



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – PROCESOS

ESTUDIO DEL PROCEDIMIENTO DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN DE
HIDROTALCITAS TERNARIAS Co_2MgAl COMO CATALIZADORES PARA LA
HIDRODESOXIGENACIÓN DE ÁCIDO ESTEÁRICO

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

I.Q. JESÚS ARIEL AGUIRRE ESCALANTE

TUTOR:

DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO. (JULIO-2023)



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís

Secretario: Dra. Dora Alicia Solís Casados

1 er. Vocal: Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

2 do. Vocal: Dra. Julia Aguilar Pliego

3 er. Vocal: Dr. José Antonio Toledo Antonio

Lugar donde se realizó la tesis: Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT),
Departamento de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme las puertas para formarme profesionalmente.

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por confiar en mí y permitirme trabajar en la UNICAT. Gracias por todo su apoyo, guía, consejos y tiempo, así como mostrarme la dedicación y el gusto que se debe tener al momento de hacer investigación.

Al jurado conformado por el Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís, la Dra. Dora Alicia Solís Casados, la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre, la Dra. Julia Aguilar Pliego y el Dr. José Antonio Toledo Antonio por el tiempo dedicado y el apoyo brindado en la revisión y retroalimentación de esta tesis.

Al Dr. Rogelio Cuevas García por su absoluta disposición y apoyo tanto en lo académico como en lo técnico durante la realización de este proyecto.

A la Dra. Perla Yolanda Castillo Villalón por compartirme su conocimiento y experiencia, así como enseñarme la disciplina con la que debe trabajar un investigador.

A la Dra. Aline Villarreal Medina por sus consejos y por ser parte de mi formación como docente.

A mis compañeros de la UNICAT, a Marcela Liliana Espinoza Almereya, José Luis Sánchez Cupil, Giselle Alejandra Cruz Cruz, Roberto Carlos Sánchez Cabañas y Uriel Manuel Chacón Argáez, por su disposición para ayudar y su amistad.

Al M.C. Cristian Enrique Torres Salcido por estar siempre presente, por sus consejos y por siempre apoyarme incondicionalmente en lo personal y profesional.

A la Q.I. María Cecilia Salcedo Luna por su apoyo para realizar las pruebas de difracción de rayos X de polvos en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII).

A la Dra. Lorena Martínez de la Cruz por su apoyo para realizar las pruebas de análisis térmico en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII).

Al I.Q. Rafael Iván Puente Lee por su apoyo para realizar las pruebas de microscopía electrónica en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII).

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) de la UNAM y a la Dra. Selene Rubí Islas Sánchez por la caracterización mediante la técnica de espectroscopía de dispersión Raman.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría con CVU 1146850.

Al apoyo financiero otorgado por los proyectos DGAPA-PAPIIT-IN112021, PAIP-FQ 5000-9222 y PAIP-FQ 5000-9072.

Al apoyo otorgado por el Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (PAEP) de la UNAM para asistir a un congreso internacional.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS	6
ÍNDICE DE FIGURAS	7
RESUMEN	8
ABSTRACT	9
Capítulo I. INTRODUCCIÓN	10
Capítulo II. MARCO TEÓRICO	14
Antecedentes	14
Biocombustibles	14
Hidrotratamiento de aceites vegetales	16
Hidróxidos laminares dobles	19
Tratamiento térmico de los LDH	22
Actividad de catalizadores basados en LDH	24
Planteamiento del problema	26
Justificación	26
Objetivo general	27
Objetivos específicos	27
Hipótesis	28
Capítulo IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
Métodos	30
Preparación de la hidrotalcita ternaria Co_2MgAl	30
Calcinación y reducción de la hidrotalcita ternaria Co-Mg-Al	31
Nomenclatura	33
Evaluación de la actividad catalítica	34
Caracterización	35
Análisis termogravimétrico (TGA)	35
Difracción de rayos X de polvos (XRD).....	35
Fisisorción de N_2 (BET).....	36
Espectroscopía de dispersión Raman.....	36
Reducción a temperatura programada (TPR- H_2)	37
Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	37
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	38
Capítulo V. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN	39
Síntesis de la hidrotalcita Co_2MgAl	39
Propiedades texturales de la hidrotalcita Co_2MgAl	42
Análisis termogravimétrico de la hidrotalcita Co_2MgAl	44
Estudio de la actividad catalítica en la HDO de ácido esteárico – ácido palmítico	45
Efecto de la temperatura de calcinación en la formación de óxidos metálicos	48

