



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y
MECÁNICA**

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO
DE INGENIERO EN PETROQUÍMICA**

**TEMA: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE
Ni/Cu DERIVADOS DE PEROVSKITAS**

AUTOR: YAULI SANTOS, DIEGO LEONEL

DIRECTOR: *PhD*: TUZA ALVARADO, PABLO VINICIO

LATACUNGA

2019



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Ni/Cu DERIVADOS DE PEROVSKITAS”** fue realizado por el señor **Yauli Santos, Diego Leonel** el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto, cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 29 de enero del 2019.

Tuza Alvarado, Pablo Vinicio, PhD.

C.C.: 1104063241

DIRECTOR



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **Yauli Santos, Diego Leonel** declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Ni/Cu DERIVADOS DE PEROVSKITAS”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz.

Latacunga, 19 de enero del 2019.



Yauli Santos, Diego Leonel

C.C.: 1804419891



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN

Yo, **Yauli Santos, Diego Leonel** autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Ni/Cu DERIVADOS DE PEROVSKITAS”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 29 de enero del 2019.

Yauli Santos, Diego Leonel

C.C.: 1804419891

DEDICATORIA

A Dios, a mis padres y a mis hermanos.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por brindarme salud y fuerza, a mis padres por su comprensión y apoyo incondicional a lo largo de mi formación académica, y a mis hermanos, por tantos momentos compartidos durante toda mi vida.

Un agradecimiento especial para el PhD. Pablo Tuza, por su ayuda, conocimientos y tiempo brindado en el desarrollo del presente trabajo.

También, agradezco la Ing. Mayra Freire, Jefe del Laboratorio de Control de Calidad de NOVACERO S.A., por quien fue posible la realización de los análisis de XRF.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CARÁTULA

CERTIFICACIÓN i

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD ii

AUTORIZACIÓN iii

DEDICATORIA iiv

AGRADECIMIENTO v

ÍNDICE DE CONTENIDOS vi

ÍNDICE DE TABLAS xi

ÍNDICE DE FIGURAS xii

RESUMEN..... xiv

ABSTRACT xv

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1.1 Estructura de la Tesis 1

1.2 Introducción..... 2

1.3 Descripción del problema 6

1.4 Propuesta 8

1.5 Objetivos 10

1.5.1 Objetivo General.....	10
1.5.2 Objetivos Específicos.....	10

CAPÍTULO II

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA Y ESTADO DEL ARTE

2.1 Catálisis	12
2.1.1 Tipos de catálisis	12
2.2 Catalizadores	13
2.3 Propiedades de los catalizadores	14
2.3.1 Propiedades fisicoquímicas	15
2.3.2 Propiedades mecánicas	15
2.4 Componentes de los catalizadores.....	16
2.5 Métodos de síntesis.....	17
2.5.1 Catalizadores másicos.....	17
2.5.2 Catalizadores soportados.....	18
2.6 Métodos especializados.....	18
2.6.1 Método sol-gel.....	19
2.6.2 Método Pechini.....	19
2.6.3 Método de auto combustión	20
2.6.4 Método Hidrotermal	20

2.6.5 Combustión con urea, MCU.....	21
2.7 Técnicas para caracterización de catalizadores	22
2.7.1 Espectroscopia de Difracción de Rayos X, XRD	22
2.7.2 Fluorescencia de Rayos X, XRF.....	23
2.7.3 Reducción a Temperatura Programada, TPR.....	24
2.8 Perovskita	25

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1 Introducción.....	29
3.2 Método de síntesis y técnicas de caracterización	29
3.2.1 Método de síntesis	29
3.2.2 Técnicas de caracterización.....	31
3.3 Síntesis de las perovskitas	32
3.3.1 Reactivos, Materiales y Equipos	32
a) Reactivos.....	32
b) Materiales y Equipos	33
3.3.2 Síntesis de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$	33
a) Preparación de la solución A.....	34
b) Preparación de la solución B.....	36

c) Mezcla de las soluciones A y B.....	37
d) Calcinación	38
d1) Calcinación en la Mufla.....	38
d2) Calcinación en la Planta Piloto	39
3.3.3 Síntesis de las perovskitas $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$	41
3.4 Métodos de reducción	43
3.5 Reducción de las perovskitas	43
3.5.1 Reducción de las perovskitas en la Planta Piloto	44
a) Reducción de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$	45
b) Reducción de las perovskitas $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$	47

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Caracterización de las perovskitas.....	48
4.1.1 Florescencia de Rayos X.....	48
4.1.2 Difracción de Rayos X.....	50
4.2 Caracterización de las perovskitas reducidas	54
4.2.2 Reducción a Temperatura Programada	54
a) Reducción por TPR de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$	54
b) Reducción a Temperatura Programada del $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$	56

4.2.1 Difracción de Rayos X.....	57
----------------------------------	----

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones	61
------------------------	----

6.2 Recomendaciones	62
---------------------------	----

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63
--	-----------

ANEXOS.....	73
--------------------	-----------

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Reactivos empleados	32
Tabla 2 Materiales y equipos empleados	33
Tabla 3 Cantidad de reactivos empleados para la síntesis de 10 g de $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$	34
Tabla 4 Cantidad de reactivos empleados para la síntesis de 10 g de $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$	42
Tabla 5 Cantidad de reactivos empleados para la síntesis de 10 g de $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$	42
Tabla 6 Distribución de las masas de las perovskitas.....	47
Tabla 7 Composición química porcentual en base a las especies metálicas de las perovskitas....	49
Tabla 8 Comparación entre los picos de XDR más representativos de las perovskitas	53
Tabla 9 Presencia de Ni^0 y Cu^0 en las distintas perovskitas reducidas (+notable, *leve, /nula)...	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distintos mecanismos de reacción al introducir un catalizador.	14
Figura 2. Estructura de un catalizador.	17
Figura 3. Difractograma de rayos X de una hidrotalcita.	22
Figura 4. Espectrograma de los picos característicos de Ni de un catalizador de hidro-desulfuración gastado empleando Fluorescencia de Rayos X.	23
Figura 5. Perfiles de TPR de catalizadores soportados sobre titania: (a) SiO ₂ y (b) 0,5% Fe. ...	24
Figura 6. Modelos ideales de óxidos de perovskita con estructura ABO ₃ y A ₂ BO ₄	25
Figura 7. Representación esquemática de la estructura de La _{2-x} Sr _x NiO _{6-d}	27
Figura 8. (a) Formación del polvo blanco a base de cationes metálicos de titanio. (b) Solución A transparente resultante del tratamiento del isopropóxido de titanio.	35
Figura 9. (a) Efecto de la presencia de los cationes de níquel en la solución B. (b) Resina precursora al final de la evaporación.	37
Figura 10. Resina: (a) Antes de la calcinación en la mufla. (b) Transformada en sólido poroso frágil.	39
Figura 11. Reactor FRN-301: (a) Vista frontal. (b) Configuración para la calcinación.	40
Figura 12. Esquema general del proceso de síntesis de las perovskitas.	41
Figura 13. Configuración del reactor FRN-301 para la reducción de las perovskitas.	44
Figura 14. Control del proceso de reducción de las perovskitas para la obtención de especies catalíticas empleando la Planta Piloto Multipropósito, marca Xytel.	46
Figura 15. Difractogramas correspondientes a las perovskitas: (a) La ₂ NiTiO ₆ , (b) La ₂ NiTi _{0,9} Cu _{0,1} O ₆ y (c) La ₂ Ni _{0,9} Cu _{0,1} TiO ₆	52

Figura 16. Resultados de TPR: **(a)** P_{1-r} (La₂NiTiO₆ reducida), **(b)** P_{2-r} (La₂NiTi_{0,9}Cu_{0,1}O₆ reducida), y **(c)** P_{3-r} (La₂Ni_{0,9}Cu_{0,1}TiO₆ reducida)..... 55

Figura 17. Difractogramas correspondientes a las especies catalíticas: **(a)** P_{1-r} (La₂NiTiO₆ reducida), **(b)** P_{2-r} (La₂NiTi_{0,9}Cu_{0,1}O₆ reducida), y **(c)** P_{3-r} (La₂Ni_{0,9}Cu_{0,1}TiO₆ reducida)..... 58

RESUMEN

En el presente trabajo fueron sintetizadas perovskitas tipo $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$, preparadas por el método Pechini para obtener precursores de catalizadores de $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$, para el caso de los materiales que contienen cobre, y de Ni^0 metálico, para el caso de la perovskita sin cobre. El ensayo de XRF indicó que la composición química de los materiales sintetizados fue similar a la composición química teórica. Por XRD las perovskitas $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y el $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ mostraron picos en posiciones 2θ similares a las posiciones de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, así como también mostraron pequeños picos que indican la segregación de fases cristalinas diferentes a las fases de perovskita. Además, después de la reducción, fue observada la formación de Ni^0 suportado en La_2TiO_5 y en $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ sin reducir, para el caso del $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, así como también fue observada la formación del $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$ suportado en $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ sin reducir para el caso del $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$, así como también fue observada la formación de $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$ suportado en $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ sin reducir para el caso del $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$. El análisis TPR permitió evidenciar picos que corresponden a etapas de reducción del níquel de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ en $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $990\text{ }^\circ\text{C}$, y a las reducciones del níquel y cobre en $250\text{ }^\circ\text{C}$, $350\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $880\text{ }^\circ\text{C}$ para la perovskita $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ reducida y en $350\text{ }^\circ\text{C}$ y $870\text{ }^\circ\text{C}$ para la perovskita $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ reducida.

PALABRAS CLAVE:

- **PEROVSKITA**
- **MÉTODO PECHINI**
- **CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

ABSTRACT

In the present work, perovskites type $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ and $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ were prepared by the Pechini method to obtain precursors of $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$ catalysts, in the case of copper-containing materials, and Ni^0 metallic, for the case of perovskite without copper. X-ray Fluorescence indicated that the chemical composition of the synthesized materials was similar to the theoretical chemical composition. By X-ray diffraction the perovskites $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ and $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ showed peaks at positions 2θ similar to the positions of the perovskite $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, as well as showed small peaks indicating the segregation of crystalline phases other than perovskite phases. Moreover, after reduction, it was observed the formation of Ni^0 supported on La_2TiO_5 and $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ without reduction, for the case of the $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, as well as the formation of the $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$ alloy supported on $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ without reduction for the case of the $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$, as well as the formation of $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$ supported on $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ without reduction for the case of the $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$. The Temperature Programmed Reduction showed peaks that correspond to the nickel reduction stages of the $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ perovskite at 400 °C and 990 °C, and to the nickel and copper reductions at 250 °C, 350 °C, 400 °C and 880 °C for reduced perovskite $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ and at 350 °C and 870 °C for reduced perovskite $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$.

KEYWORDS

- **PEROVSKITE**
- **PECHINI METHOD**
- **CATALYSTS CHARACTERIZATION**

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1.1 Estructura de la Tesis

La presente tesis es compuesta por 5 capítulos, las referencias bibliográficas y 5 apéndices. Los apéndices se encuentran después de las referencias bibliográficas y tiene por objeto mostrar los cálculos y respaldar los resultados proporcionados de los equipos empleados para cada una de las técnicas de caracterización empleadas, las cuales fueron desarrolladas en Laboratorios.

El Capítulo 1 se enfoca en la introducción, descripción del problema y la propuesta al mismo, así como los objetivos que se establecieron con el desarrollo de este trabajo.

El Capítulo 2 abarca la fundamentación teórica y estado del arte relacionada con la catálisis, catalizadores, métodos de síntesis y técnicas de caracterización enfocadas a aportar información de las estructuras tipo perovskita.

El Capítulo 3 relacionado con la metodología empleada, recopila la información descrita para la síntesis y reducción de las perovskitas.

El Capítulo 4 presenta los resultados y discusión que surge mediante un análisis de la información proporcionada por cada una de las técnicas empleadas para la caracterización de las perovskitas antes y después de su reducción.

El Capítulo 5 serán reportadas las conclusiones y sugerencias para trabajos futuros que puedan aportar contribuir a la información recopilada o en los que se puedan emplear las especies catalíticas obtenidas.

1.2 Introducción

Jacob Berzelius fue primero en reconocer el origen de la catálisis en 1835, a pesar de que algunas reacciones catalíticas como la producción de alcohol por fermentación o la fabricación de vinagre por la oxidación de etanol se practicaba ya desde hace siglos. La producción de jabón por hidrólisis de grasas y éter dietílico por deshidratación de etanol pertenecen a las reacciones catalíticas que se realizaron en los siglos XVI y XVII (Burtron, 1997).

Alexander Mitscherlich participó al mismo tiempo en el estudio de reacciones catalíticas aceleradas por sólidos e introdujo el término catálisis de contacto para referirse a la catálisis heterogénea, misma que prevaleció por más de 100 años. Wilhelm Ostwald, en 1895, definió a la catálisis como la aceleración de las reacciones químicas por la presencia de sustancias extrañas que no son consumidas (Deutschmann, Knözinger, Kochloefl, & Turek, 2009).

Entre 1830 y 1900 se descubrieron otros procesos relacionados con el fenómeno de la catálisis, como la combustión sin llama de CO en un cable de platino caliente y la oxidación de SO₂ a SO₃ y de NH₃ a NO, ambos sobre catalizadores de Pt (Boudart, 1997).

En 1912, Paul Sabatier recibió el premio Nobel por su trabajo dedicado principalmente a la hidrogenación de etileno y CO sobre catalizadores de Ni y Co, pero sería hasta 1908 que Fritz Haber daría el primer gran avance en la catálisis industrial con la síntesis de amoníaco a partir de sus elementos (H₂ y N₂) usando osmio como catalizador (Aftalion, 1991). Carl Bosch diseñó reactores para la síntesis de amoníaco operados a alta presión y temperatura.

La síntesis de amoníaco se comercializó por Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF por sus siglas en alemán) en el año 1913 bajo la denominación de proceso Haber – Bosch (Heinemann,

1997). BASF desarrolló y produjo catalizadores de hierro para la producción de amoníaco, catalizadores con los cuales Fredrich Bergius, en 1938, convirtiera el carbón en combustible líquido mediante hidrogenación a alta presión (Burtron, 1997).

Otros aspectos destacados de la catálisis industrial fueron la síntesis de metanol a partir de CO y H₂ sobre ZnO - Cr₂O₃ y el aprovechamiento de las fracciones de petróleo más pesadas a gasolina usando arcillas activadas por un ácido (Deutschmann, Knözinger, Kochloefl, & Turek, 2009). Por primera vez en 1932, la adición de isobutano a olefinas C₃ - C₄ en presencia de AlCl₃ permitió la obtención de hidrocarburos C₇ - C₈ ramificados, componentes de la gasolina de aviación de alta calidad, cuya invención condujo a un proceso comercial desarrollado por la compañía estadounidense Universal Oil Products (UOP) (Aftalion, 1991).

Franz Fischer y Hans Tropsch establecieron la síntesis de hidrocarburos y compuestos oxigenados a partir de CO y H₂ sobre un catalizador de hierro alcalinizado. En 1938 aparecen en Alemania las primeras plantas para la producción de hidrocarburos adecuados como combustible para motores (Deutschmann, Knözinger, Kochloefl, & Turek, 2009).

Uno de los aspectos más destacados de la catálisis industrial alemana antes de la Segunda Guerra Mundial fue la síntesis de aldehídos alifáticos por Otto Roelen mediante la adición de CO y H₂ a las olefinas en la presencia de Co. Esta reacción catalítica homogénea fue comercializada en 1942 por Ruhr-Chemie y se conoce como el nombre de Síntesis Oxo (Burtron, 1997).

A partir de la Segunda Guerra Mundial, hasta 1970, se realizaron numerosas reacciones catalíticas a escala industrial, entre las que destacan: la oxidación de aromáticos en presencia de V₂O₅ para obtener naftaleno, anhídrido ftálico y o-xileno; el hidrocraqueo de naftas en presencia

de Ni-aluminosilicatos para la producción de combustibles a partir de las fracciones de alto punto de ebullición del crudo; el proceso Ziegler Natta para producir polietileno a partir de etileno en presencia de $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Aftalion, 1991). Otros procesos importantes como el reformado de vapor, la amoxidación, el craqueo catalítico fluidizado, el reformado, la síntesis de metanol a baja presión y el mecanismo de isomerización también se desarrollaron durante el mismo período (Heinemann, 1997).

Deutschmann et al. (2009) recopilan los procesos catalíticos que representan el estado actual de la industria química, petroquímica, bioquímica, y protección ambiental, como son: el control de emisiones de vehículos para remover NO_x , CO, CH_x por medio de estructuras catalíticas tipo Pt-Rh-CeO₂-Al₂O₃; síntesis de MTBE por medio de resinas de intercambio iónico; síntesis de hidrocarburos comercializado por Shell; la síntesis de polietileno y polipropileno comercializado por Unipol; deshidrogenación de alcanos C₃ y C₄ para obtener olefinas por medio de catalizadores Pt(Sn)-Zn; destrucción catalítica de gases N₂O para remover óxidos nitrosos por medio de zeolitas y la producción de propileno desde propeno con catalizadores tipo silicato de titanio.

En el área de los catalizadores existe un creciente interés en estructuras en cuyo interior incorporan nanopartículas, debido a que constituyen un nuevo tipo de material con propiedades distintas de las de átomos y moléculas precursoras. Una razón importante es la evolución de sus propiedades que son dependientes del tamaño y estructura del catalizador sintetizado (Santos, Souza, Ruiz, & Melo, 2012) .

La Perovskita (CaTiO_3), mineral en cuya estructura puede albergar especies de tierras raras (Ce, La, Y, Ta), ha atraído el interés de muchos científicos e investigadores debido a que son sólidos

catalíticamente activos importantes para aplicaciones en el campo de la electrónica, óptica y en la catálisis misma (De León, Puente, García, & López, 2012).

