₄ y Fe₂O₃), además se corroboró la distribución homogénea de los óxidos en los catalizadores bimetálicos.

En el análisis de los perfiles de reducción de hidrógeno (TPR), se observó que la presencia del níquel favorece la reducción de las especies de Fe, en los catalizadores bimetálicos.

Los catalizadores a base de níquel y hierro fueron activos en la reacción de transformación de glicerol en fase gas bajo nuestras condiciones de reacción. Sin embargo el catalizador que resultó ser el más estable fue el catalizador que contiene mayor cantidad de hierro.

En cuanto a la selectividad sí se observaron diferencias notables entre los catalizadores monometálicos y los bimetálicos, observando una influencia del níquel al combinarlo con el óxido de hierro.

Por otra parte, la hipótesis planteada se corroboró parcialmente, esto es, que diferencias en la relación Fe(II)/Fe(III) cambian la selectividad favoreciendo la producción hidroxiacetona.

El catalizador más selectivo hacia la HA fue Fe₁Ni₄/A, que resultó ser similar a la de los monometálicos Fe/A y Ni/A. La aparición de alcohol alílico en las muestras FeNi/A y Fe₄Ni₁/A, indica la presencia de una mayor proporción de sitios activos de tipo rédox en estos catalizadores.

8. Anexo I.

La determinación de la conversión de glicerol y la selectividad se realizó por cromatografía de gases, usando un cromatógrafo Perkin Elmer, modelo Clarus 580.

Para el análisis de los productos se realizó la calibración del sistema con los reactivos puros que pueden obtenerse como productos (hidroxiacetona, alcohol alílico, metanol, acroleína, acetaldehído) y también glicerol (Tabla 1).

Tabla 1. Propiedades de los compuestos a identificar en la mezcla de reacción.

Compuesto	Marca	Densidad (g/mL)	T _{Ebullición} (°C)	MM (g/mol)
Glicerol (C ₃ H ₈ O ₃)	J.T. Baker 100%	1.26	290	92.1
Hidroxiacetona (C ₃ H ₆ O ₂)	Sigma-Aldrich	1.52	188	90
Alcohol alílico (C ₃ H ₆ O)	Sigma-Aldrich	0.85	97	58.1
Metanol (CH ₃ OH)	J.T. Baker 99.99%	0.792	64.7	32.04
Acroleína (C ₃ H ₄ O)	Sigma-Aldrich 90%	0.8	53	56.06
Acetaldehído (C ₂ H ₄ O)	Sigma-Aldrich	0.78	20.2	44.1

A través de la inyección de concentraciones conocidas de cada uno de los compuestos estándares (Aldrich) se determinaron los tiempos de retención y las áreas con los cromatogramas obtenidos del software Total Chrome del equipo, de los cuales, se trazaron las curvas de calibración correspondientes (áreas vs concentración molar) con el método de curvas de calibración. Los valores de los coeficientes de correlación (R^2), pendientes (m) y ordenadas al origen (b) obtenidos de las curvas de calibración para cada compuesto con este método, y los tiempos de retención determinados se presentan en la Tabla 2 [56].

Tabla 2. Valores de m y b obtenidos de las curvas de calibración, y tiempos de retención para los posibles compuestos en la mezcla de reacción.

Producto	Tiempo de retención (min)	Curva de calibración Área pico = m (concentración M) + b		
		m	b	R ²
Glicerol	14.250	7.04547E-08	0.000531988	0.8936
Hidroxiacetona	9.750	8.60E-08	0.001113044	0.9145
Alcohol alílico	6.500	1.9713E-05	0.000360721	0.8391
Metanol	7.750	6.1742E-07	0.000090645	0.9615
Acroleína	2.500	2.85737E-08	0.000181449	0.8713
Acetaldehído	3.750	1.28902E-07	0.000443714	0.9240