Efecto de la rampa de calentamiento durante el proceso de calcinación	54
Efecto de la temperatura de reducción sobre la actividad y selectividad	58
Capítulo VI. CONCLUSIONES	67
REFERENCIAS.....	68
ANEXOS.....	77
ANEXO 1. Cálculo de cristalinidad y tamaño de cristal por XRD.....	77
ANEXO 2. Parámetros de red de la hidrotalcita Co_2MgAl	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de las propiedades del diésel y sus alternativas renovables [4].	15
Tabla 2. Catalizadores utilizados en la HDO de ácido esteárico.	17
Tabla 3. Iones utilizados en la estructura de una hidrotalcita.	20
Tabla 4. Condiciones comunes para la síntesis de hidróxidos laminares dobles.	21
Tabla 5. Tamaño de partícula de Ni de una hidrotalcita $\text{Ni}_{0.38}\text{Mg}_{2.62}\text{Al}$ calcinada a 800 °C y reducida a diferentes temperaturas [36].	24
Tabla 6. Concentración de los iones utilizados para la síntesis de la hidrotalcita.	30
Tabla 7. Condiciones utilizadas para el proceso de calcinación.	32
Tabla 8. Condiciones utilizadas en el proceso de reducción.	33
Tabla 9. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.	33
Tabla 10. Parámetros de red de la hidrotalcita Co_2MgAl	41
Tabla 11. Propiedades texturales de la hidrotalcita Co_2MgAl	42
Tabla 12. Actividad y selectividad hacia productos obtenidos de la HDO de la mezcla ácido esteárico-ácido palmítico observadas experimentalmente.	47
Tabla 13. Grado de cristalinidad y tamaño de cristal de la hidrotalcitas calcinadas a diferentes temperaturas.	50
Tabla 14. Posición característica de los picos Raman para diferentes especies.	52
Tabla 15. Consumo de H_2 de la hidrotalcita calcinada a diferentes temperaturas.	60
Tabla 16. Consumo de H_2 de la hidrotalcita sin calcinar.	64
Tabla 17. Cálculo de la cristalinidad para la muestra CMA500/5.	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Rutas de reacción para DCX, DCN y HDO de un ácido carboxílico.....	13
Figura 2. Estructura general de una hidrotalcita.....	19
Figura 3. Esquema de la interacción de un ácido carboxílico e hidrógeno con sitios activos de un catalizador Co/MgO/Al ₂ O ₃ . a) Adsorción de H ₂ y del grupo carbonilo. b) Disociación del H ₂ e hidrogenación del ácido.....	25
Figura 4. Etapas de la metodología experimental.....	29
Figura 5. Sistema dinámico de calcinación.....	31
Figura 6. Programa de temperatura utilizado para el proceso de calcinación.....	31
Figura 7. Programa de temperatura utilizado para el proceso de reducción.....	32
Figura 8. Difractograma de la hidrotalcita Co ₂ MgAl sintetizada.....	40
Figura 9. Esquema de los parámetros de red en una hidrotalcita ternaria.....	41
Figura 10. Isotherma de adsorción-desorción de la hidrotalcita Co ₂ MgAl.....	43
Figura 11. Termograma TGA de la hidrotalcita Co ₂ MgAl.....	44
Figura 12. Esquema de reacción propuesto.....	47
Figura 13. Difractogramas de la hidrotalcita Co ₂ MgAl calcinada a diferentes temperaturas y, como referencia, sin calcinar (HT).....	49
Figura 14. Espectros Raman de la hidrotalcita calcinada a diferentes temperaturas.....	51
Figura 15. Efecto de la temperatura de calcinación sobre k' y S.....	54
Figura 16. Difractogramas de la hidrotalcita Co ₂ MgAl calcinada con diferente rapidez de calentamiento y, como referencia, sin calcinar (HT).....	55
Figura 17. Cristalinidad y tamaño de cristal para diferente temperatura y rapidez de calcinación de la hidrotalcita Co ₂ MgAl.....	56
Figura 18. Espectros Raman de la hidrotalcita calcinada a 500 °C y rapidez de calentamiento variable.....	57
Figura 19. Termogramas TPR de la hidrotalcita calcinada a diferentes temperaturas.....	59
Figura 20. Efecto de la temperatura de reducción sobre k' y S.....	61
Figura 21. Termograma TPR de hidrotalcita Co ₂ MgAl sin calcinar.....	62
Figura 22. Termograma TPR de hidrotalcita Co ₂ MgAl sin calcinar con región isotérmica a 500°C por 2 h.....	63
Figura 23. Reducibilidad de la hidrotalcita a diferentes condiciones de calcinación.....	65
Figura 24. Reducibilidad normalizada por especie de cobalto de la hidrotalcita a diferentes condiciones de calcinación.....	65
Figura 25. Difractograma de la muestra CMA500/5 para el cálculo de la cristalinidad.....	78
Figura 26. Difractograma de la muestra CMA500/5 para el cálculo del tamaño de cristal.....	80
Figura 27. Parámetros de red del sistema hexagonal.....	81