De forma general, las estructuras tipo perovskita pueden representarse con la fórmula ABO_3 . En la estructura cristal de la perovskita, el catión A está rodeado por doce aniones de oxígeno equidistantes y el catión B está rodeado por seis aniones de oxígeno (Zhu, Li, & Zhong, 2014).

En las últimas décadas varios métodos han sido estudiados para la preparación de perovskitas, los cuales arrojan un tamaño de partícula muy pequeño y alta porosidad. El método de reacción en estado sólido ha sido uno de los mecanismos más utilizados, sin embargo, la química suave ofrece rutas de preparación tales como sol-gel, que han demostrado ser una forma alternativa y conveniente para obtener los materiales inorgánicos (Chara & Benavides, 2016).

Los métodos de química suave también proporcionan un mejor control de la estequiometría y reducen la temperatura de síntesis de los materiales, siendo posible obtener catalizadores con alta dispersión del metal en la superficie del soporte (Sierra, Batiot, Barrault, & Mondragón, 2008).

El método Pechini (USA Patent No. 3'330.697, 1967) basado en el mecanismo sol-gel se ha empleado para la preparación exitosa de varios tipos de materiales de perovskita. Este método emplea complejos de cationes en un medio orgánico acuoso y hace uso de precursores de bajo costo que resulta en una distribución homogénea de iones en el nivel molecular.

Se basa en el hecho de que ciertos ácidos orgánicos α -hidroxicarboxílicos pueden formar quelatos estables con varios cationes. Después de la adición de un alcohol polihidroxílico a esta mezcla, se calienta y el quelato se transforma en un polímero con una distribución homogénea de

caciones metálicos, la cual inhibe su segregación y precipitación dentro del sistema. La parte orgánica se elimina posteriormente a temperaturas bajas, formando nanopartículas homogéneas de óxidos reactivos (Briceño, Bolaños & Rodríguez, 2009; De León, Puente, García, & López, 2012).

1.3 Descripción del problema

Los continuos avances tecnológicos para llevar a cabo la producción de nuevos productos en búsqueda de satisfacer la demanda de los consumidores por medio de mecanismos más eficaces y rápidos, han hecho posible el desarrollo de catalizadores que en la actualidad participan en más del 80% de los procesos industriales en el área de la química, petroquímica, bioquímica y en la protección ambiental; de esta cifra cerca del 90% de todos los procesos industriales emplean estructuras catalíticas sólidas heterogéneas, debido a que no presentan problemas al momento de efectuar su separación de los reactivos o productos en la etapa de post reacción (Yue, 2015).

La necesidad de estructuras catalíticas con mejores propiedades, resultado de una modificación en su composición, forma y tamaño, posibilitan direccionar un mecanismo químico con la finalidad de centrar el proceso a la obtención de un producto principal, reduciendo la generación de sustancias secundarias que en condiciones normales también pueden formarse en un proceso químico. Esta variedad de posibilidades parecen confirmar que desarrollar un catalizador es un "arte negro", término acuñado desde las etapas tempranas de la catálisis (Perego & Villa, 1997).

Diversos estudios han surgido para tratar este problema y han permitido el desarrollo paulatino de una variedad de catalizadores, mismos que están constituidos por una determinada especie química o por una mezcla de especies químicas, en fase homogénea o heterogénea, de

naturaleza, sólida, líquida o gaseosa, según sea el campo de aplicación en el cual se los vaya a evaluar (Schwarz & Contescu, 1995).

En vista de que cada día disminuyen las fuentes naturales de materias primas, en especial de los recursos fósiles que han permitido nuestro actual estilo de vida, existe un interés creciente hacia la investigación y desarrollo de nuevas especies catalíticas (Khani, Shariatinia, & Bahadoran, 2016).

Las estructuras catalíticas tipo perovskita, sintetizadas por medio de la técnica Pechini, se presentan como una alternativa para modificar y permitir el desarrollo de mecanismos químicos, debido a que presentan una configuración que permite la introducción de estructuras metálicas a escala nanométrica alojadas al interior de la estructura del catalizador, permitiendo disponer una gran área de contacto e interacción entre la especie activa y las materias primas (Loveng, Grande, & Einarsrud, 2015).

También se debe señalar la aplicabilidad de estas estructuras catalíticas en los procesos de recubrimientos de dispositivos y aparatos electrónicos, área de gran interés si consideramos el fenómeno tecnológico del cual somos partícipes (Athayde, 2015). A su vez, la tendencia por la búsqueda de energías renovables y sustentables permiten que este tipo de materiales capten la atención de los investigadores en el desarrollo de nuevos procesos con convicción industrial, por lo que la síntesis de estos materiales posee un amplio campo de aplicabilidad (Labhasetwar, Saravanan, Megarajan, & Manwar, 2015).

Catalizadores basados en metales nobles (Pt, Pd y Rh) son utilizados ampliamente para la catálisis de contaminantes atmosféricos y electrocatálisis de reducción de oxígeno en celdas de

combustibles. Sin embargo, materiales libres de metales nobles que tienen alta actividad, selectividad y estabilidad son esenciales para cumplir con el medio ambiente y las necesidades de energía mundial.

La búsqueda de catalizadores cuyos precursores sean abundantes en la corteza terrestre y económicos han permitido el desarrollo de las perovskitas para catalizar reacciones relevantes como la oxidación de hidrocarburos tóxicos y CO, reducción de NO_x para el tratamiento de gases de escape de automóviles y aplicaciones ambientales de aire limpio, producción de hidrógeno por reformado de hidrocarburos pesados y electrocatálisis de oxígeno para habilitar electroquímicamente la generación eficiente y uso sostenible de los combustibles (Hwang, Rao, & Katayama, 2017).

No se ha reportado en la literatura la síntesis de las perovskitas La₂NiCu_{0,1}Ti_{0,9}O₆ y del La₂Ni_{0,9}Cu_{0,1}TiO₆, así como también no se han reportado en la literatura la obtención de catalizadores de Ni-Cu a partir de los mencionados compuestos, lo cual constituye una gran oportunidad para el avance en el campo de estudio de estos materiales.

1.4 Propuesta

Ha sido reportado en la literatura que la demanda mundial de catalizadores crecerá a un ritmo del 4,8 por ciento anual hasta 2018, permitiendo a las industrias dedicadas al negocio de los catalizadores alcanzar una cifra de USD 20,6 mil millones y cuyo crecimiento corresponde principalmente al uso de especies catalíticas por parte de la industria química y la industria de polímeros, especialmente en las economías de los países del primer mundo (Freedonia, 2014).

Sin embargo, los avances más rápidos se producirán en los países en vías de desarrollo, donde los crecientes niveles de ingresos, el incremento en la tasa de adquisición de vehículos y la rápida industrialización alentarán la expansión de la capacidad de los mercados que consumen catalizadores (Labhasetwar, Saravanan, Megarajan, & Manwar, 2015).

En Ecuador, a los catalizadores se los ha incluido en el área de la química fina, que a la vez pertenecen a las industrias intermedias y que en conjunto con las industrias finales representan el 5% del Producto Interno Bruto (PIB), pero abarcan el 56% de las importaciones, lo cual evidencia un gran gasto y salida de divisa de nuestra economía (Bain & Company, 2014).

Debido al fenómeno actual del biodiesel como uno de los procesos industriales que proporcionan glicerol como subproducto, del cual Ecuador no se encuentra al margen, y a que la producción global de este subproducto tiende a incrementarse y que ocasiona una fluctuación en los precios (Kernar, 2007), es necesario que se proporcionen nuevos usos para el glicerol. El uso de catalizadores de Ni-Cu han permitido obtener precursores petroquímicos de mayor valor agregado (Tuza, Manfro, Ribeiro, & Souza, 2013).

En nuestro país se desarrolla la explotación de gas natural en el campo Amistad, Bloque 6, ubicado en el Golfo de Guayaquil, recurso energético que dado sus características se lo destina en un 90% a la generación de electricidad y el 10% restante se lo destina al tratamiento térmico de productos cerámicos (4to Congreso & Expo GAS, 2017).

Esta fuente de energía podría ser aprovechada también en la producción de gas de síntesis obtenido a partir de catalizadores, como ha sido reportado en la literatura (Santos, Souza, Ruiz & Melo, 2012; García, Goldwasser & López, 2011), el cual permite sintetizar hidrocarburos de

cadena corta e hidrógeno. Cabe resaltar que el hidrógeno puede ser utilizado como fuente de energía de celdas combustibles para vehículos, y que en esta aplicación, no ocurre la generación de gases de efecto invernadero (Gutiérrez, 2005).

En ese sentido se propone llevar a cabo la síntesis de perovskitas, y obtener catalizadores a partir de dichas estructuras cristalinas para aplicarlos en procesos encaminados a la producción de especies químicas de valor agregado.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Sintetizar catalizadores de Ni/Cu derivados de perovskitas.

1.5.2 Objetivos Específicos

- Utilizar el método Pechini para sintetizar las perovskitas $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$.
- Analizar la composición química de las perovskitas por medio de la técnica de Fluorescencia de Rayos X
- Determinar la formación de $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ a través del análisis de Difracción de Rayos X
- Caracterizar el $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ a través de la Reducción a Temperatura Programada.
- Obtener los catalizadores de Ni-Cu a partir de la reducción del $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$.

- Determinar la formación de catalizadores de Ni-Cu a partir del $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$, utilizando la técnica de Difracción de Rayos X.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA Y ESTADO DEL ARTE

2.1 Catálisis

Deutschmann et al. (2009) la definen como un fenómeno por el cual, en condiciones adecuadas de presión y temperatura, las reacciones químicas se aceleran mediante la incorporación de sustancias externas en pequeñas cantidades, también conocidas como catalizadores. El término “catálisis” se emplea para describir los procesos en los cuales la velocidad de reacción se ve influenciada por una sustancia que permanece sin alterarse químicamente. La catálisis engloba la existencia, el estudio, el desarrollo y la aplicación de los catalizadores en procesos catalíticos (Fogler, 2008).

Una reacción catalítica es un proceso cíclico, en donde el reactivo o los reactivos forman un complejo con el catalizador para transformarse en el producto o los productos. Por lo tanto, la catálisis es de gran importancia y de enorme significancia económica debido a que en la actualidad más del 80% de los procesos industriales en el área de la química, petroquímica, bioquímica, polímeros y en protección ambiental emplean catalizadores (Deutschmann, Knözinger, Kochloefl, & Turek, 2009).

2.1.1 Tipos de catálisis

- **Catálisis Homogénea:** Los reactivos y el catalizador se encuentran dispersos en una sola fase, generalmente líquida o gaseosa, siendo la catálisis ácida y la básica los tipos más importantes de catálisis homogénea en disolución líquida (Chang & College, 2002).

Ejemplos típicos de catalizadores homogéneos son las sales metálicas de ácidos orgánicos, complejos organometálicos y carbonilos de Co, Fe y Rh (Paredes, Saavedra, Linares, & Garrido, 2001).

- **Catálisis Heterogénea:** El catalizador existe en una fase diferente a la de las moléculas reactivas, por lo general como un sólido en contacto con reactivos gaseosos o líquidos (Brown, 2014). Entre los sólidos inorgánicos empleados como catalizadores heterogéneos destacan ciertos metales, óxidos, sulfuros y sales metálicas. También se emplean materiales orgánicos como hidroperóxidos e intercambiadores de iones (Chang & College, 2002).
- **Bio-Catálisis:** Son reacciones bioquímicas catalizadas por enzimas o microorganismos, en donde los catalizadores pueden ser inmovilizados en portadores como cristales porosos, SiO₂ y polímeros orgánicos (Deutschmann, Knözinger, Kochloefl, & Turek, 2009).

2.2 Catalizadores

Son sustancias que modifican únicamente la velocidad de una reacción sin afectar su equilibrio termodinámico, promoviendo una ruta molecular o mecanismo alternativo como se observa en la Figura 1, y que al término de un proceso permanecen sin cambio (Fogler, 2008) o pueden reaccionar para formar un intermediario, pero poseen la capacidad de regenerarse en una etapa subsecuente de la reacción (Chang & College, 2002).

El catalizador acelera la reacción mediante una serie de etapas con cinéticas más favorables en comparación de las que existen en su ausencia, es decir, aumenta la velocidad disminuyendo la energía de activación de una reacción, afectando tanto al rendimiento de los productos como a la selectividad de las reacciones químicas (Fogler, 2008).

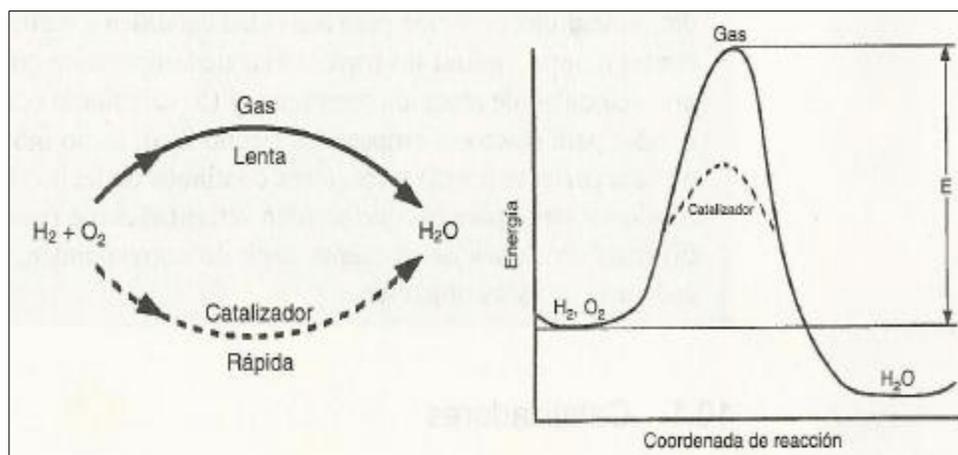


Figura 1. Distintos mecanismos de reacción al introducir un catalizador.

Fuente: (Fogler, 2008).

Smith (1991), resume las siguientes características generales de los catalizadores:

- Aceleran la reacción mediante la modificación de la energía de activación, dotando mecanismos alternos para la obtención de productos.
- Los centros de catálisis activos durante el ciclo de la reacción se combinan cuando al menos con un reactante, quedando libres al aparecer el producto.
- Grandes cantidades de productos requieren cantidades de centros catalíticos comparativamente pequeños.
- La catálisis no afecta la conversión en el equilibrio.
- La selectividad es afectada por el catalizador.

2.3 Propiedades de los catalizadores

Al momento de seleccionar y diseñar catalizadores se debe considerar un conjunto de propiedades fundamentales, mismas que afectan el desempeño del proceso.

Ocsachoque (2012) divide a estas propiedades en dos grupos relacionados con el área de conocimiento de la fisicoquímica y de la mecánica.

2.3.1 Propiedades fisicoquímicas

- **Actividad:** Término empleado para describir si un catalizador transforma un reactivo en un producto, por ejemplo, en la reacción de reformado del metano con vapor de agua, el Ni^0 es activo para la ruptura del enlace C-H, que permite obtener átomos de Hidrógeno y de Carbono, los cuales, por separado, y por combinación con otras especies del medio de reacción se obtienen H_2 y CO (Touahra, y otros, 2016).
- **Selectividad:** Término empleado para indicar que un catalizador permite obtener un producto entre varios productos que pueden ser obtenidos desde un punto de vista termodinámico, a partir de un mismo reactivo.
- **Área interfacial:** Debe ser grande para lograr una velocidad de reacción significativa. Se ve favorecida en catalizadores con estructura interna porosa.
- **Estabilidad:** Referida al mantenimiento de la actividad de los catalizadores durante el período en el cual se desarrolla una reacción.
- **Regeneración:** Recuperación de los componentes principales que conforman una estructura catalítica.

2.3.2 Propiedades mecánicas

- **Resistencia a la abrasión:** Relacionada con la mitigación del desgaste del catalizador por efectos de fricción.

- **Resistencia mecánica:** Asociada a la capacidad del catalizador para soportar fuerzas aplicadas sin que ocurra desintegración.
- **Morfología:** Referida a la forma que posee el catalizador, por ejemplo, si las partículas de catalizador presentan forma alargada o esférica.

2.4 Componentes de los catalizadores

Según Cuevas (2009), excluyendo a los catalizadores monolíticos, que por sí solos son suficientemente activos, las estructuras catalíticas presentan diminutas partículas sobre una sustancia menos reactiva denominada soporte. Los componentes principales mostrados en la Figura 2, son:

- **Promotores:** Son pequeñas cantidades de ingredientes que agregados a los catalizadores son capaces de modificar las propiedades del soporte o de la fase activa.
- **Fase activa:** Con frecuencia el material activo es un metal puro o una aleación metálica, sobre la cual recae la función de catalizar una determinada reacción.
- **Soporte:** Es la sustancia menos reactiva que hace las veces de almacén necesario para dispersar la fase activa. El soporte provee de área superficial al sistema promotor-fase activa-soporte.
- **Inhibidores:** Son aditivos que reducen la actividad del catalizador bloqueando los centros activos; modifican la selectividad del catalizador.

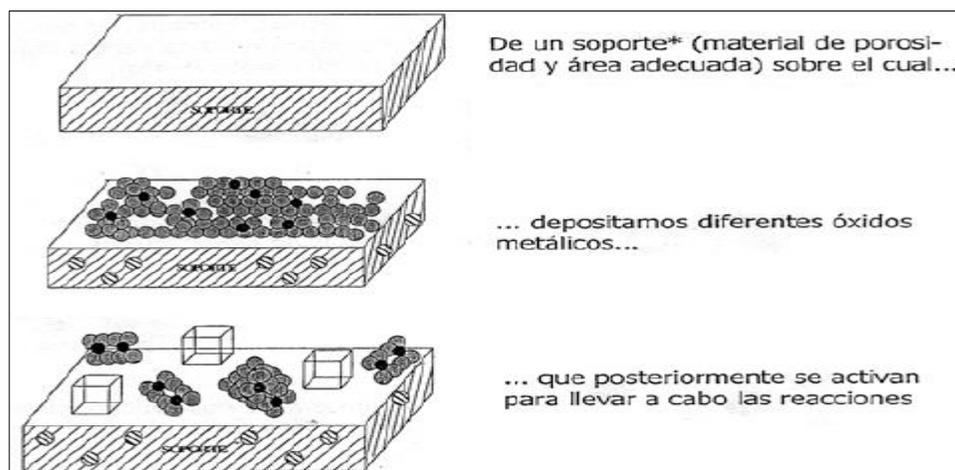


Figura 2. Estructura de un catalizador.