9. Referencias.

- [1] Díaz de León C. M., Sánchez Castillo M. A., *Rev. Mex. Ing. Quím.*, 15 (2016) 111-128.
- [2] Katryniok B., Paul S., Dumeignil F. *ACS Catal.*, 3 (2013) 1819–34.
- [3] Izquierdo J. F., Montiel M., Palés I., Outon P. R., Galán M., Jutglar L., Villarrubia M., Izquierdo M., Hermo M. P., Ariza X., *Renew. and Sustain. Energy. Rev.*, 16 (2012) 6717–24.
- [4] De Ávila Montiel G., Realpe Jiménez A., Duran Ariza J. E., Acevedo Morantes M., Bonfante Álvarez H. Y., *Ingeniería Investigación y Tecnología*. Vol. XVII (2016) 331-341.
- [5] Talebian-Kiakalaieh A., Saidina Amin N. A., Hadi H., *Renew. And Sustain. Energy. Rev.*, 40 (2014) 28–59.
- [6] Liu L., Wang B., Du Y., Zhong Z., Borgna A., *Appl. Catal. B: Env.*, 175 (2015) 1-12.
- [7] Rao, P.M., Goldberg Oppenheimer, P., Kabaya, S., Vega, S., Landau, M.V., *J. Mol. Catal. A.: Chem.*, 275 (2007) 214-227.
- [8] García Delgado F.J., Viniegra M., Córdoba G. y Martín N., *Actas XV CICAT*. Montevideo, Uruguay (2016).
- [9] La fuente A. G., (2017) UNED. España.
http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Glafuente/Lafuente_Aranda_Gustavo_TFM.pdf (Consultada Enero 2018).
- [10] Primo Yúfera E., *Química orgánica básica y aplicada de la molécula a la industria*. Tomo I. Reverté, Barcelona (1996) 336.
- [11] Kim Y. T., Jung K. D., Park E. D., *Appl. Catal. B.*, 107(2011) 177–187.
- [12] Atia H., Armbruster U., Martin A. *J. Catal.*, 258 (2008) 71–82.
- [13] Kim Y. T., Jung K. D., Park E. D., *Microp. Mesop. Mater.*, 131 (2010) 28–36.
- [14] Konaka A., Tago T., Yoshikawa T., Nakamura A., Masuda T., *Appl. Catal. B.*, 146 (2014) 267–273.
- [15] Liu Y., Tüysüz H., Jia C. J., Schwickardi M., Rinaldi R., Lu A. H., Schmidt W., Schüth F., *Chem. Commun.*, 46 (2010) 1238–1240.

- [16] Bagheri S., Muhd Julkapli N., Yehye W. A., ***Renew. and Sustain. Energy Rev.***, 41 (2015)113–127.
- [17] Valentini A. V., Carreño N. L., Probst L. F. D., Leite E. R., Longo E., ***Microp. Mesop. Mater.***, 68 (2004) 151–157.
- [18] Kim S. M., Lee Y. J., Bae J. W., Potdar H. S., Jun K. W., ***Appl. Catal.: A.***, 348 (2008) 113–120.
- [19] Osman A. I., Abu-Dahrieh J. K., Rooney D. W., Halawy S. A., Mohamed M. A., Abdelkader A., ***Appl. Catal.:B.***, 127 (2012) 307–315.
- [20] Katryniok B., Paul S., Belliere-Baca V., Rey P., and Dumeignil F., ***Green Chemistry***, 12 (2010) 2079-2098.
- [21] Zhou Ch. H., Zhao H., Tong D. S., Wi L. M., Yu W. H., ***Catal. Rev. Sci. Eng.***, 55 (2013) 369-453.
- [22] De Oliveira A. S., Vasconcelos S. J. S., De Sousa J. R., De Sousa F. F., Filho J. M., Oliveira A. C., ***Chem. Eng. J.***, 168 (2011) 765.
- [23] Gu Y., Liu S., Li C., Cui Q., ***J. Catal.***, 301 (2013) 93.
- [24] Zhao H., Zhou C.H., Wu L.M., Lou J.Y., Li N., Yang H.M., Tong D.S., Yu W.H., ***Appl. Clay Sci.***, 74 (2013) 154.
- [25] Suprun W., Lutecki M., Gläser R., Papp H., ***J. Mol. Catal. A: Chem.***, 342-343 (2011) 91–100.
- [26] Miranda B. C., Chimentão R. J., Santos J. B. O., Gispert-Guirado F., Llorca J., Medina F., Bonillo F. L., Sueiras J. E., ***Appl. Catal.: B.***, 147 (2014) 464–480.
- [27] Huang Y., Zhou Z., Qi Y., Li X., Cheng Z. Yuan W., ***Chem. Eng. J.***, 172 (2011) 444–451.
- [28] Braga T. P., Pinheiro A. N., Leite E. R., dos Santos R. C. R., Valentini A., ***Cuihua Xuebao***, 36 (2015) 712–720.
- [29] Haber J., ***Stud. Inorg. Chem.*** (1994) 477–617.
- [30] El-Sharkawy E. A., Khder A. S., Ahmed A. I., ***Microp. Mesop. Mater.***, 102 (2007) 128–137.
- [31] Han Y., Lu C., Xu D., Zhang Y., Hu Y., Huang H., ***Appl. Catal.: A.***, 396 (2011) 8–13.
- [32] Lianglong, Qu W. Z., ***J. Catal.***, 215 (2003) 7–13.