RESUMEN

En el presente trabajo se analiza el efecto que tienen los procesos de calcinación y reducción de una hidrotalcita Co_2MgAl sobre la actividad y selectividad en la reacción de HDO utilizando como molécula modelo ácido esteárico, ya que es un producto intermedio de la HDO de ácido ricinoleico, principal componente del aceite de ricino, posible fuente de diésel verde.

Los resultados obtenidos por medio de las técnicas de XRD y Raman, muestran que el proceso de calcinación de la hidrotalcita Co_2MgAl da lugar a la formación de una mezcla de óxidos denominada óxido laminar doble y la temperatura a la que se lleva a cabo la calcinación influye en la cristalinidad y el tipo de especies de cobalto formadas como el Co_3O_4 o el CoAl_2O_4 mientras que la velocidad de calentamiento no genera cambios en el sólido obtenido. Por otro lado, para el proceso de reducción, estudiado mediante la técnica de TPR, se encontró que la reducibilidad de las especies de cobalto depende de la temperatura de calcinación, obteniéndose especies menos reducibles cuando la calcinación se lleva a cabo a mayor temperatura (600°C). Al momento de realizar la reducción del producto de la calcinación del hidróxido laminar doble, tiene lugar la formación de partículas de cobalto metálico sobre una mezcla de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, obteniéndose un catalizador que posee tanto sitios metálicos como básicos con aplicación en la reacción de hidredesoxigenación. A partir de las pruebas de actividad, cuantificando reactivos y productos mediante las técnicas de FTIR-ATR y GC, se encontró que la temperatura de reducción tiene un efecto negativo sobre la actividad del catalizador observada en la reacción de hidredesoxigenación de ácido esteárico, donde se tiene un posible crecimiento del tamaño de partícula metálica al momento de reducir el cobalto a temperaturas mayores de 600°C . También se encontró que la omisión del proceso de calcinación en la síntesis del catalizador permite obtener una mayor actividad catalítica debido a que se promueve la formación de partículas de cobalto metálico a partir de especies fácilmente reducibles como el Co_3O_4 .

ABSTRACT

In the present work we analyze the effect of the calcination and reduction processes of a Co_2MgAl hydrotalcite on the activity and selectivity in the HDO reaction using stearic acid as a model molecule, since it is an intermediate product of the HDO of ricinoleic acid, main component of castor oil, possible source of green diesel.