Fuente: (Cuevas, 2009).

2.5 Métodos de síntesis

La elección del método de síntesis influye en la morfología de las partículas que pueden ser utilizadas como precursores de catalizadores. Por otro lado, se debe distinguir entre preparación de catalizadores formados sólo por el agente catalítico (catalizadores másicos) y los depositados sobre un soporte (catalizadores soportados) (Deutschmann, Knözinger, Kochloefl, & Turek, 2009).

A continuación, Nadia (2016) describe los principales métodos mecánicos y químicos para la síntesis de catalizadores:

2.5.1 Catalizadores másicos

- **Precipitación:** Consiste en añadir un agente precipitante a disoluciones acuosas de los componentes deseados para obtener un precipitado poroso; el precipitado se lava, se seca y se activa.

- **Gelificación:** Permite formar un precipitado coloidal que se gelifique, siendo un caso especial de la precipitación ordinaria y siguiéndose similares procedimientos.
- **Mezcla húmeda:** Se desarrolla mediante la mezcla de los componentes, molidos al tamaño deseado, con agua. En etapas posteriores deben ser secados y calcinados.

2.5.2 Catalizadores soportados

- **Impregnación:** Se debe sumergir el soporte en una disolución de agente catalítico que se deposita sobre la superficie del soporte, seguido de secado y activación.
- **Precipitación:** Consiste en sumergir al soporte en una disolución de agente catalítico, empleando un agente químico que lo precipite sobre la superficie del soporte.
- **Coprecipitación:** Se fundamenta en la precipitación del soporte y del agente catalítico a partir de una disolución de ambos, seguido de moldeado y secado.
- **Pulverización:** Involucra un rociado del agente catalítico sobre la superficie externa del soporte, cuando este no es poroso.

2.6 Métodos especializados

Chara y Benavides (2016) señalan que estas técnicas resultan de la combinación de los métodos de síntesis de catalizadores másicos y soportados para obtener catalizadores con mejores propiedades mecánicas y químicas.

2.6.1 Método sol-gel

Resulta de la combinación de una especie Sol que es una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un medio líquido con una especie Gel que es una red (porosa) tridimensional formada por interconexión de partículas sólidas en un medio líquido. Esta técnica emplea precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales orgánicas para obtener un esqueleto del óxido por medio de reacciones de hidrólisis y polimerización a baja temperatura, de lo cual se obtiene fases metaestables del óxido hasta sólidos mixtos orgánico-inorgánicos.

Esta interacción permite obtener altas áreas superficiales con distribución de tamaños de poros alrededor de 4 nm, a través de precursores metalorgánicos que se hidrolizan cuidadosamente controlando el pH y la temperatura de la reacción de condensación (Guerrero, Sánchez, Roger, & Claire, 2008).

2.6.2 Método Pechini

Es una técnica por vía húmeda que tiene varias ventajas sobre otros métodos, siendo un proceso simple, de bajo costo y muy versátil, lo que permite obtener materiales con excelente homogeneidad y control composicional a bajas temperaturas de procesamiento entre 300 y 600 °C (De León, Puente, García, & López, 2012).

La idea general de este método es la distribución homogénea de cationes metálicos por medio de una resina precursora polimérica (Briceño, Bolaños, & Rodríguez, 2009), la cual inhibe su segregación y precipitación dentro del sistema.

En este método se forman quelatos entre cationes metálicos y agentes quelantes, por ejemplo, el ácido cítrico. Cabe indicar que los precursores de los metales pueden ser cloruros, carbonatos, hidróxidos, nitratos y acetatos (USA Patent No. 3'330.697, 1967). Al mezclarse dichas soluciones con un alcohol polihidroxilado bajo calentamiento, el quelato se poliesterifica formando una resina, la cual se procede a calcinar para obtener óxidos con partículas finas y de adecuada composición química. Cabe resaltar que la poliesterificación redistribuye los cationes atómicamente por medio de la estructura polimérica.

Las variaciones en el método Pechini basado en el método sol-gel se han empleado en la preparación de varios tipos de materiales de perovskitas de metales de tierras raras que han atraído el interés de muchos científicos puesto que pueden ser empleados como precursores de catalizadores (Chara & Benavides, 2016).

2.6.3 Método de auto combustión

La técnica de Auto-combustión se fundamenta en reacciones exotérmicas para producir compuestos cerámicos, en donde las soluciones precursoras son mezclas equimolares de nitratos de las sales de metales y especies combustibles, que por medio de la evaporación lenta del agua forma un gel o resina (Chavarriaga, Betancur, & Montoya, 2012). En su síntesis requieren de tiempos cortos y calentamientos a bajas temperaturas (Cruz & Bulbulian, 2004).

2.6.4 Método Hidrotermal

Esta técnica opera a temperaturas comprendidas entre el punto de ebullición del agua y la temperatura crítica del material en combinación con altas presiones, eliminando el paso de calcinación necesario en otros métodos.

Es un método potencialmente superior debido a sus costos económicos y a la producción de polvos de óxidos complejos muy finos y altamente reactivos que se forman directamente (Athayde, 2015).

Las materias primas de bajo costo se usan generalmente como precursores y, para casos específicos, es posible controlar la forma de las partículas. Teniendo en cuenta que se obtiene un control preciso del tamaño de partícula, se eliminan las impurezas asociadas con el proceso de molienda de los polvos. Otra ventaja crucial de este método es la capacidad para la producción continua de materiales mediante el método hidrotermal, lo que lo hace particularmente útil en la fabricación industrial continua de polvos cerámicos (Deutschmann, Knözinger, Kochloefl, & Turek, 2009).

2.6.5 Combustión con urea, MCU

Esta técnica es una variante del método anterior, procede mediante impregnación de sales de nitratos de diferentes metales de transición, con urea en agua. Estas soluciones están sujetas a un control de pH con NH_4OH mediante agitación para mantenerlo en un valor cercano a 7. En lo posterior las muestras se calcinan a temperaturas cercanas a los 500°C (Lugo, García, Pérez, & Castillo, 2010). Su importancia radica en que se presenta como alternativa a síntesis de óxidos mixtos de Co, Ni y Cu sobre MgO (Guo, Mao, Wang, & Lu, 2009).

2.7 Técnicas para caracterización de catalizadores

2.7.1 Espectroscopia de Difracción de Rayos X, XRD

Según Ocaña (2005), los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta de aproximadamente 10^{-5} Å hasta los 100 Å producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas en orbitales internos de los átomos. Esta técnica de identificación cualitativa se basa en el fenómeno de difracción regida por la ley de Bragg y que consiste en hacer incidir un haz de rayos X variando el ángulo de incidencia y recoger la intensidad de los rayos reflejados.

Los difractogramas de rayos X, Figura 3, representan la intensidad de los haces reflejados a cada ángulo con lo cual permite determinar las distancias interplanares características de un sólido determinado, es decir, por medio de una base de datos facilita determinar los cristales de los metales presentes en los catalizadores. Los equipos empleados para este fin cuentan principalmente con un portamuestras, una fuente de rayos X, un sistema óptico y un detector.

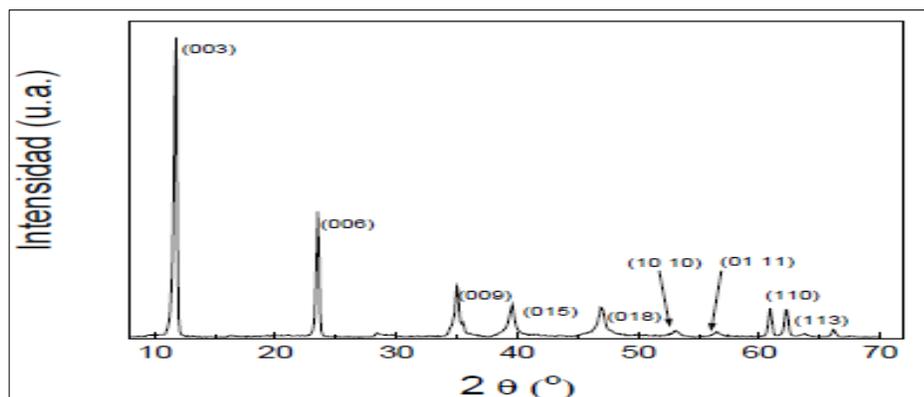


Figura 3. Difractograma de rayos X de una hidrotalcita.

Fuente: (Ocaña, 2005).

2.7.2 Fluorescencia de Rayos X, XRF

La fluorescencia de rayos X es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X, como se observa en el espectrograma de la Figura 4. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo, el cual pasa de un estado basal (estable) a otro de mayor energía (inestable) (Meléndez & Camacho, 2009).

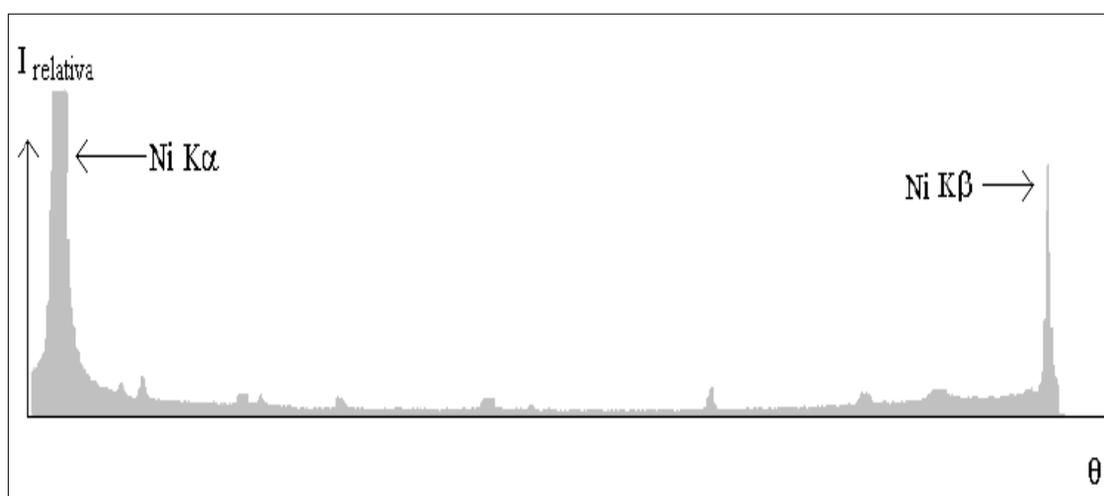


Figura 4. Espectrograma de los picos característicos de Ni de un catalizador de hidrodesulfuración gastado empleando Fluorescencia de Rayos X.

Fuente: (Morales, Ramírez, & Carrillo, 2010).

Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.

Esta característica se utiliza para la identificación de los analitos o compuestos que se requieren analizar, por lo que es de gran utilidad en el análisis cualitativo (UA-STI, 2017), y en la determinación cuantitativa de los mencionados analitos.

2.7.3 Reducción a Temperatura Programada, TPR

Facilita la identificación de los componentes presentes en una muestra gracias a la facilidad con la que se reducen. Este tipo de análisis emplea una corriente de gas inerte (N_2 o Ar) que contiene un gas reductor (usualmente H_2) en baja concentración y que atraviesan la muestra (Deutschmann, Knözinger, Kochloefl, & Turek, 2009).

Usualmente la muestra se somete a una rampa lineal y creciente de temperatura, comenzando a temperatura ambiente e incrementado a una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$ (Guerrero, Sánchez, Roger, & Claire, 2008). En el efluente del reactor se controla la concentración del agente reductor para graficarla como una función de temperatura de la muestra como se observa en la Figura 5.

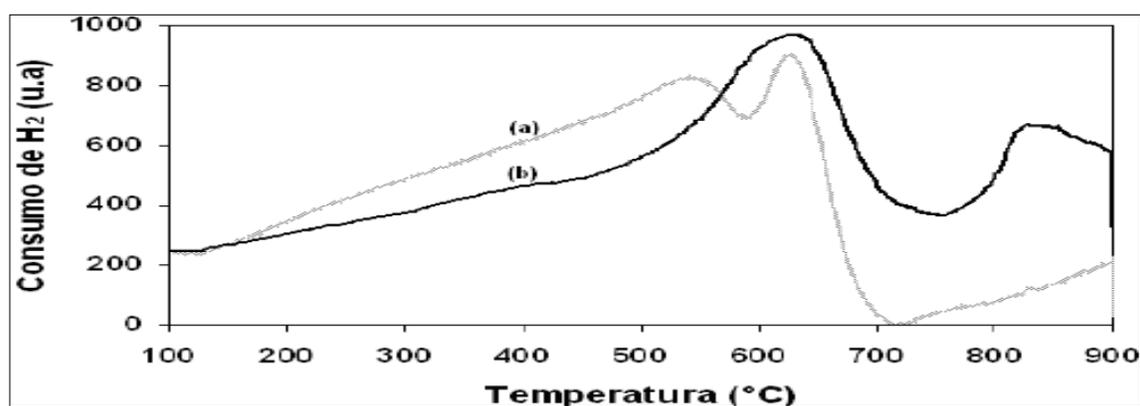


Figura 5. Perfiles de TPR de catalizadores soportados sobre titania: (a) SiO_2 y (b) 0,5% Fe.

Fuente: (Guerrero, Sánchez, Roger, & Claire, 2008).

2.8 Perovskita

La perovskita, de origen en el mineral CaTiO_3 , es el nombre general que reciben los óxidos de fórmula estructural ABO_3 o A_2BO_4 esquematizados en la Figura 6 (Zhu, Li, & Zhong, 2014). En la estructura ABO_3 , el catión A está rodeado por doce aniones de oxígeno equidistantes y el catión B está rodeado por seis aniones de oxígeno. Los óxidos A_2BO_4 , como señala Zhu et al. (2014), están compuestos de capas alternadas de ABO_3 y AO.

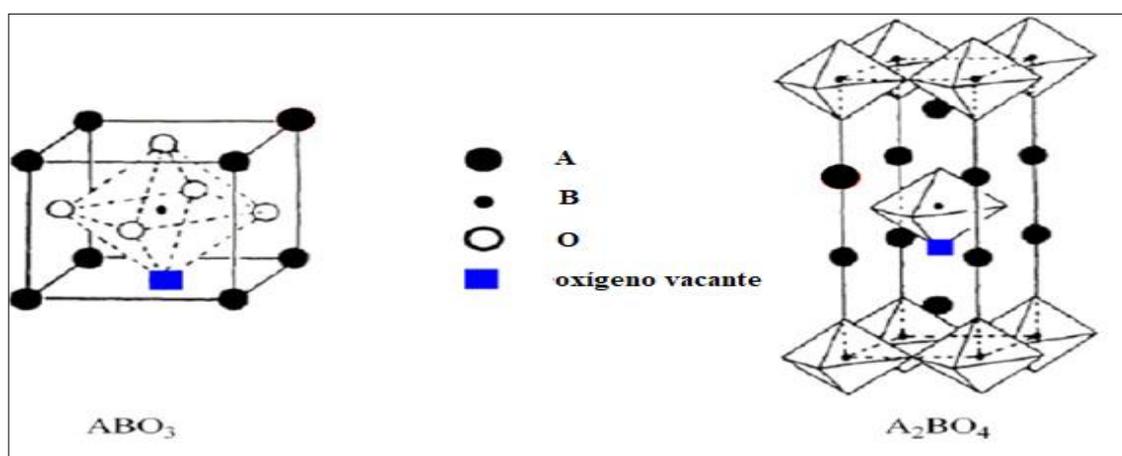


Figura 6. Modelos ideales de óxidos de perovskita con estructura ABO_3 y A_2BO_4 .

Fuente: (Zhu, Li, & Zhong, 2014).

El elemento en posición B forma centros activos, fundamentales en la actividad del sistema catalítico, mientras que el elemento en posición A establece interacciones con el catión B, fijando y favoreciendo su actividad en la reacción (Athayde, 2015). En posición A se incorporan elementos lantánidos y alcalinotérreos, ya que las propiedades básicas de sus óxidos evitan la formación de depósitos carbonosos en los catalizadores, mientras que metales de transición de las series 3d, 4d

o 5d (Co, Ni, Ru, Pd) ocupan la posición B, ya que son activos en las reacciones (Mota, 2014).

Athayde (2015) resalta que la importancia de las perovskitas en las reacciones se debe a su uso:

- **Como catalizadores:** Incorporando el metal activo dentro de la estructura estable de la perovskita.
- **Como precursores de catalizadores:** Perovskitas reducibles permiten la formación de catalizadores compuestos por partículas metálicas B^0 en íntimo contacto con la matriz de A_xO_y (x e y representan el número de átomos).

Los métodos más empleados para la síntesis de las perovskitas son reacciones en estado sólido, coprecipitación, hidrotérmica, secado por pulverización, procesos sol-gel y método de Pechini. Este último método se ha empleado para producir una gran cantidad de materiales basados en perovskita (Athayde, 2015).

Las características del difractograma de la perovskita La_2NiTiO_6 sintetizada le confieren una simetría monocíclica con un grupo espacial $P2_1/n$ con una unidad de celda $\sqrt{a_p} * \sqrt{a_p} * a_p$ correspondiente a un ordenamiento tipo rock salt (a_p : celda cúbica simple) similar a la estructura de la Figura 7. Se establecen las anteriores características mediante la información de los difractogramas reportados por Pérez *et al.* (2011) y Yang *et al.* (2012).