- [33] Santos R. C. R., Braga D. M. V., Pinheiro A. N., Leite E. R., Friere V. N., Longhinotti E. y Valentini A., **Catal. Sci. & Technology**, 6 (2016) 4986-5002.
- [34] Neto Antonio S.B., Oliveira A.C., Filho J. M., Amadeo N., Dieuzeid M. L., De Sousa F. F., Oliveira A. C., **Adv. Pow. Tec.**, 28 (2017) 131–138.
- [35] Mahdavi V., Monajemi A., **Roy. Soc. Chim.**, 6 (2016) 114244–114255.
- [36] Li X., Liu W., Ma J., Wen Y., Wu Z., **Appl. Catal. B: Env.**, 179 (2015) 239–248.
- [37] Arroyave C. El papel del NOx en la corrosión atmosférica del acero. Tesis doctoral. Univ. Complutense. Madrid. (1995) 61-64.
- [38] López-Tejedor D., Benavente R. y Palomo J. M., **Catal. Sci & Technology**, 8 (2018) 1754-1776.
- [39] Davis B. H., **Catal. Today**, 84 (2003) 83–98.
- [40] Kang S. H., Ryu J. H., Kim J.H., Seo S. J., Yoo Y. D., Prasad P. S. S., Lim H. J., Byun C. D., **Korean J. Chem. Eng.**, 28 (2011) 2282–2286.
- [41] Huang D., Ke M., Bao X., Liu H., **Ind. Eng. Chem. Res.**, 55 (2016) 1192–1201.
- [42] Meshkani F., Rezaei M., **Korean J. Chem. Eng.**, 32 (2015) 1278–1288.
- [43] Wang L., Li D., Koike M., Koso S., Nakagawa Y., Xu Y., Tomishige K., **Appl. Catal. A: Gen.**, 392 (2011) 248–255.
- [44] Abelló S., Bolshak E., Montané D., **Appl. Catal. A: Gen.**, 450 (2013) 261–274.
- [45] Iriondo, A., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Arias, P.L., Guemez, M.B., Navarro, R.M., Sanchez-Sanchez, M.C., Fierro J.L.G., **Catal. Commun.**, 10(8) (2009) 1275–1278.
- [46] Nichele, V.; Signoreto, M.; Menegazzo, F.; Gallo, A.; Santo, V.D.; Cruciani, G.; Cerrato, G., **Appl. Catal. B: Environ.**, 111 (2012) 225–232.
- [47] Iriondo, A.; Barrio, V. L.; Cambra, J. F.; Arias, P. L.; Guemez, M. B.; Navarro, R. M.; Sanchez-Sanchez, M. C.; Fierro, J. L. G., **Top. Catal.**, 49 (1–2) (2008) 46–58.
- [48] Hong E., Bang S., Cho H. C., Jung K. D., Shina C. H., **Applied Catalysis A. General**, 542 (2017) 146–153.

- [49] Jiang T., Poyraz A. S., Iyer A., Zhang Y., Luo Z., Zhong W., Miao R., El Sawy A. M., Guild C. J., Sun Y., Kriz D. A., Suib S. L., **J. of Physical Chemistry C.**, 119 (2015) 10454-10468.
- [50] Feyzi M., Mirzaei A. A., **J. of Natural Gas Chemistry.**, 19 (2010) 422-430.
- [51] Jin Y. M., Datye A. K., **J. Catal.**, 196 (2000) 8-12.
- [52] Tian D., Liu Z., Li D., Shi H., Pan W., Cheng Y., **Fuel.**, 104 (2013) 224-229.
- [53] Martínez-Rico M., Aguilar-Pliego J., Pérez-Pariente J., Márquez C., Viniegra M., Martín N., **RMIQ**, 17 (2) (2018) 523-532.
- [54] Martinuzzi I, Azizi Y, Devaux J. F, Tretjak S, Zahraa O, Leclerc J. P., **Chem Eng Sci.**, 116 (2014) 118-127.
- [55] Nimlos M. R, Blanksby S. J. Qian X, Himmel M. E, Johnson D. K., **J Phys Chem A.**, 110 (2006) 6145-6156.
- [56] Aguilar Lopez J. Leonor Análisis por cromatografía de gases de los productos obtenidos en la transformación de glicerol. Proyecto de Servicio Social. UAM-I (2018).