The results obtained by XRD and Raman characterization techniques show that the calcination process of Co_2MgAl hydrotalcite gives rise to the formation of a mixture of oxides called double lamellar oxide and that the temperature at which calcination is carried out influences the crystallinity and the type of cobalt species formed such as Co_3O_4 or CoAl_2O_4 , while the heating rate does not generate changes in the solid material obtained. On the other hand, for the reduction process, studied using the TPR technique, it was found that the reducibility of the cobalt species is a function of the calcination process, obtaining less reducible species when calcination is carried out at a higher temperature (600°C). Now, during the reduction, of the double layered oxide calcination products, takes place the formation of metallic cobalt particles on a mixture of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, obtaining a catalyst with metallic and basic sites with application in the hydrodeoxygenation reaction. From the activity tests, quantifying reactants and products using the FTIR-ATR and GC techniques, it was found that reduction temperature has a negative effect on the catalyst activity observed in the stearic acid hydrodeoxygenation reaction, attributable to the growth of the metallic particle size when reducing the cobalt at temperatures higher than 600°C . It was also shown that the omission of the calcination process during the catalyst synthesis the allows obtaining a higher catalytic activity due to the formation of metallic cobalt particles from easily reducible species such as Co_3O_4 .

Capítulo I. INTRODUCCIÓN

La emisión desmedida de gases de efecto invernadero (GEI) provenientes de la quema de combustibles fósiles ha dañado al medio ambiente al provocar un desequilibrio en el efecto invernadero de la atmósfera terrestre por una acumulación excesiva de radiación solar causada por la elevada cantidad de GEI. Por ello, se ha comenzado con la búsqueda de alternativas que logren reducir el impacto ambiental que las emisiones excesivas de GEI como el CO₂ generan [1]. Dentro de las medidas tomadas para combatir el cambio climático se encuentra el Protocolo de Kyoto establecido en 1997 el cual solicita a los países la creación y aplicación de medidas para mitigar los efectos de los GEI, además de realizar la publicación de inventarios anuales de emisiones [2].

Una alternativa de solución para reducir las emisiones de GEI es la disminución en el uso de los combustibles fósiles, pero para esto se presenta un reto: la falta de tecnología [3]. Las máquinas que operan con combustibles derivados del petróleo están diseñadas con base a las propiedades fisicoquímicas del combustible tradicional, como su viscosidad y poder calorífico. Es por lo que la búsqueda de soluciones al cambio climático debe orientarse hacia la obtención de combustibles con una menor generación de emisiones, pero con características fisicoquímicas similares a los fósiles.

En general, los combustibles son una mezcla de hidrocarburos como parafinas, olefinas, entre otros. A aquellos que tienen como fuente el petróleo se les llama “combustibles fósiles” considerados recursos no renovables, ya que provienen de una fuente finita como los yacimientos subterráneos de petróleo. En cambio, los obtenidos a partir de biomasa se les denomina “biocombustibles” y son recursos renovables debido a que son parte de un ciclo natural, como el del carbono [1].

Aunque los biocombustibles son químicamente similares a los combustibles fósiles, los primeros presentan la ventaja de generar un menor impacto ambiental. Esto es gracias al bajo contenido de especies contaminantes, como algunos compuestos que poseen azufre [4]. Además, los biocombustibles participan dentro de un ciclo

biogeoquímico donde el carbono emitido en la quema del combustible es absorbido por el suelo y con ello genera materia orgánica como los cultivos que dan lugar a los biocombustibles. De manera global, el proceso antes descrito puede tener un balance neto de GEI producidos negativo, indicando que se absorben más GEI que los que se liberan [5]. Asimismo, a los biocombustibles se les puede clasificar como de primera o de segunda generación. Los de primera generación son aquellos que provienen directamente de los cultivos, como el aceite de palma, soja y girasol. Los de segunda generación, son producidos a partir de residuos vegetales de biomasa celulósica y lignocelulósica, y también aceites no comestibles, como el aceite de ricino [5,6].