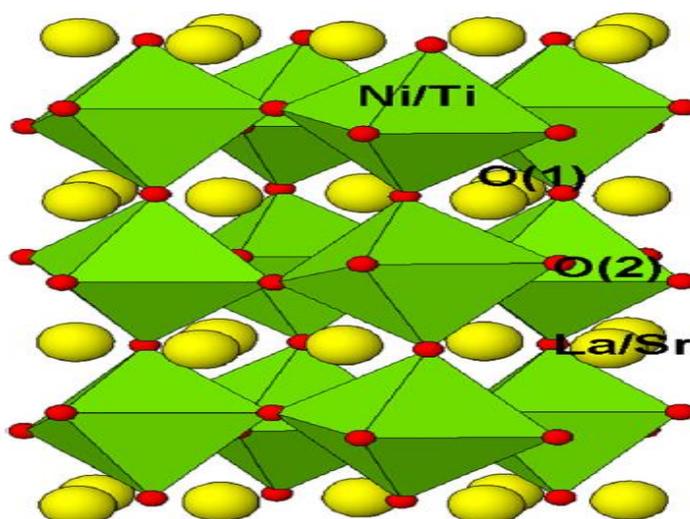


Figura 7. Representación esquemática de la estructura de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{6-d}$.

Fuente: (Pérez, y otros, 2011).

La razón de la simetría establecida para la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ en el esquema de la Figura 7, se debe principalmente al ordenamiento del Ti y Ni en las posiciones B y B' al interior de la estructura $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, lo que resulta en un ángulo monoclinico muy cercano a 90° (Pérez, y otros, 2011).

Rodríguez *et al.* (1999) indican que perovskitas del tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ sintetizadas en su trabajo presentan una distribución aleatoria de los cationes de níquel y titanio en los sitios B del octaedro localizado al interior de la estructura tipo perovskita ABO_3 esquematizado en la Figura 6. En el caso de las perovskitas tipo $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, familia a la que pertenece la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, señalan que puede ocurrir un ordenamiento de los cationes B y B' en el que cada octaedro BO_6 se enlaza con $\text{B}'\text{O}_6$ y viceversa.

García *et al.* (2011) por medio de difracción de rayos X caracterizan la estructura metálica de catalizadores basados en perovskita $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ para su posterior evaluación en el

reformado de metano con CO_2 y en la oxidación del metano con O_2 . Del Toro *et al.* (2013) emplean similar técnica para el análisis de perovskitas tipo $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$. De forma similar, Fernandes *et al.* (2002) emplean DRX para analizar cristales de LaNiO_3 . Los trabajos evidencian que la intensidad del pico en los difractogramas aumenta, con el incremento de la temperatura de las calcinaciones.

Tuza & Souza (2015) analizan la composición química de la perovskita doble $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ por Fluorescencia de rayos X, además, estudian la sustitución parcial de Ti^{4+} o del Ni^{2+} por Co^{2+} y su efecto en el reformado del metano con vapor de agua. Santos *et al.* (2012) evalúan perovskitas LaNiO_3 en la producción de gas de síntesis observando que la conversión de metano fue aproximadamente del 46% y la selectividad para el gas de síntesis fue de 79,3% (CO) y 52,4% (H_2).

Zheng *et al.* (2014) en su trabajo señalan que el catalizador $\text{LaSrFeMo}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_6$ preparado por el método sol-gel y del cual deriva el método Pechini, posee el mayor valor de área de superficie específica y tiene el menor valor de temperatura inicial para la conversión completa de metano cuando son comparados con los correspondientes valores para el catalizador $\text{LaSrFeMo}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_6$ preparado por el método de coprecipitación, concluyendo que el método de preparación tiene un gran impacto en la actividad catalítica.

Piñeros *et al.* (2006) señalan que la formación de NH_4NO_3 dentro de los precursores antes de la calcinación, favorecen el aumento de porosidad y área superficial de las perovskitas sintetizadas. Por lo tanto, los métodos químicos a partir de soluciones producen materiales homogéneos con partículas finas y altos valores de área superficial específica, pero son generalmente más complicados y costosos (Stege, 2012).

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1 Introducción

En el presente trabajo, como primera etapa de trabajo experimental se sintetizaron las perovskitas tipo $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$, mismas que mediante reducción, en la segunda etapa, fueron utilizadas como precursores de especies catalíticas de Ni^0 y $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$.

3.2 Método de síntesis y técnicas de caracterización

3.2.1 Método de síntesis

Para la síntesis de los catalizadores se empleó el método Pechini, procedimiento similar al efectuado por Tuza & Souza (2015). Se estableció una razón molar metal: ácido cítrico y del ácido cítrico: etilenglicol de 1: 2 y de 1: 4, respectivamente. Puente & García (2012) y Briceño, Bolaños & Rodríguez (2009) utilizaron similares relaciones molares de ácido cítrico: etilenglicol en sus trabajos. Como precursores de los metales se emplearon isopropóxido de titanio, nitrato hexahidratado de níquel (II), nitrato hexahidratado de lantano (III) y nitrato hemipentahidratado de cobre (II).

Cantidades adecuadas de los metales, en función de la perovskita a sintetizar fueron disueltas en agua. En el caso del titanio, el precursor fue disuelto en 30 mL de una solución al 18,9% v/v de ácido nítrico, siendo calentada hasta 60 °C para la evaporación del isopropóxido.

A continuación, se agregó ácido cítrico, seguido de la adición de un volumen de hidróxido de amonio concentrado similar al volumen del ácido nítrico concentrado. La solución resultante se la dejó envejecer en la noche a temperatura ambiente, obteniendo de esta manera una solución A.

La solución B se obtuvo de forma similar a la solución A, pero para esta solución los precursores de níquel, cobalto y lantano sólo deben disolverse en agua. Una vez que se obtuvo la solución B, se la mezcló con la solución A y esta solución resultante se la calentó hasta 90 °C, temperatura en la que se añadió etilenglicol, y se la dejó envejecer en la noche a temperatura ambiente.

La solución resultante se la calentó hasta 60 °C, temperatura en la cual se evaporó durante el día, seguido del envejecimiento en la noche a temperatura ambiente. La evaporación se repitió hasta la obtención de una resina, que se sometió a calentamiento en una mufla por 1 h a 240 °C y por 4 h a 450 °C, a razón de 2 °C/min. Finalmente, el producto obtenido fue molido en un mortero de ágata.

El proceso de calcinación y reducción se realizó en el reactor de la Planta Piloto de la Universidad de las Fuerzas Armadas, extensión Latacunga. Entre las principales características del reactor destacan: tecnología de Supervisión, Control y Adquisición de Datos (SCADA por sus siglas en inglés), en el cual se trabajó hasta una temperatura de 800 °C.

La calcinación se desarrolló en presencia de un flujo de aire de 120 mL/min a 800 °C por 17 horas, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Por otra parte, el proceso de reducción se lo realizó en presencia de un flujo volumétrico de 200 mL/min de 10 % H₂(g)/N₂(g) a 800 °C por 8 horas.

3.2.2 Técnicas de caracterización

Para la caracterización de las perovskitas y de las especies catalíticas, se emplearon las siguientes técnicas:

Fluorescencia de Rayos X (XRF), determinó la composición química de las perovskitas después de la calcinación. Este análisis empleó un Espectrofotómetro de Rayos X de energía dispersiva marca SHIMADZU® modelo EDX-720 constituido de un tubo generador de rayos X de rodio operante con un voltaje de 5 a 50 kV y una corriente de 1 a 1000 μ A.

La Difracción de Rayos X (XRD), permitió determinar la estructura cristalina de las perovskitas y de las estructuras catalíticas. Este análisis se realizó en un Difractómetro de Rayos X marca PANalytical EMPYREAN® series 2, que operó en una configuración θ -2 θ (geometría Bragg-Brentano) y está equipado con un tubo de rayos X de cobre (radiación $K\alpha$ $\lambda=1,54056$ Å) a 45 kV y 40 mA.

Por último, se efectuó los análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR) usando un equipo de Reducción a Temperatura Programada de Quimisorción marca Micromeritics®, modelo AutoChem II 2920, acoplado con un detector de conductividad térmica (TCD), empleando una mezcla de 10 % $H_2(g)/Ar$ con flujo de 55 mL/min, a 1000 °C y masa alrededor de 800 mg de cada perovskita.

3.3 Síntesis de las perovskitas

3.3.1 Reactivos, Materiales y Equipos

a) Reactivos

La Tabla 1, a continuación, detalla las principales características de los reactivos adquiridos para el desarrollo del presente trabajo de titulación, los cuales son grado reactivo. Reactivos como el isopropóxido de titanio y nitrato de lantano, dadas sus características higroscópicas permanecieron alojados en el interior de un desecador.

Tabla 1

Reactivos empleados.

Reactivo	Fórmula	Pureza	Marca
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ACS	Emsure-MERCK®
Nitrato de lantano (III) hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,999%	Aldrich-MERCK®
Nitrato de cobre (II) hemipentahidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	ACS	Aldrich-MERCK®
Isopropóxido de titanio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	97%	Aldrich-MERCK®
Ácido cítrico monohidratado	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ACS	Fisher-Scientific®
Ácido nítrico	HNO_3	69%	Fisher-Scientific®
Etilenglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99,5%	Emplura-MERCK®
Hidróxido de amonio	NH_4OH	29,44%	Fisher-Scientific®
Agua destilada	H_2O	99,5%	-

b) Materiales y Equipos

Los materiales y equipos utilizados para la síntesis de las perovskitas se encuentran disponibles en el Complejo de Laboratorios de Ingeniería Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas – ESPE del campus académico Gral. Guillermo Rodríguez Lara, según se especifica en la Tabla 2. Tras solicitud y autorización previa de los docentes responsables de los laboratorios, los materiales procedentes de los laboratorios 2 y 3 fueron trasladados al laboratorio 1, sitio donde se efectuó el trabajo experimental.

Tabla 2

Materiales y equipos empleados.

Materiales y equipos	Laboratorio	
	N°	Nombre
Planta Piloto, campana extractora de gases.	1	Planta Piloto
Balanza semi-analítica, soporte universal, plancha de calentamiento.	2	Química Orgánica y Petroquímica
Material de vidrio, metálico y cerámico.	3	Ingeniería y Separaciones
Mufla, campana extractora de gases.	5	Química Analítica y Química Básica

3.3.2 Síntesis de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$

Se determinaron las cantidades adecuadas de los reactivos en función de la perovskita a sintetizar detalladas en el Anexo 1, para el caso de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ las cantidades requeridas se indican a continuación en la Tabla 3, en la cual hay que notar que las cantidades de

los reactivos enlistados en fila se complementan con las cantidades de los reactivos enlistados en columna. La síntesis de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ abarcó las siguientes etapas: preparación de una solución A y una solución B, mezcla de las soluciones A y B para su evaporación hasta la obtención de una resina y por último la calcinación de la resina.

Tabla 3

Cantidad de reactivos empleados para la síntesis de 10 g de $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$.

Reactivos	Ácido cítrico		Etilenglicol
		$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [g]	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ [mL]
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [g]	18,028	17,498	18,72
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [g]	6,053	8,749	9,36
$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ [mL]	6,35	8,749	9,36
Total		34,996	37,44

a) Preparación de la solución A

En el caso del isopropóxido de titanio, una vez extraído el volumen requerido se lo dejó evaporar dentro de un vaso de precipitación de 250 mL por un lapso cercano de 5 horas hasta que se formó un polvo blanco a base de cationes metálicos de titanio como se observa en la Figura 8a, ya que la evaporación provocó el desprendimiento de la parte orgánica del reactivo original. Este proceso, por seguridad, se efectuó al interior de una campana extractora de gases de digestión ácida marca ESCO®.

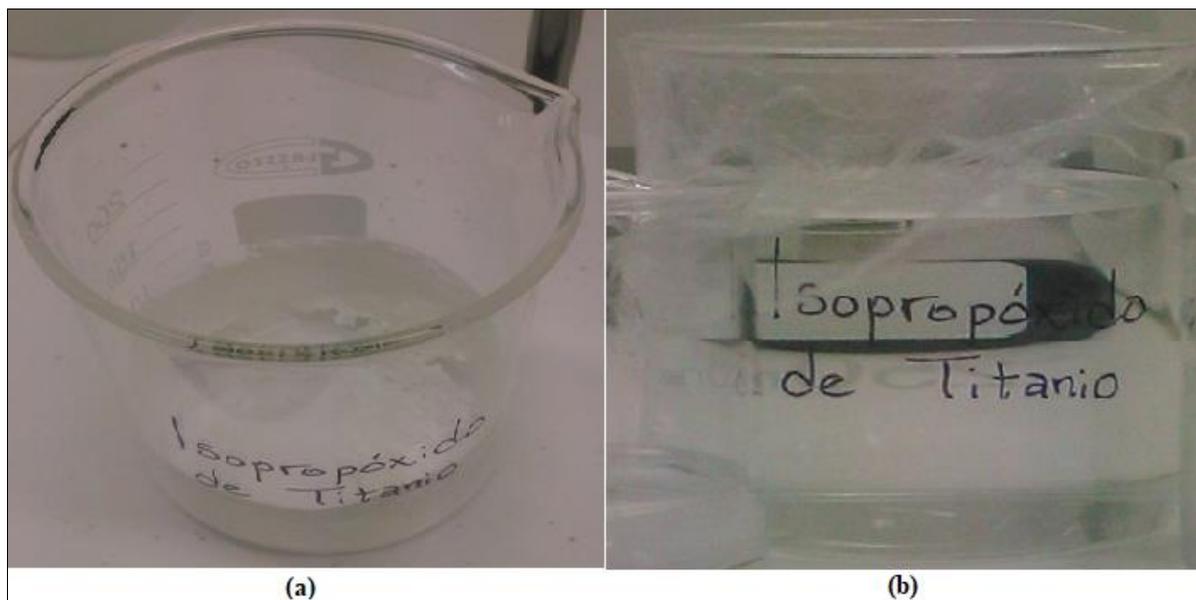


Figura 8. (a) Formación del polvo blanco a base de cationes metálicos de titanio. (b) Solución A transparente resultante del tratamiento del isopropóxido de titanio.

Posteriormente y dentro de la misma campana extractora de gases, sobre una plancha de calentamiento y agitación marca BOECO® se colocó el vaso de precipitación que contenía el polvo blanco para disolverlo mediante la adición de 30 mL de agua destilada y 7 mL ácido nítrico, aplicando una agitación de 165 rpm. Se volvió a adicionar agua destilada y ácido nítrico en las mismas cantidades por dos ocasiones más, manteniendo intervalos de 20 min entre cada adición.

A continuación, manteniendo la agitación, la solución se calentó desde la temperatura ambiente hasta 60 °C a una velocidad de calentamiento de 0,5 °C/min y una vez que se alcanzó los 60 °C se agregó el ácido cítrico que previamente estuvo disuelto en 40 mL de agua destilada, adición que se efectuó lentamente para evitar el descenso de la temperatura.

El recipiente que contenía el ácido cítrico se lavó con 20 mL de agua destilada por dos ocasiones más para evitar la pérdida de masa de ácido cítrico que pudo quedar adherido en las paredes del recipiente.

Finalmente, se añadió 5 mL de hidróxido de amonio concentrado por tres ocasiones y separadas en intervalos de 20 min. De esta manera se obtuvo una solución transparente, que se denominará solución A; se la cubrió con film plástico como se observa en la Figura 8b y se la dejó envejecer durante la noche a temperatura ambiente.

b) Preparación de la solución B

La solución B se preparó de forma similar a la solución A, pero para esta solución cada cantidad requerida de nitrato de níquel y nitrato de lantano sólo se disolvió con 35 mL de agua destilada y después se los trasvasó en un vaso de precipitación de 600 mL. Cada uno de los vasos de precipitación que contenían las soluciones de níquel y lantano se lavaron por tres ocasiones más para evitar la pérdida de masa de los cationes metálicos que pudieron quedar adheridos en las paredes de los recipientes.

Posteriormente, se colocó el vaso de precipitación de 600 mL sobre la plancha de calentamiento y agitación para someterlo a una agitación de 165 rpm e incrementar la temperatura hasta los 60 °C a una tasa de calentamiento de 0,5 °C/min.

De igual forma, una vez alcanzado los 60 °C se agregó ácido cítrico previamente disuelto en 60 mL de agua destilada, adición que se efectuó lentamente para evitar el descenso de la temperatura y cuyo recipiente también fue lavado de forma similar a lo mencionado en la preparación de la solución A.

La solución resultante hasta ese punto se denomina solución B, esta es de color verdoso, característica debida a la presencia de los cationes de níquel en la solución tal como se observa en la Figura 9a; seguidamente, la solución B se la cubrió con film plástico y se la dejó envejecer durante la noche a temperatura ambiente.