Los biocombustibles de segunda generación pueden ser obtenidos a través de la pirólisis o gasificación de biomasa lignocelulósica, convirtiéndose en productos como *syngas*, alcohol, gasolina y diésel [7]. En cuanto a este último, hay diferentes tipos, como el biodiésel o el diésel verde. El biodiésel es una mezcla de metil ésteres, producto de la transesterificación de triglicéridos [8]. En cambio, el diésel verde está constituido por hidrocarburos alifáticos de cadenas entre C₁₅ y C₁₈, como resultado del proceso de hidrogenación - desoxigenación de ácidos grasos, como el palmítico, esteárico, linoleico, ricinoleico, entre otros [4]. Uno de los beneficios principales del uso del diésel verde en comparación con el diésel fósil es que el primero reduce hasta un 85% las emisiones de GEI a la atmósfera debido al reciclo del carbono liberado. Cabe aclarar que este valor es obtenido a partir de un balance de materia obtenido en diferentes estudios donde se considera la extracción de la materia prima, procesamiento, transporte y uso final [9].

Para la transformación química de los aceites vegetales en biocombustibles, mediante las reacciones de transesterificación o hidrogenación - desoxigenación, es común el uso de catalizadores heterogéneos. En el caso del diésel verde, el proceso de hidrogenación - desoxigenación se lleva a cabo utilizando catalizadores con metales como níquel, cobre, platino o paladio, con los cuales se lleva a cabo la saturación de dobles enlaces y grupos carboxilo en el aceite vegetal [10].

La razón para desoxigenar ácidos grasos es que el oxígeno presente en su estructura otorga propiedades como un bajo poder calorífico, inmiscibilidad con combustibles fósiles, tendencia a la polimerización y alta viscosidad, las cuales son indeseables ya que requieren un desarrollo de nueva tecnología para transporte y distribución del combustible. Con el fin de reducir la presencia de oxígeno y de esta manera semejar las propiedades de un combustible fósil, se realiza un proceso de hidrotratamiento. Este consiste en la saturación de las olefinas y la remoción de heteroátomos como el O, N y S, haciendo uso de hidrógeno. Para el caso de la eliminación de oxígeno el proceso de hidrogenación - desoxigenación se denomina hidrodesoxigenación (HDO) y los oxígenos se eliminan como parte de moléculas de agua [3].

La HDO de ácidos grasos se lleva a cabo utilizando H_2 en presencia de un catalizador, pero este proceso de hidrogenación - desoxigenación presenta reacciones paralelas como la descarboxilación (DCX) y descarbonilación (DCN). La diferencia entre las tres rutas son los subproductos formados. Mientras que la HDO forma vapor de agua, la DCX y DCN forman CO_2 y CO , respectivamente (Figura 1). Además, la HDO permite obtener un hidrocarburo con igual número de carbonos que el ácido graso, mientras que la DCX y DCN reducen en un carbono la cadena original. Al ser considerados el CO_2 y CO gases dañinos para la atmósfera y la salud, surge la necesidad de favorecer la HDO respecto a las otras reacciones [6]. Aunque cabe aclarar que el realizar HDO genera un mayor consumo de H_2 respecto a la DCX/DCN, por lo que también debería tomarse en cuenta la fuente de hidrógeno utilizada y realizar un estudio más generalizado de las emisiones involucradas en el proceso. Por lo anterior se define un parámetro de selectividad como el cociente entre las moles de producto formado por HDO y los moles de producto formado por DCN/DCX, lo que permitirá establecer que ruta de reacción es preferencial al momento de realizar la hidrogenación - desoxigenación de los ácidos grasos.

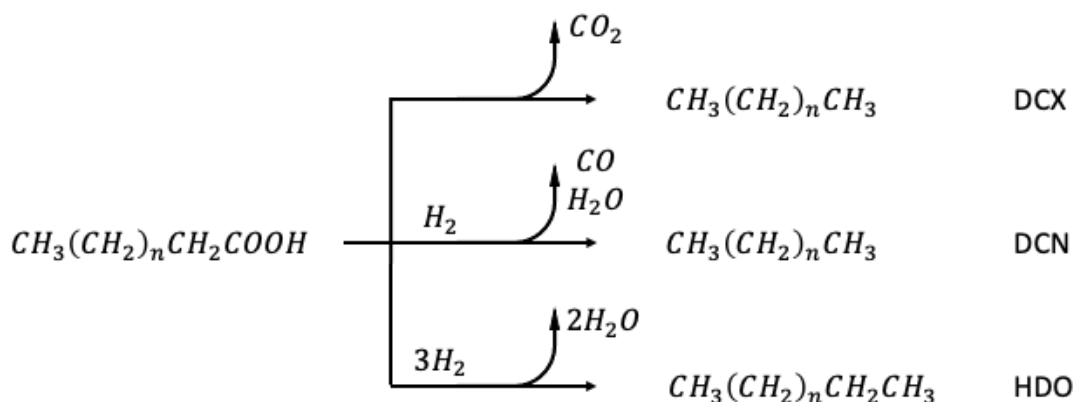


Figura 1. Rutas de reacción para DCX, DCN y HDO de un ácido carboxílico.

Los catalizadores utilizados en la HDO de ácidos grasos requieren de sitios básicos y metálicos, en donde se lleva a cabo la adsorción del ácido graso y la disociación del hidrógeno, respectivamente. En la preparación de los catalizadores se utiliza tradicionalmente el método de impregnación incipiente que utiliza soluciones de sales solubles como precursores, aunque se ha ido desarrollando el uso de materiales tipo hidrotalcita como precursores que, después de un tratamiento térmico de descomposición, dan lugar a un catalizador con los sitios activos necesarios para la reacción de HDO.

Los compuestos tipo hidrotalcita o hidróxidos laminares dobles tienen la ventaja de poseer una alta dispersión y homogeneidad de sus componentes metálicos. Durante su descomposición, mediante procesos de calcinación y reducción, es posible obtener diferentes tipos de sitios activos dando a lugar a un catalizador multifuncional.

En el presente trabajo se investigará el efecto del tratamiento térmico de oxidación-reducción de hidrotalcitas ternarias de Co_2MgAl sobre la actividad y selectividad en la HDO del ácido esteárico. Esto para su potencial aplicación en el hidroprocesamiento del aceite de ricino para la producción de diésel verde.

Capítulo II. MARCO TEÓRICO

Antecedentes

En la actualidad, el uso desmedido de los combustibles fósiles ha generado un desbalance en el efecto invernadero del planeta Tierra, dando lugar al llamado cambio climático, con serias implicaciones para los seres vivos que la habitan. La emisión de los gases de efecto invernadero (GEI) como CO₂, CH₄, NO_x, SO_x, H₂O, entre otros [11], tiene origen tanto natural, como antropogénico. Según el Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero (INEGEI), en México durante el periodo de 1990 a 2010 las emisiones de GEI crecieron un 33.4% medidas en unidades de CO₂ equivalente y la principal fuente de emisiones fue en el área de transporte y la generación eléctrica. Debido a esto se ha optado por impulsar el desarrollo de combustibles cuyo balance neto de emisiones de GEI sea el mínimo, esto se logra a partir del uso de biocombustibles.

Biocombustibles

Los biocombustibles se obtienen a partir de materia orgánica y se han ido desarrollando para atender la problemática ambiental en cuestión de emisiones de GEI. Entre los más estudiados se encuentran el biogás, bioetanol y biodiésel, pero se ha ampliado la búsqueda hacia otros combustibles con características similares a los derivados del petróleo [12]. En general, los combustibles provenientes de aceites vegetales tienen cierto contenido de oxígeno, por ejemplo, el biodiésel se conforma por una mezcla de metil ésteres de ácidos grasos, principalmente de 16 y 18 carbonos [8]. El oxígeno presente disminuye el poder calorífico, aumenta la viscosidad, genera inmiscibilidad con el diésel fósil, lo que representa desventajas para la combustión y transporte. Por lo anterior, hay interés especial por el diésel basado en parafinas, llamado diésel verde [3].