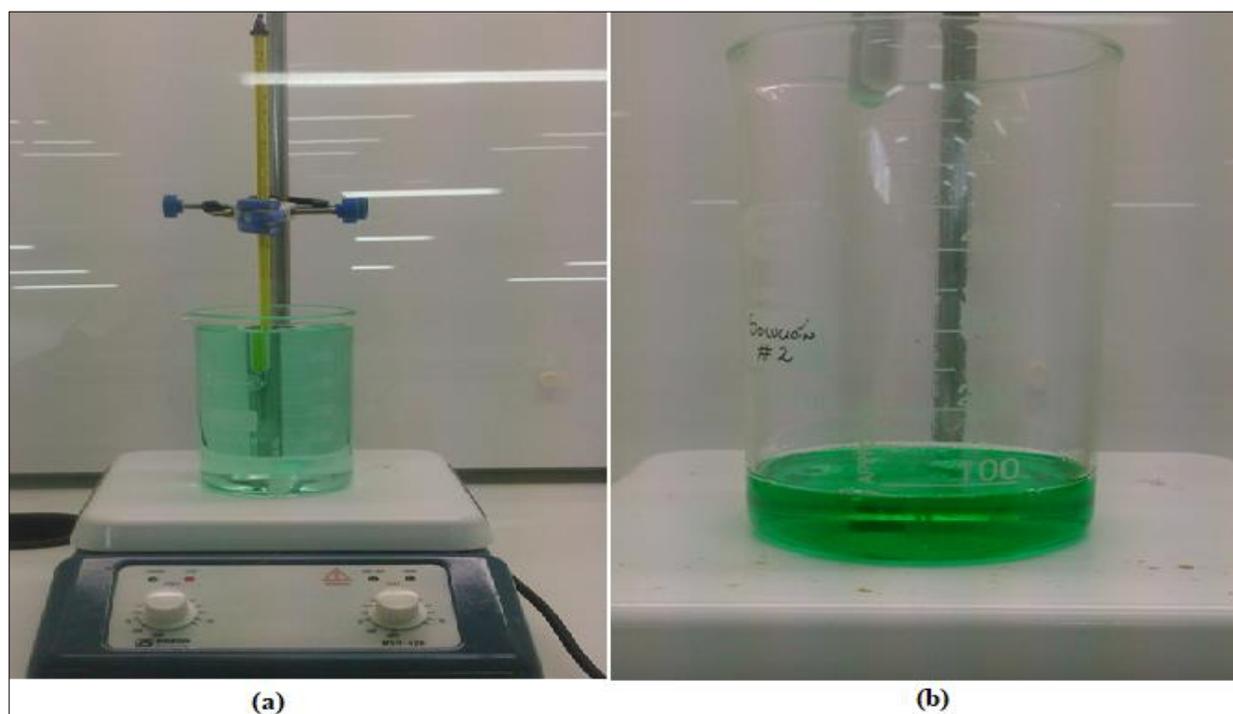


Figura 9. (a) Efecto de la presencia de los cationes de níquel en la solución B. (b) Resina precursora al final de la evaporación.

c) Mezcla de las soluciones A y B

En el vaso de precipitación que contenía la solución B se añadió la solución A, lo que dio lugar a una nueva solución resultante, la cual se agitó a 165 rpm y se calentó desde la temperatura ambiente hasta 90 °C a una tasa de calentamiento de 0,25 °C/min, temperatura en la que se añadió etilenglicol que fue previamente disuelto en 80 mL de agua destilada y cuya adición que se efectuó

lentamente para evitar el descenso de la temperatura. Este hecho fue fundamental, ya que el etilenglicol fue el agente polimerizante dentro del proceso de síntesis.

Para garantizar la presencia de todo el etilenglicol en la nueva solución se efectuó dos lavados con 50 mL de agua destilada al vaso de precipitación que lo contenía. A esta nueva solución se colocó film plástico y se la dejó envejecer durante la noche a temperatura ambiente.

Al día siguiente, manteniendo la misma velocidad de agitación, la nueva solución se calentó desde la temperatura ambiente hasta 60 °C a una velocidad de calentamiento de 0,5 °C/min, temperatura a la cual se evaporó durante el día, seguido de reposo a temperatura ambiente en la noche. La evaporación se repitió bajo las mismas condiciones de calentamiento y agitación hasta que se obtuvo una resina viscosa como la que se observa en la Figura 9b tras transcurrir 5 días.

d) Calcinación

La calcinación se llevó a cabo en dos etapas: la primera en una mufla y la segunda en la Planta Piloto.

d1) Calcinación en la Mufla

Un volumen aproximado de 3 mL de la resina obtenida fue depositado en crisoles de 50 mL de capacidad como se aprecia en la Figura 10a, los cuales se sometieron a un calentamiento en una mufla marca Thermo Scientific® a 240 °C por una hora y a 450 °C por cuatro horas, con una rampa de incremento de temperatura de 2 °C/min para ambos casos.

Finalmente, al término de esta primera etapa, se obtiene un sólido poroso frágil que llega a ocupar gran parte del volumen del crisol como se evidencia en la Figura 10b, el cual

cuidadosamente con ayuda de una espátula se lo extrajo del crisol y se molió en un mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo de color gris.

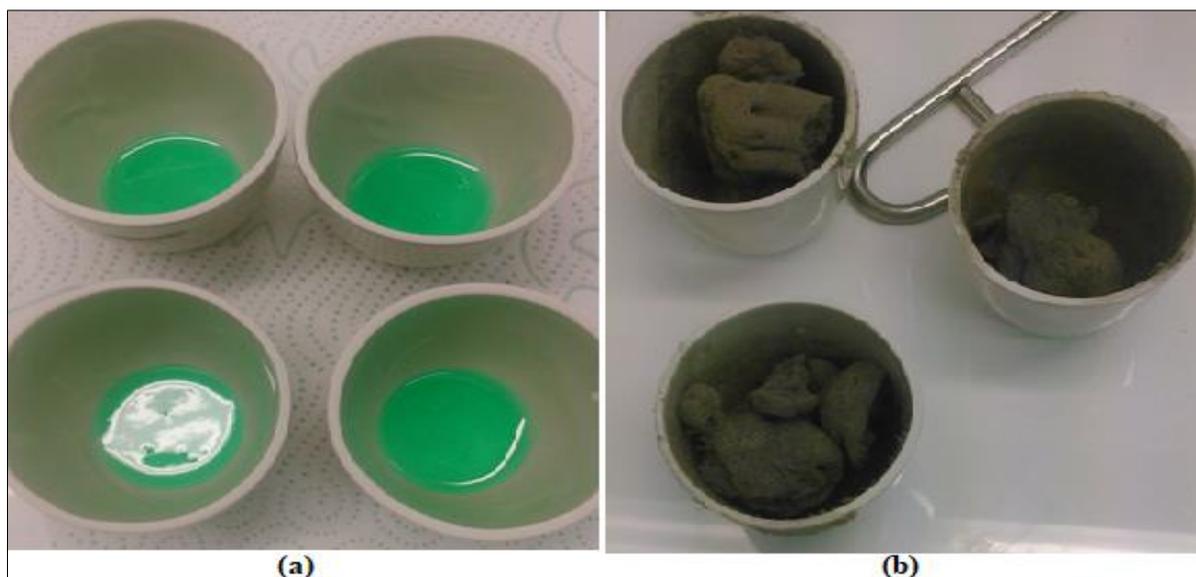


Figura 10. Resina: (a) Antes de la calcinación en la mufla. (b) Transformada en sólido poroso frágil.

d2) Calcinación en la Planta Piloto

El polvo que se obtuvo tras moler el sólido poroso frágil se procedió a calcinarlo en el reactor FRN-301 de la Planta Piloto multipropósito marca Xytel® de la Figura 11a que se localiza en el laboratorio homónimo. Para efectuar la calcinación en el reactor, una masa de 5 g del polvo fue colocado mediante la configuración que se indica en la Figura 11b. En esta configuración, en primer lugar, se colocó la malla de acero sobre la cual se ubicó la muestra a calcinar entre dos capas de lana de cuarzo, evitando de esa manera que la muestra y la lana de cuarzo ubicadas en el seno del eje axial del reactor sean arrastradas hacia la parte inferior del reactor al pasar el flujo de aire.

El ingreso del aire al reactor de la Planta Piloto, marca Xytel, fue posible mediante la incorporación de una tubería de teflón que une el ingreso de aire a las válvulas de control hasta la línea que alimenta H_2 (g). Cabe mencionar que antes de realizar lo anteriormente descrito, por seguridad hubo que cerrar el tanque y las válvulas que suministran H_2 (g) a la Planta Piloto y las líneas por las que ingresa este gas.

Una vez cargado el reactor y establecida la línea para el aire, mediante el dispositivo controlador indicador de flujo FIC-210 se estableció y controló un flujo de aire de 120 mL/min y se elevó la temperatura utilizando los controladores indicadores de temperatura TIC-309A, TIC-310A, TIC-311A y TIC-312A desde la temperatura ambiente hasta 800 °C a una tasa 10 °C/min, temperatura a la cual se controló el proceso durante 17 horas.

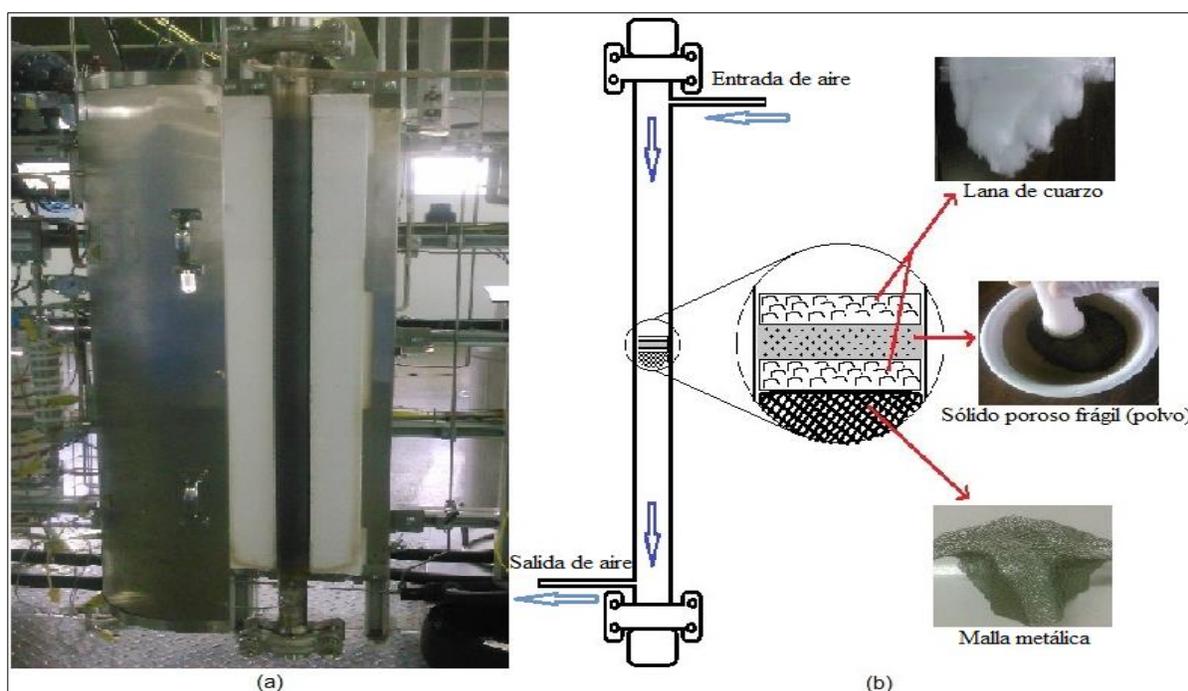


Figura 11. Reactor FRN-301: (a) Vista frontal. (b) Configuración para la calcinación.

Al término de la segunda etapa de calcinación, por efecto de la temperatura se obtuvo un polvo oscuro, el cual fue la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ que más adelante sería caracterizada, la misma que serviría como precursor del catalizador y mediante su reducción se convertiría en una especie catalítica.

3.3.3 Síntesis de las perovskitas $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$

Las síntesis de las perovskitas $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ se efectuó de forma similar al proceso realizado para el caso de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, el cual es mostrado en la Figura 12, teniendo en cuenta al momento de preparar la solución B la adición de la masa de cobre por sustitución parcial de la masa de titanio o la masa de níquel según la perovskita a sintetizar, cantidades que se indican a continuación en las Tablas 4 y 5.

Además, al momento de la calcinación en el reactor FRN-301 se empleó 5 g del polvo del sólido poroso frágil de cada muestra.

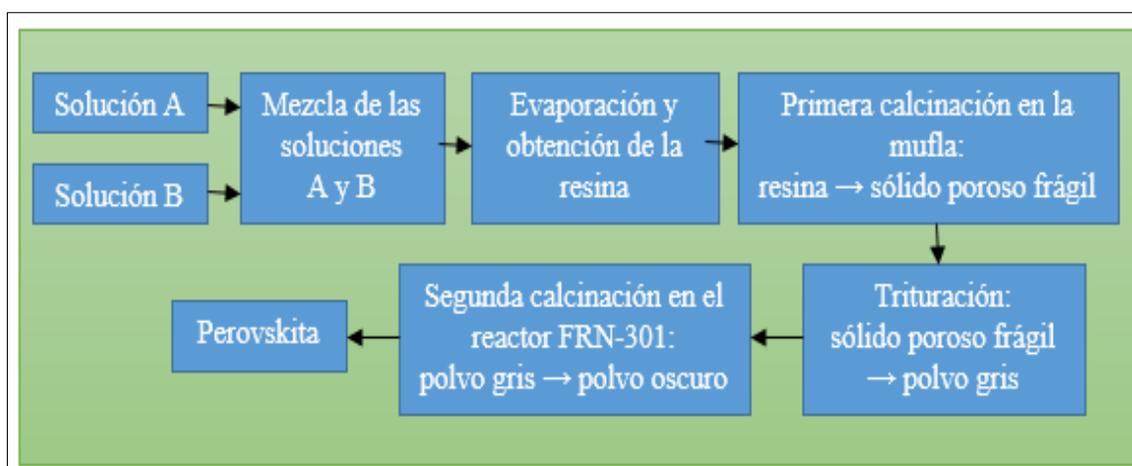


Figura 12. Esquema general del proceso de síntesis de las perovskitas.

Tabla 4

Cantidad de reactivos empleados para la síntesis de 10 g de $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$.

Reactivos		Ácido cítrico	Etilenglicol
		$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [g]	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ [mL]
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [g]	17,969	17,441	18,66
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [g]	6,034	8,720	9,33
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [g]	0,483	0,872	0,93
$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ [mL]	5,70	7,848	8,40
	Total	34,881	37,32

Tabla 5

Cantidad de reactivos empleados para la síntesis de 10 g de $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$.

Reactivos		Ácido cítrico	Etilenglicol
		$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [g]	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ [mL]
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [g]	18,010	17,480	18,70
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [g]	5,443	7,866	8,41
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [g]	0,484	0,874	0,93
$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ [mL]	6,35	8,740	9,35
	Total	34,960	37,39

3.4 Métodos de reducción

Se emplearon dos procesos, el primero efectuado en la Planta Piloto y el segundo, mediante la Reducción a Temperatura Programada. Al término de la reducción en la Planta Piloto, se analizó la formación de Ni^0 o $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$ tras la reducción de las perovskitas empleando Difracción de Rayos X, además se comprobó la reducción del níquel y cobre mediante la Reducción a Temperatura Programada.

3.5 Reducción de las perovskitas

La obtención de especies catalíticas es un hecho que se produce mediante la activación de especies denominadas precursores catalíticos, proceso que consiste en la reducción de dichas especies por medio de agentes reductores. Estos agentes reductores, que pueden ser un gas puro o una mezcla de gases, permiten que un catión metálico, según sea el elemento, cambie su estado de oxidación con el que se encuentra formando parte de un precursor, a un estado metálico.

La reducción permite establecer cambios físicos y químicos entre los precursores y los catalizadores, como lo son el cambio en la estructura química y cristalina. Tras este tratamiento, los materiales poseen nuevas características a evaluar por parte de investigadores, quienes los evalúan incorporándolos en un proceso químico y analizan las implicaciones que presenten.

En este trabajo, la reducción se efectuó para evidenciar la formación de cristales metálicos de níquel y cobre tras la sustitución parcial de los cationes de níquel y titanio por cationes de cobre y su eventual transformación en especies catalíticas.

3.5.1 Reducción de las perovskitas en la Planta Piloto

Una vez que se culminó la síntesis y caracterización de las perovskitas, que fueron las especies precursoras de los catalizadores, como siguiente etapa se procedió a efectuar la reducción de las mismas para obtener el catalizador de Ni-Cu. Este proceso se desarrolló en el reactor FRN-301 de la Planta Piloto empleando una configuración similar a la que se utilizó para la calcinación, diferenciándose en que en esta etapa se colocaba las perovskitas en vez del polvo del sólido poroso frágil y la corriente reductora en lugar del aire, como se observa en la Figura 13.

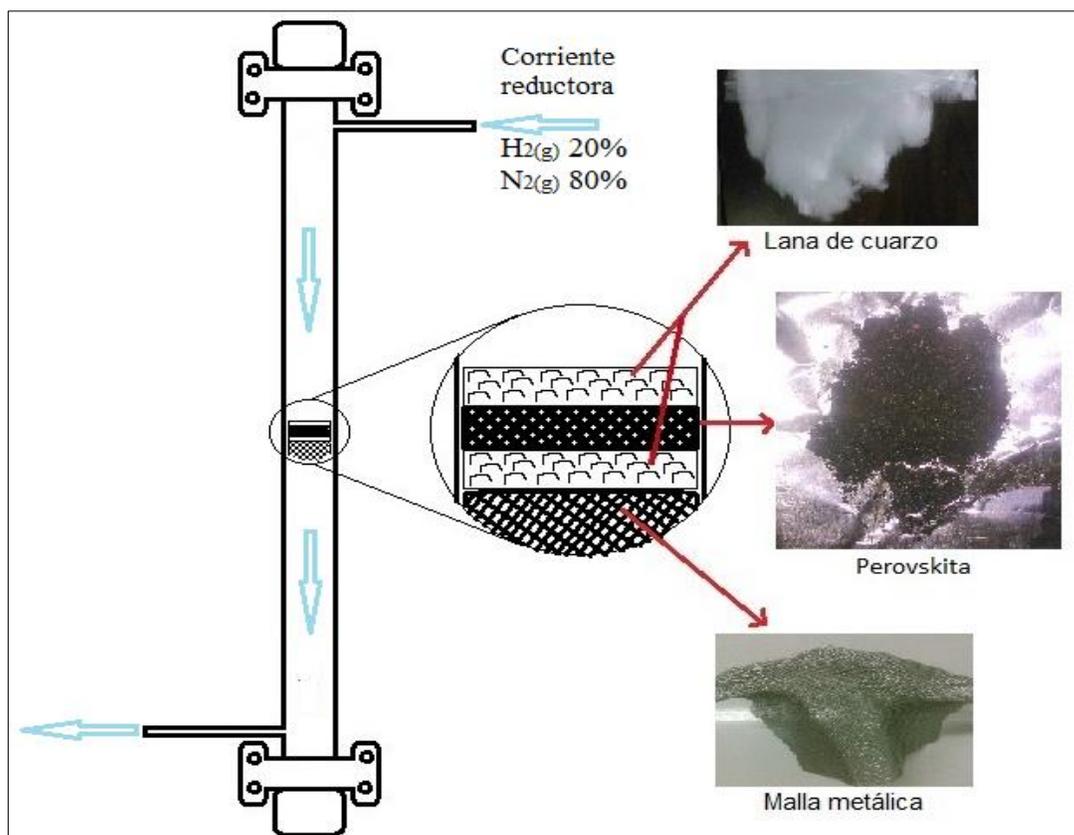


Figura 13. Configuración del reactor FRN-301 para la reducción de las perovskitas.

a) Reducción de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$

Para efectuar la reducción en el reactor FRN-301, una masa de 1,65 g del polvo que constituía la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ fue colocado mediante la configuración que se indica anteriormente en la Figura 13. En esta configuración, en primer lugar, se colocó la malla de acero sobre la cual se ubicó la perovskita a reducir entre dos capas de lana de cuarzo, evitando de esa manera que la perovskita y la lana de cuarzo ubicadas en el seno del eje axial del reactor sean arrastradas hacia la parte inferior del reactor al pasar el flujo de la corriente reductora.

Para la corriente reductora se empleó $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{N}_2(\text{g})$ con una pureza del 99 % para los dos casos, corriente que se constituyó por un 20% v/v de $\text{H}_2(\text{g})$ en $\text{N}_2(\text{g})$. Esa concentración de hidrógeno fue utilizada por recomendación del fabricante del reactor de la Planta Piloto.

Una vez cargado el reactor y establecida las líneas para el H_2 (g) y N_2 (g), mediante el bypass del dispositivo controlador indicador de flujo FIC-210 se estableció y controló un flujo de H_2 (g) de 40 mL/min (20%) y mediante el dispositivo controlador indicador de flujo FIC-220 se estableció y controló un flujo de N_2 (g) de 160 mL/min (80%), con lo que se obtuvo un flujo total de la corriente reductora de 200 mL/min, la cual se hizo pasar a través del reactor que contiene la muestra a reducir.

Se elevó la temperatura utilizando los sets point TIC-309A, TIC-310A, TIC-311A y TIC-312A desde la temperatura ambiente hasta 800 °C a una tasa 10 °C/min, temperatura a la cual se controló el proceso durante 8 horas como se observa en la interfaz de la Planta Piloto de la Figura 14.

Una vez culminado el tiempo que duró el proceso de reducción se cerraron las válvulas de ingreso y salida de la corriente reductora al reactor FRN-301, para mantener una atmósfera inerte dentro del reactor.

Cuando el reactor alcanzó una temperatura cercana a la temperatura ambiente, rápida y cuidadosamente se retiró la especie catalítica del reactor, se separó la mayor parte de la lana de cuarzo adherida y se depositó al interior de un frasco ámbar de vidrio, se le añadió N_2 (g) para crear una atmósfera inerte, y evitar que la especie catalítica se oxide por su interacción con el aire, y se lo cerró con teflón y la tapa del recipiente.

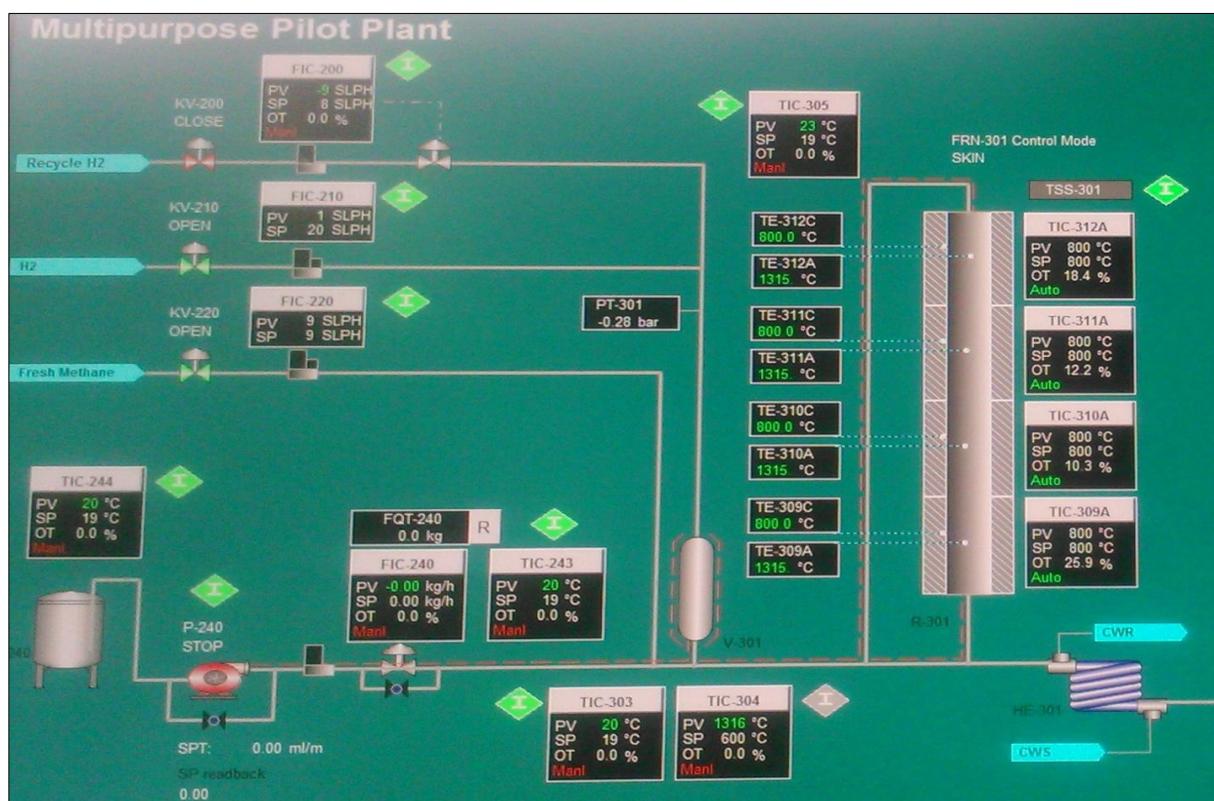


Figura 14. Control del proceso de reducción de las perovskitas para la obtención de especies catalíticas empleando la Planta Piloto Multipropósito, marca Xytel.

Debido a que puede ocurrir oxidación de la especie catalítica reducida con el oxígeno del aire, inmediatamente después de la reducción las especies catalíticas fueron trasladadas al Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales para efectuar los ensayos de Difracción de Rayos X.

b) Reducción de las perovskitas $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$

Para las reducciones de las perovskitas $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ se emplearon las masas indicadas en la Tabla 6, las condiciones de operación del proceso fueron idénticas a las que se utilizó para la reducción de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$. Las nuevas especies catalíticas fueron almacenadas y transportadas para efectuar los ensayos de Difracción de Rayos X de forma similar al proceso realizado en la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ reducida.

Tabla 6

Distribución de las masas de las perovskitas.

Precursor catalítico	Reducción	TPR
	[g]	[g]
Perovskita 1: $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$	1,650	1,500
Perovskita 2: $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$	1,880	1,500
Perovskita 3: $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$	1,400	1,500

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Caracterización de las perovskitas

A las perovskitas se las caracterizó mediante análisis de Fluorescencia de Rayos X para determinar la composición química y por Difracción de Rayos X para determinar las fases cristalinas presentes en los sólidos obtenidos.

4.1.1 Florescencia de Rayos X

Para este análisis se empleó un Espectrofotómetro de Rayos X de energía dispersiva marca SHIMADZU® modelo EDX-720 constituido de un tubo generador de rayos X de rodio operante con un voltaje de 5 a 50 kV y una corriente de 1 a 1000 μ A, perteneciente al Laboratorio de Control de Calidad de la empresa NOVACERO S.A. localizado en el Cantón Latacunga. En este equipo se realizan aplicaciones no destructivas como análisis cualitativos y cuantitativos para determinar los elementos presentes en una muestra sólida o líquida.

Previo al análisis de Fluorescencia de Rayos X, las muestras sólidas de las perovskitas a caracterizar para separarlas de la lana de cuarzo atravesaron un tamiz ASTM - malla No. 270 de acero inoxidable para obtener un polvo constituido por partículas que poseen un tamaño de 53 μ m. Estos polvos se colocaron en los portamuestras en cantidades cercanas a los 2 g y se cubrieron con un film de polipropileno para llevarlos al portamuestras y efectuar un análisis cuantitativo de cada perovskita.

Para la obtención del porcentaje de cada metal presente en la muestra se aplica Rayos X a cada muestra y luego el equipo analiza los Rayos X fluorescentes característicos de los elementos reemitidos por medio de un sistema detector que emplea nitrógeno líquido. Además, se empleó un filtro de Ce para reducir el fenómeno de interferencia espectral que puede afectar la determinación de la cantidad porcentual de los elementos presentes en cada muestra.

La eficacia del método de síntesis se comprueba con los valores porcentuales teóricos de la composición química calculados en base a las especies metálicas de cada perovskita, ver Anexo 2, muy cercanos a los resultados reportados por el análisis cuantitativo de Fluorescencia de Rayos X de cada muestra, ver Anexo 3, como se indica en la Tabla 6. Cabe resaltar que al momento de analizar los resultados de Fluorescencia de Rayos X se tiene que considerar el error experimental dado por el equipo y el error experimental de la balanza utilizada para pesar los reactivos empleados, la cual no es una balanza analítica.

Tabla 7

Composición química porcentual en base a las especies metálicas de las perovskitas.

Perovskita 1		
La₂NiTiO₆		
Especie metálica	Valor teórico [% w/w]	Valor medido por XFR [% w/w]
Lantano	72,287	72,572
Níquel	15,263	15,262
Titanio	12,450	12,166

Continúa→

Perovskita 2		
La₂NiTi_{0,9}Cu_{0,1}O₆		
Especie metálica	Valor teórico [% w/w]	Valor medido por XFR [% w/w]
Lantano	71,987	71,431
Níquel	15,199	14,992
Cobre	1,648	1,708
Titanio	11,166	11,869
Perovskita 3		
La₂Ni_{0,9}Cu_{0,1}TiO₆		
Especie metálica	Valor teórico [% w/w]	Valor medido por XFR [% w/w]
Lantano	72,194	73,363
Níquel	13,721	13,048
Cobre	1,649	1,627
Titanio	12,436	11,962

4.1.2 Difracción de Rayos X

Este análisis se efectuó en un Difractómetro de Rayos X marca PANalytical EMPYREAN® series 2, que opera en una configuración θ - 2θ (geometría Bragg-Brentano) y está equipado con un tubo de rayos X de cobre (radiación $K\alpha$ $\lambda=1,54056$ Å) a 45 kV y 40 mA, perteneciente al Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales del Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CENCINAT) de la Universidad de las Fuerzas Armadas - ESPE.

Se empleó una masa aproximada de 1,1 g por cada perovskita y el análisis del difractograma se realizó sobre el promedio de seis mediciones entre los ángulos 5° a 90° (θ - 2θ) con un tamaño de paso y velocidad por paso de $0,0167^\circ$ y 40,05 s, respectivamente. Los datos proporcionados por el difractómetro al término de los análisis de XDR de cada perovskita proporcionó la información necesaria que permitió replicar los difractogramas mediante el uso de la aplicación WinPLOTR del software libre FullProf 6.20 (The FullProf Team, 2018), como se observa en la Figura 15.

Los patrones que se presentan en el difractograma de la Figura 15a, muestran los picos característicos en las posiciones 2θ que corresponden a la estructura $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, la cual posee un pico bien definido alrededor de los 32° y varios picos representativos cercanos a las posiciones 23° , 46° y $57,6^\circ$ que confirman la formación de la fase cristalina. Estos patrones fueron corroborados con trabajos reportados por Rodríguez *et al.* (2002) y Tuza (2016) para la misma perovskita.

En el difractograma de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ también se observan picos muy pequeños, debido a que en la formación de la fase cristalina es inevitable la aparición otros óxidos o pueden relacionarse con impurezas (Özbay & Yarbay, 2017). En los difractogramas de la Figura 15, es evidente una pendiente al inicio, este efecto está asociado al equipo utilizado, pues se observa el mismo efecto en los difractogramas reportados por Özbay & Yarbay (2017), quienes para la realización de su trabajo emplearon un equipo de la misma marca.

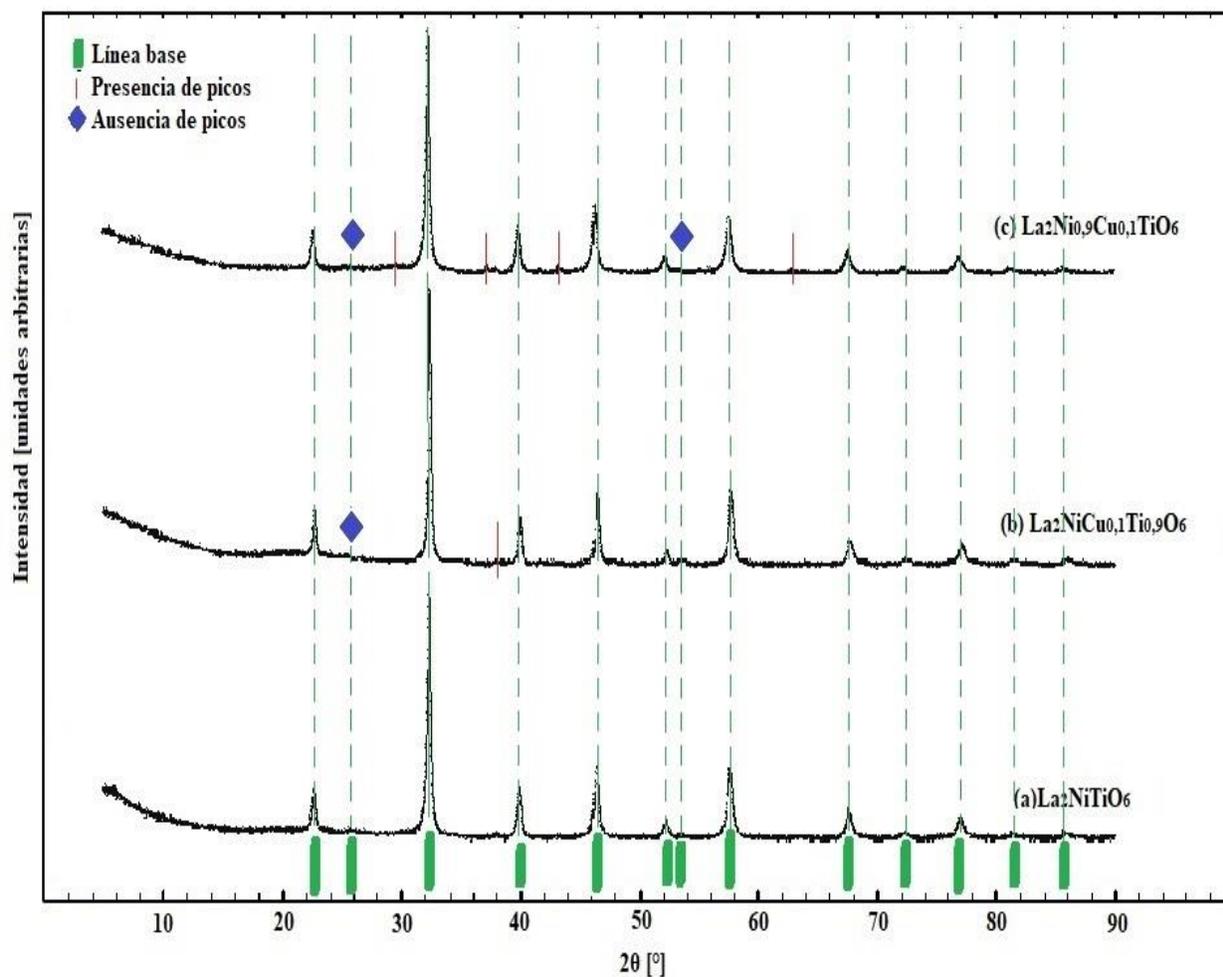


Figura 15. Difractogramas correspondientes a las perovskitas: **(a)** $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, **(b)** $\text{La}_2\text{NiTi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_6$ y **(c)** $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{TiO}_6$.

En la Tabla 8 se señalan los picos más representativos de los difractogramas de cada perovskita, evidenciando que la sustitución parcial del cobre por níquel o titanio modifica los difractogramas a través del desplazamiento, aparición o ausencia de picos, debido a las interacciones relacionadas por la variación de la concentración de los cationes si lo comparamos con el difractograma base de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, de la cual se derivan las perovskitas $\text{La}_2\text{NiTi}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{TiO}_6$ (Touahra, y otros, 2016).

Tabla 8

Comparación entre los picos de XDR más representativos de las perovskitas sintetizadas.

Posición 2θ													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
a	23	25,7	32	40	46	52,2	53,8	57,6	68	72,3	76,8	81,6	85,5
b	23,1	-	32,1	40,2	46,1	52,3	53,9	57,6	68	72,3	76,8	81,6	85,8
c	22	-	32	39,9	45,8	52	-	57,6	68	72	76,6	81,3	85,4

Debido a la similitud de posiciones 2θ de los picos para el $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ con las posiciones de los picos reportados en la literatura para el mismo material (Tuza & Souza, 2015), se puede establecer que fue sintetizado el $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ y que por tanto posee estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial Pbnm.

En el caso de los materiales que contienen cobre, la presencia de picos en posiciones 2θ similares a las posiciones de los picos para el material sin cobre indica que hubo sustitución isomórfica del Cu^{2+} por el Ni^{2+} o el Ti^{4+} del $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$. Consecuentemente, debido a la presencia de pequeñas cantidades de impurezas, se puede establecer que los materiales sintetizados $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ poseen mayoritariamente estructura de perovskita.

4.2 Caracterización de las perovskitas reducidas

A las perovskitas reducidas se las caracterizó mediante análisis de Difracción de Rayos X para determinar la formación del catalizador de $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$, para los materiales que contienen cobre, y de Ni^0 para el material que no posee cobre, después de la reducción efectuada a las perovskitas en el reactor FRN-301 de la Planta Piloto.

A las especies catalíticas derivadas de las perovskitas de aquí en adelante se las identificará como P_{1-r}, P_{2-r} y P_{3-r}, correspondientes a las perovskitas reducidas $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$, respectivamente.

4.2.2 Reducción a Temperatura Programada

Este análisis se efectuó en un equipo de Reducción a Temperatura Programada de Quimisorción marca Micromeritics®, modelo AutoChem II 2920, acoplado con un detector de conductividad térmica (TCD), perteneciente al Laboratorio de Catálisis del Área de Investigación de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador.

a) Reducción por TPR de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$

De la cantidad destinada para efectuar el análisis de TPR de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ reportada en la Tabla 6, se utilizó una masa de 0,723 g. El análisis de TPR comprendió dos etapas: la primera, que fue la fase de pretratamiento de la muestra, y la segunda en la que se efectuó propiamente la reducción.

En el pretratamiento, la masa se cargó al interior del portamuestras del equipo, que es un reactor de cuarzo similar a un tubo en forma de U y que va colocado al interior de un horno tipo

caparazón de almeja. Por el interior del reactor pasó argón como gas inerte a un flujo de 20 mL/min mientras que con el horno se elevó la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 200 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/min. Una vez alcanzado los 200 °C, se mantuvo el equipo a esta temperatura durante 20 min con la finalidad de eliminar la humedad u otros gases que pudieran estar inmersos en la muestra.

En la reducción, por el interior del reactor pasó una mezcla de gas reductor de 10% v/v de H₂(g) en argón con un flujo de 55 mL/min, mientras que con el horno se elevó la temperatura desde 200 °C hasta los 1000 °C a una tasa de calentamiento de 20 °C/min. Una vez alcanzado los 1000 °C se mantuvo el equipo a esta temperatura durante 10 min con la finalidad de que se establezca la línea base y obtener picos de mejor resolución para la P₁-r, como se observa en el perfil de la Figura 16a.

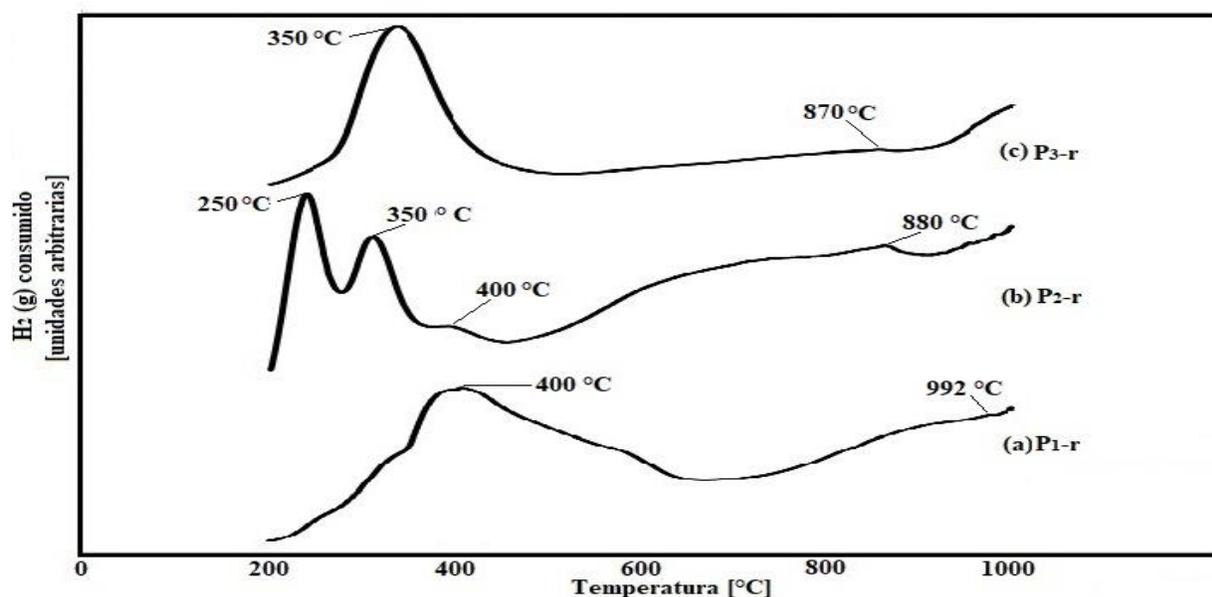


Figura 16. Resultados de TPR: (a) P₁-r (La₂NiTiO₆ reducida), (b) P₂-r (La₂NiTi_{0,9}Cu_{0,1}O₆ reducida), y (c) P₃-r (La₂Ni_{0,9}Cu_{0,1}TiO₆ reducida).

b) Reducción a Temperatura Programada del $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$

De las cantidades destinadas para efectuar el análisis de TPR en la Tabla 6 de las perovskitas $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$, se emplearon 735 mg y 814 mg, respectivamente. Las condiciones de análisis fueron idénticas a las que se utilizó para la reducción por TPR de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$. Los resultados de la reducción de las perovskitas $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ que se transforman en las especies P_{2-r} y P_{3-r} , respectivamente, se observan en los perfiles de las Figuras 16b y 16c.

El análisis de TPR reportó un perfil para la P_{1-r} , en el cual se observan dos picos principales, el primero alrededor de los 400°C referente a la reducción del Ni^{3+} a Ni^{2+} , pero también se relaciona con la reacción entre el hidrógeno de la mezcla reductora y el oxígeno adsorbido en la superficie de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$. Además, se observa un desplazamiento de la línea base del consumo de hidrógeno desde aproximadamente 500°C hasta 1000°C , que puede ser atribuido a la reducción del N^{2+} a Ni^0 , como lo reportado en literatura por Tuza (2016), lo cual constituye otra razón para establecer que fue sintetizado el $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$.

En el perfil de consumo de hidrógeno para la P_{2-r} de la Figura 17b, se observan picos en las posiciones 250°C , 350°C , 400°C y 880°C , notando un cambio evidente respecto al perfil de la P_{1-r} . No se reportan trabajos de reducción por TPR para la perovskita $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$. Sin embargo, Touahra *et al.* (2016) analizan por este mismo ensayo la reducción de la perovskita $\text{LaCu}_{0,53}\text{Ni}_{0,47}\text{O}_3$, mientras que Hu *et al.* (2012) analizaron la reducción de la perovskita $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ lo que les permitió evidenciar tres picos en cada uno de sus trabajos.

Así, se pudo suponer que el primer pico alrededor de los 250 °C corresponde a una pronta reducción del Cu^{2+} al Cu^{1+} , el segundo pico localizado en 350 °C obedece a la reducción del Cu^{2+} al Cu^{1+} que no se redujo en la etapa inicial y de la reducción del Ni^{3+} al Ni^{2+} , así como a la reacción de hidrógeno de la mezcla reductora con el oxígeno adsorbido en la perovskita. El tercer pico localizado cerca de los 400 °C se atribuye a la reducción del Cu^{1+} al Cu^0 . Finalmente, el cuarto pico localizado cerca de los 880°C se relaciona con la reducción de cierta cantidad de Ni^{2+} a Ni^0 .

Finalmente, en el perfil de la $\text{P}_3\text{-r}$ de la Figura 16c se observan dos picos, el primero alrededor de los 350 °C, que indica la reducción del Ni^{3+} a Ni^{2+} y del Cu^{2+} a Cu^{1+} que seguidamente se reduce desde Cu^{1+} a Cu^0 , así como también la reacción de hidrógeno de la mezcla reductora con el oxígeno adsorbido en la perovskita (Touahra, y otros, 2016). Mientras que el segundo pico localizado alrededor de los 870 °C se asocia a la reducción de cierta cantidad de Ni^{2+} a Ni^0 .

4.2.1 Difracción de Rayos X

La Difracción de rayos X fue realizada en las mismas condiciones experimentales descritas en el Capítulo III – Síntesis y Caracterización de las Perovskitas. Para la presentación de los resultados experimentales fue utilizada la aplicación WinPLOTR del software libre FullProf 6.20 (The FullProf Team, 2018), y se presentan en la Figura 16.

En el difractograma de la Figura 17a, correspondiente a la $\text{P}_1\text{-r}$, se observa la aparición de picos alrededor de las posiciones 2θ en 44,5°, 52° y 76,6° que lo diferencian del difractograma que se obtuvo para la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, lo que evidenció la generación del Ni^0 , que es la especie activa en la estructura de la $\text{P}_1\text{-r}$ tras el proceso reductor efectuado en la Planta Piloto, valor que

se encuentra reportado en la reducción de la misma perovskita por Tuza & Souza (2015) y Pereñíguez *et al.* (2010).

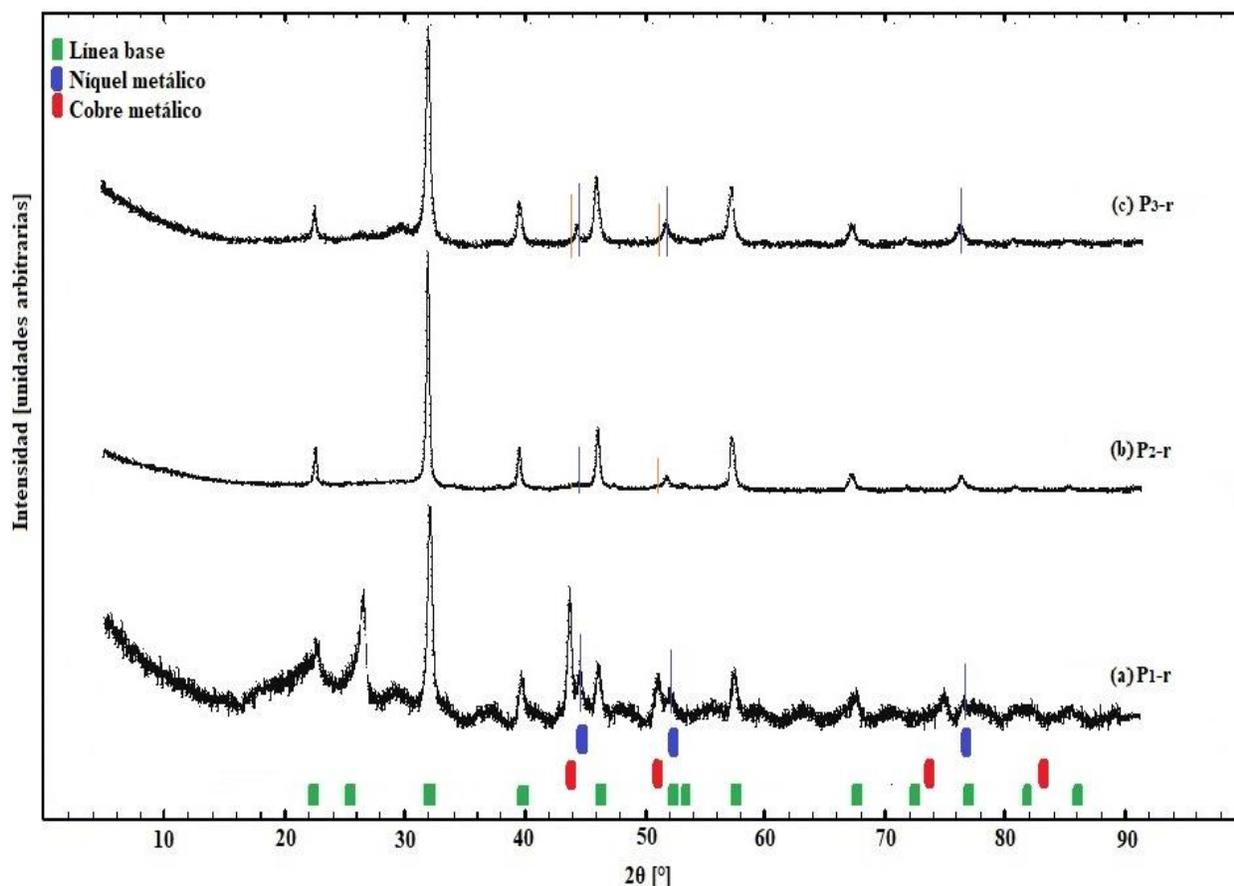


Figura 17. Difractogramas correspondientes a las especies catalíticas: **(a)** P_{1-r} (La₂NiTiO₆ reducida), **(b)** P_{2-r} (La₂NiTi_{0,9}Cu_{0,1}O₆ reducida), y **(c)** P_{3-r} (La₂Ni_{0,9}Cu_{0,1}TiO₆ reducida).

En la Tabla 9 se comparan las posiciones de los picos para el Ni⁰ o el Cu⁰ con las posiciones similares de picos de los difractogramas de rayos X de las muestras sintetizadas después de la reducción. Se puede establecer coincidencia de picos únicamente para la comparación de los reportados para el Ni⁰ y para los de la muestra P_{1-r}, y para la muestra P_{3-r}, únicamente para el caso del pico en posición 2θ igual a 44,5°.

Tabla 9

*Presencia de Ni⁰ y Cu⁰ en las distintas perovskitas reducidas (+notable, *leve, /nula).*

Posición 2θ							
	Ni ⁰			Cu ⁰			
	44,5	52	76,5	44	51	74	83,4
P_{1-r}	+	+	+	/	/	/	/
P_{2-r}	*	/	/	/	*	/	/
P_{3-r}	+	*	*	*	*	/	/

Los patrones 2θ se obtuvieron de Collins *et al.* (2012). Como puede ser evidenciado en el difractograma de la Figura 17b, correspondiente a la P_{2-r}, se observa la aparición de un pequeño pico en las posiciones 2θ: 44,5°, por lo cual, el difractograma generado para el caso de la perovskita La₂NiTi_{0,9}Cu_{0,1}O₆ experimenta una mínima modificación. Esto puede ser un indicativo de la presencia de Ni⁰ en bajas cantidades y de Cu⁰ dentro de la estructura cristalina del Ni⁰, formando la aleación Ni⁰-Cu⁰. Además, el mantenimiento de la estructura de perovskita después del proceso de reducción indica una fuerte interacción entre los cationes que constituyen la perovskita. Resultados similares han sido reportados en la literatura para el caso de la sustitución parcial del Ti⁴⁺ del La₂NiTiO₆ por Co²⁺ (Tuza & Souza, 2015).

En el difractograma de la Figura 17c, correspondiente a la P_{3-r}, se observa la aparición de picos en la posición 2θ alrededor de 44,5°, 52° y 76,6° que indica la presencia de Ni⁰, como es

indicado por la ficha cristalográfica número 4-850 de la Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

Debido a que no es evidente la presencia de Cu^0 , cuando se compara las posiciones de los picos 2θ del Difractograma de rayos X para el $\text{P}_3\text{-r}$ y para el Cu^0 reportado en la literatura, y en concordancia a lo establecido en el perfil de Reducción a Temperatura Programada para el $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$, se puede establecer que el Cu^0 se encuentra en la muestra dentro de la estructura cristalina del Ni^0 , formando la aleación $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$. Cabe resaltar que el La^{+3} y el Ti^{+4} en la estructura cristalina del $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ no se reducen como lo indica Tuza (2015).

En el caso de la $\text{P}_1\text{-r}$, mediante el análisis de los picos del difractograma de la Figura 17a, se pudo establecer que se obtuvo Ni^0 soportado sobre La_2TiO_5 y $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ que no se redujo, ya que los resultados del difractograma y las condiciones de reducción son semejantes a las reportadas por Tuza (2015). En el caso de la $\text{P}_2\text{-r}$ se obtuvo $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$ soportado en $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ que no se redujo, y en el caso de la $\text{P}_3\text{-r}$ se obtuvo $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$ soportado en $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ que no se redujo.

Como puede evidenciarse en los difractogramas de rayos X, existe la presencia de Ni^0 para la $\text{P}_1\text{-r}$ y de la aleación $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$ en las $\text{P}_2\text{-r}$ y $\text{P}_3\text{-r}$, lo cual permite establecer que se obtienen los catalizadores propuestos, y que para el caso de la $\text{P}_2\text{-r}$, las condiciones de reducción empleadas para el presente trabajo permiten leve reducción de la muestra.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Fueron sintetizadas las perovskitas $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, $\text{La}_2\text{NiCu}_{0,1}\text{TiO}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$, utilizando el método Pechini

La técnica de Fluorescencia de Rayos X permitió establecer que la composición química de los materiales sintetizados fue similar a la composición química teórica.

La técnica de Difracción de Rayos X sugiere que el $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ sintetizado posee estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial Pbnm. En el caso del $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$, se sugiere que los dichos compuestos están mayoritariamente compuestos por fases de perovskita.

Además, los difractogramas indican que a pesar de que todas las perovskitas se redujeron bajo los mismos parámetros de reducción, se consiguió reducir mayormente $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ en comparación a $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ y $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$. Después de la reducción del $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, se obtuvo Ni^0 soportado sobre La_2TiO_5 , y sobre $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$ no reducido. También, en el caso de los materiales que contienen cobre, como en la P_{2-r}, se obtuvo $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$ soportado en $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ que no se redujo, y en la P_{3-r} se obtuvo $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$ soportado en $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ que no se redujo.

La técnica de Reducción a Temperatura Programada permitió evidenciar que, en el caso de la perovskita $\text{La}_2\text{NiTiO}_6$, reducida se observaron los picos en 400 °C referente a la reducción del Ni^{3+} a Ni^{2+} , y en 990 °C que puede ser atribuido a la reducción del Ni^{2+} a Ni^0 . En el caso de la

perovskita $\text{La}_2\text{NiTi}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_6$ reducida se observaron los picos en 250 °C que corresponde a una pronta reducción del Cu^{2+} al Cu^{1+} , en 350 °C a la reducción del Cu^{2+} al Cu^{1+} , no reducido en la etapa anterior junto con la reducción del Ni^{3+} al Ni^{2+} , en 400 °C atribuido a la reducción del Cu^{1+} al Cu^0 y en 880°C que se relacionaría con la reducción de cierta cantidad de Ni^{2+} a Ni^0 .

Para la perovskita $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{TiO}_6$ reducida se observaron los picos en 350 °C, que indica la reducción del Ni^{3+} a Ni^{2+} y del Cu^{2+} a Cu^{1+} seguida de la reducción del Cu^{1+} a Cu^0 , así como un segundo pico localizado alrededor de los 870 °C relacionado a la reducción de poca cantidad de Ni^{2+} a Ni^0 .

6.2 Recomendaciones

Para evaluar el fenómeno de la actividad catalítica de las perovskitas reducidas en la Planta Piloto se debe dar apertura a propuestas de investigación que requieran de especies catalíticas y así analizar los efectos relacionados con las propiedades que presentan los catalizadores que se obtuvieron en este trabajo.

Realizar la reducción de los materiales sintetizado en temperaturas superiores 800 °C.

En vista de que el fenómeno actual es la reutilización de las materias primas, es prometedor efectuar la síntesis de las perovskitas de este trabajo, pero a partir de especies metálicas recuperadas de algún proceso industrial, por ejemplo, especies que procedan de una unidad catalítica, ya que mayormente las empresas dedicadas al negocio petrolero desechan de las refinerías gran cantidad de sólidos cuando los catalizadores han perdido su actividad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

4to Congreso & Expo GAS. (6-7 de Octubre de 2017). GAS. Salinas.

Aftalion, F. (1991). *A History of the International Chemical Industry*. Philadelphia: Chemical Heritage Press. Recuperado el 19 de Mayo de 2018, de <https://books.google.com.ec>

Athayde, D. (Enero de 2015). *Synthesis and characterization of perovskite materials for production of mixed ionic and electronic conduction membranes*. (Master's Degree in Chemical Engineering). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. Recuperado el 10 de Junio de 2018, de http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/BUBD-A7LKK4/disserta__o__daniel_d._athayde.pdf?sequence=1.

Bain & Company. (Diciembre de 2014). *Línea base de las industrias del Ecuador*. Recuperado de: Recuperado el 12 de Julio de 2018, de http://servicios.industrias.gob.ec/siipro/downloads/temporales/10_Producto1%20Linea%20de%20Base.compressed.pdf.

Boudart, M. (1997). Principles of Heterogeneous Catalysis. En M. Boudart, D. Burtron, & H. Heinemann, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (págs. 1-13). doi:10.1002/9783527610044.hetcat0002

Briceño, S., Bolaños, G., & Rodríguez, J. (2009). $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ obtenida por el Método Pechini. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 469-476. Recuperdo el 16 de Junio de 2018, de <http://rlmm.org/archives.php?=/archivos/S01/N1/RLMMArt-09S01N2-p469>.

- Brown, T. (2014). *Química, la ciencia central* (Decimosegunda ed.). México D.F.: Pearson Educación.
- Burtron, D. (1997). Development of the Science of Catalysis. En M. Boudart, & D. H. Burtron, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (págs. 13-35). doi:10.1002/9783527610044.hetcat0002
- Chang, R., & College, W. (2002). *Química* (Séptima ed.). México D.F., Mc-Graw-Hill.
- Chara, S., & Benavides, A. (2016). Síntesis y catálisis de las perovskitas $MgTiO_3$ y $CaTiO_3$. *Scientia et Technica*, 1-9. Recuperado el 14 de Agosto de 2018, de <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/7786/541395CHA469.pdf?sequence=1>.
- Chavarriaga, E., Betancur, G., & Montoya, J. (2012). Síntesis y caracterización de pigmentos tipo espinela $CuCr_2O_4$ a través del método autocombustión en solución. *Redalyc.org: Revista Lasallista de investigación*, 9(1), 62-69. Recuperado el 05 de Julio de 2018, de <https://www.redalyc.org/pdf/695/69524955010.pdf>.
- Correa, R. (17 de Septiembre de 2012). Decreto Ejecutivo. N.- 1303. Quito, Pichincha, Ecuador.
- Cruz, D., & Bulbulian, S. (2004). Síntesis de silicatos de litio por el metodo modificado de combustión. *XII Congreso Técnico Científico ININ-SUTIN*, (págs. 22-25). México D.F.
- Cuevas, R. (2009). Métodos de preparación de catalizadores sólidos. *Preparación de catalizadores soportados*, (págs. 1-37). Recuperado el 17 de Septiembre de 2018, de https://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Preparacion_7191.pdf.

- De León, E., Puente, E., García, L., & López, M. (2012). Nanopartículas de Ni/NiO y Cu-Ag obtenidas mediante el método de Pechini: síntesis y caracterización. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 25(3), 183-187. Recuperado el 03 de Junio de 2018, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-35212012000300008.
- Del Toro, R., Hernández, P., Díaz, Y., & Brito, J. (2013). Synthesis of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ perovskites nanocrystals by Pechini sol-gel method. *Materials Letters*, 107, 231-234. doi:10.1016/j.matlet.2013.05.139
- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., & Turek, T. (2009). Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. *Wiley Online Library*, 1-110. doi:10.1002/14356007.a05_313.pub2
- Fernades, J., Melo, D., Zinner, L., & Salustiano, C. (2002). Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO_3 perovskite via Pechini method. *Materials Letters*, 53, 122-125. Recuperado el 19 de Septiembre de 2018, de http://www.nanotecnologia.com.br/redecmdmc/lab/arquivos_publicacoes/681_Low-temperature%20synthesis%20of%20single-phase%20crystalline%20LaNiO3.pdf.
- Fogler, S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (Cuarta ed.). México D.F.: Pearson Educación.
- Freedonia. (Diciembre de 2014). *World Catalysts*. Obtenido de Freedonia Group. Recuperado el 15 de Junio de 2018, de <https://www.freedoniagroup.com/industry-study/world-catalysts-3217.htm>.

- García, L., Goldwasser, M., & López, C. (2011). Estructura metálica de catalizadores basados en perovskita $\text{La}_{1-y}\text{Ce}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en metano reformado con CO_2 y O_2 . *Avances en ciencia e ingeniería*, 25-36. Recuperado el 17 de Octubre de 2018, de <https://www.redalyc.org/pdf/3236/323627682003.pdf>.
- Guerrero, C., Sánchez, F., Roger, A., & Claire, C. (Abril de 2008). Síntesis sol-gel de catalizadores de hierro soportados sobre sílice y titanía para la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído. *Ingeniería e investigación*, 28(1), 72-80. Recuperado el 26 de Septiembre de 2018, de http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0120-56092008000100008&scrip=sci_abstract&tIng=es.
- Guo, X., Mao, D., Wang, S., & Lu, G. (2009). Combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO_2 catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Catalysis Communications*, 10, 1661-1664. doi:10.1016/j.catcom.2009.05.004
- Gutiérrez, L. (2005). El hidrógeno, combustible del futuro. *Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 99(1), 49-67. Recuperado el 23 de Julio de 2018, de <http://www.rac.es/ficheros/doc/00447.pdf>.
- Heinemann, H. (1997). Development of Industrial Catalysis. En M. Boudart, D. Burtron, & H. Heinemann, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (págs. 35-48). doi:10.1002/9783527610044.hetcat0002
- Hu, R., Ding, R., Chen, J., Hu, J., & Zhang, Y. (2012). Preparation and catalytic activities of the novel double perovskite-type oxide $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ for methane combustion. *Catalysis Communications*, 21, 38-41. doi:10.1016/j.catcom.2012.01.008

- Hwang, J., Rao, R. G., & Katayama, Y. (2017). Perovskites in catalysis and electrocatalysis. *Science*, 358(6364), 751-756. doi:10.1126/science.aam7092
- Kernar, J. (2007). Glycerol as a platform chemical: Sweet opportunities on the horizon? *Lipid Technology*, 19(11), 249-253. doi:10.1002/lite.200700079
- Khani, Y., Shariatinia, Z., & Bahadoran, F. (2016). High catalytic activity and stability of ZnLaAlO₄ supported Ni, Pt and Ru nanocatalysts applied in the dry, steam and combined dry-steam reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*, 1-46. doi:10.1016/j.cej.2016.04.108
- Labhassetwar, N., Saravanan, G., Megarajan, S., & Manwar, N. (2015). Perovskite-type catalytic materials for environmental applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16, 1-13. doi:10.1088/1468-6996/16/3/036002
- Loveng, T., Grande, T., & Einarsrud, M. (2015). Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films. *Sustainable Energy Technology*, 1-21. doi:10.1007/978-3-319-19454-7_130-1
- Lugo, C., García, E., Pérez, P., & Castillo, H. (2010). Síntesis de óxidos mixtos de Co, Ni y Cu sobre MgO por el método de combustión con úrea y estudio en la reacción de reformado seco de metano con CO₂. *Ciencia e Ingeniería*, 31(1), 53-60. Recuperado el 20 de Octubre de 2018, de <https://www.redalyc.org/pdf/5075/507550787006.pdf>.
- Meléndez, C., & Camacho, A. (2009). Espectrometría de fluorescencia de rayos X. *Aventuras del pensamiento*, 1-4. Recuperado el 12 de Septiembre de 2018, de

https://http://www.uachnet.mx/extension_y_difusion/synthesis/2009/08/20/espectrometria_de_flourescencia_de_rayos_X.pdf.

Morales, Á., Ramírez, A., & Carrillo, F. (2010). Caracterización de productos metálicos de catalizadores gastados utilizados en la industria petrolera. *Avances en Ciencia e Ingeniería*, 1(2), 15-24. Recuperado el 13 de Octubre de 2018, de http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/2010/Vol1/Nro2/2-ACI1009-10-full.pdf.

Mota, N. (2014). *RUIdeRA*. Estructura y actividad de catalizadores derivados de la perovskita LaCoO_3 modificada con Ru en el reformado oxidativo de combustible diésel. Recuperado el 18 de Septiembre de 2018, de <https://ruidera.uclm.es/xmlui/handle/10578/6022>.

Nadia, G. (31 de Mayo de 2016). *Catalisis*. Recuperado el 25 de Noviembre de 2018, de https://issuu.com/nadiabh/docs/catalisis_proyecto.docx.

Ocaña, M. (2005). *Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: aplicación en catálisis básica*. (Tesis Doctoral). Universidad Complutense de Madrid. Madrid. Recuperado el 26 de Noviembre de 2018, de <https://eprints.ucm.es/7131/>.

Ocsachoque, M. (2012). *Desarrollo de catalizadores metálicos soportados para la obtención de gas de síntesis*. (Tesis Doctoral). Universidad Nacional de La Plata. La Plata. Recuperado el 19 de Septiembre de 2018, de <https://sedici.unlp.edu.ar/handle/1091572768>.

Özbay, W., & Yarbay, S. (2017). Preparation and characterization of LaMnO_3 and LaNiO_3 perovskite type oxides by the hydrothermal synthesis method. *AIP Conference Proceedings*(1809), 020040 (1-9). doi:10.1063/1.4975455

- Paredes, L., Saavedra, I., Linares, T., & Garrido, A. (2001). Síntesis y caracterización de catalizadores del sistema Ni-Cu soportados sobre arcilla y alúmina y su aplicación en la hidrogenación de aceites. *Revista Peruana de Química*, 44-47. Recuperado el 07 de Septiembre de 2018, de <http://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/quim/article/view/4277>.
- Pechini, M. (1967). *USA Patent No. 3'330.697*. Recuperado el 23 de Junio de 2018, de <https://patents.google.com/patent/US3330697A/en>
- Perego, C., & Villa, P. (1997). Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, 34(3), 281-305. doi:10.1016/S0920-5861(96)00055-7
- Pereñíguez, R., González, V., Holgado, J., & Caballero, A. (2010). Synthesis and characterization of a LaNiO₃ perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 93, 346–353. doi:10.1016/j.apcatb.2009.09.040
- Pérez, J., Ritter, C., Pérez, D., Mather, G., García, F., & Amador, U. (2011). Synthesis, structures and electrical transport properties of the La_{2-x}Sr_xNiTiO_{6-d} (0=<x=<0.5) perovskite series. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 13195–13204. doi:10.1039/c1jm11975c
- Piñeros, A., Moreno, L., & Valencia, J. (2006). Síntesis y caracterización de niquelita de lantano. *Revista colombiana de física*, 38(1), 1-4. Recuperado el 27 de Octubre de 2018, de <https://www.researchgate.net/publication/28110595>.
- Puente, B., & García, A. (2012). Nanopartículas de Ni/NiO y Cu-Ag obtenidas mediante el método de Pechini: síntesis y caraterización. *Sociedad Mexicana de Ciencia y tecnología de Superficies y Materiales*, 183-187.

- Rodríguez, E., Álvarez, M., López, M., Veiga, L., & Pico, C. (1999). Structural, Electronic, and Magnetic Characterization of the Perovskite $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Journal of Solid State Chemistry*, 148, 479-486. doi:jssc.1999.8483
- Rodríguez, E., López, M., Campo, J., Veiga, M., & Pico, C. (2002). Crystal and magnetic structure of the perovskites La_2MTiO_6 . *Journal of Materials Chemistry*, 2798–2802. doi:10.1039/b202504n
- Santos, J., Souza, M., Ruiz, J., & Melo, D. (2012). Synthesis of LaNiO_3 Perovskite by the Modified Proteic Gel Method and Study of Catalytic Properties in the Syngas Production. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(10), 1858-1862. doi:10.1590/S0103-50532012005000052
- Schwarz, J., & Contescu, C. (1995). Methods for Preparation of Catalytic Materials. *American Chemical Society (ACS): Chemical Reviews*, 95(3), 477-510. doi:10.1021/cr00035a002
- Sierra, G., Batiot, C., Barrault, J., & Mondragón, F. (2008). Producción de hidrógeno y nanotubos de carbono por descomposición de metano sobre $\text{Ni}^\circ/\text{La}_2\text{O}_3$ obtenido a partir de la perovskita $\text{LaNiO}_{3-\delta}$. *Revista Facultades e Ingeniería Universidad de Antioquia*, 7-19. Recuperado el 25 de Octubre de 2018, de www.scielo.org.co/pdf/rfiua/n44/n44a01.pdf.
- Smith, J. (1991). *Ingeniería de la cinética química* (Sexta ed.). México D.F.: McGraw-Hill Book Company.
- Stege, P. (2012). *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas*. Recuperado el 30 de Octubre de 2018, de

http://www.conicet.gov.ar/new_scp/detalle.php?keywords=&id=32212&congresos=yes&detalles=yes&congr_id=1361535.

Touahra, F., Rabahi, A., Chebout, R., Boudjemaa, A., Lerari, D., Sehalia, M., Bachari, K. (2016). Enhanced catalytic behaviour of surface dispersed nickel on LaCuO₃ perovskite in the production of syngas: An expedient approach to carbon resistance during CO₂ reforming of methane. *International journal of hydrogen energy*, 1-10. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.12.062

Tuza, P. (2016). *CATALISADORES A BASE DE PEROVSKITAS DUPLAS DE NÍQUEL PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO METANO*. (Tese doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

Tuza, P., & Souza, M. (2015). Steam Reforming of Methane Over Catalyst Derived from Ordered Double Perovskite: Effect of Crystalline Phase Transformation. *Catalysis*, 1-7. doi:10.1007/s10562-015-1617-1

Tuza, P., & Souza, M. (2015). Substituição parcial do Ti⁴⁺ ou do Ni²⁺ da perovskita dupla La₂NiTiO₆ por Co²⁺ e seu efeito na reforma a vapor de metano. *Anais do 18o Congresso Brasileiro de Catálise*, (págs. 1-6). Bahía.

Tuza, P., Manfro, R., Ribeiro, N., & Souza, M. (2013). Production of renewable hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-Cu catalysts derived from hydrotalcite precursors. *Renewable Energy*, 50, 408-414. doi:10.1016/j.renene.2012.07.006

- UA-STI. (2017). Recuperado el 05 de Octubre de 2018, de Espectroscopía de fluorescencia de rayos X: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-de-fluorescencia-de-rayos-x.html>.
- Yang, W., Liu, X., & Lin, Y. (2012). Structure, magnetic, and dielectric properties of $\text{La}_2\text{Ni}(\text{Mn}_{1-x}\text{Tix})\text{O}_6$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, *111*, 084106 (1-9). doi:10.1063/1.4704392
- Yue, C. (2015). *Towards Novel Solid Acids*. (Doctoral Thesis). Eindhoven University of Technology. Eindhoven. Recuperado el 12 de Octubre de 2018, de <https://pure.tue.nl/ws/files/4042660/785934.pdf>.
- Zheng, J., Lang, X., & Wang, C. (2014). Effect of Preparation Method on Catalytic Properties of Double Perovskite Oxides $\text{LaSrFeMo}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_6$ for Methane Combustion. *Scientific Research: Advances in Chemical Engineering and Science*, *4*, 367-373. doi:10.4236/aces.2014.43040
- Zhu, J., Li, H., & Zhong, L. (2014). Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications. *American Chemical Society (ACS): Catalysis*, *4*(9), 2917-2940. doi:10.1021/cs500606g

ANEXOS



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por el señor: **Diego Leonel Yauli Santos**.

En la ciudad de Latacunga, a los 29 días de enero de 2019.

Aprobado por:

PhD. Pablo Tuza
DIRECTOR DEL PROYECTO

Certificado por:

PhD. Román Rodríguez
DIRECTOR DEL PROYECTO



Abg. Darwin Albán
SECRETARIO ACADÉMICO