En la Tabla 1 se muestra una comparación de los tipos de diésel. El diésel verde presenta un mayor índice de cetano debido a la nula cantidad de átomos de oxígeno en su estructura, ya que sólo se compone de parafinas, es decir, hidrocarburos saturados. Por otro lado, este biocombustible presenta una mayor cantidad de emisiones de CO₂ producidas en la combustión, entre 5 y 6 veces más que los otros tipos de diésel, pero cabe resaltar que el carbono de estas emisiones proviene de materia vegetal, la cual toma previamente el CO₂ de la atmósfera, por lo tanto, los GEI liberados se encuentran realmente en un ciclo. Además, el diésel verde tiene una menor emisión de NO_x lo que compensa el efecto contaminante (298 ton CO₂eq por cada ton de NO_x liberado [13]) y también presenta un bajo o nulo contenido de azufre lo que mejora el desempeño de convertidores catalíticos y filtros de partículas en vehículos automotores [14].

Tabla 1. Comparación de las propiedades del diésel y sus alternativas renovables [4].

Parámetros	Unidades	Diésel fósil	Biodiésel	Diésel verde
Densidad	kg/m ³	840	880	780
Contenido de oxígeno	%m/m	0	11	0
Contenido de parafinas	%m/m	67.8	0	100
Contenido de azufre	mg/kg	<10	<1	<1
Poder calorífico	MJ/kg	43	38	44
Índice de cetano	%	40	50-65	70-90
Punto de enturbiamiento	°C	-5	-5 a 15	-20 a 20
Emisiones de NO _x	Frente al diésel fósil	-	+10%	-10%
Emisiones de CO ₂	kg/MJ	0.08	0.06	0.40

En general, para la producción de diferentes combustibles con un menor contenido de azufre, menor cantidad de emisiones de CO₂, mayor poder calorífico, etc., se utilizan métodos químicos como la esterificación, licuefacción y el hidroprocesamiento, o también métodos físicos como eliminación de coque, filtración con vapor, uso de solventes, entre otros [15]. En el caso de la obtención de diésel verde, se requiere ya sea de una hidrodeshidrogenación catalítica [6,15] o un proceso Fisher-Tropsch [16,17]. Una de las

diferencias entre ambos métodos es la materia prima utilizada, en el caso de la hidrodesoxigenación se realiza a partir de aceites vegetales, mientras que el proceso Fisher-Tropsch es mediante el *syngas* (mezcla de CO y H₂).

En este trabajo se busca utilizar aceites vegetales no comestibles como fuente de biocombustibles, por lo tanto, el estudio se enfoca hacia el proceso de hidrodesoxigenación catalítica.

Hidrotratamiento de aceites vegetales

La hidrodesoxigenación (HDO) corresponde al proceso de hidrotratamiento que remueve, como vapor de agua, los átomos de oxígeno presentes en las moléculas de compuestos orgánicos que contienen grupos hidroxilo y/o carbonilo, así como también las insaturaciones de la cadena de carbono, dejando únicamente el hidrocarburo alifático característico [18]. Una aplicación de este tipo de reacción es el tratamiento de triglicéridos provenientes de aceites vegetales para convertirlos en parafinas libres de oxígeno y de alto peso molecular, que poseen características similares al diésel fósil, es así como se obtiene el llamado diésel verde.

La HDO se realiza comúnmente en presencia de catalizadores de metales nobles o metales de transición sulfurados y no sulfurados. Los catalizadores de metales nobles son costosos y por lo mismo poco utilizados. Por su parte, los sulfuros de metales de transición tienen sitios activos, pero el azufre puede contaminar el producto. Por último, los catalizadores de metales de transición no sulfurados, como Ni y Co, tienen potencial para llevar a cabo la reacción, pero sin las complicaciones que presentan los dos primeros [3].

En una revisión bibliográfica acerca de los catalizadores utilizados en la reacción de HDO de ácido esteárico (Tabla 2), se observa que el tipo de sitios presentes en el catalizador es determinante para la selectividad. Mostrando que, en el caso de

catalizadores preparados a partir de hidrotalcitas (hidróxidos laminares dobles), es necesario tener un control sobre el tipo de sitio generado, lo que depende de las condiciones a las cuales se realiza el tratamiento térmico de descomposición y activación. El uso de materiales tipo hidrotalcita como precursores, por su contenido de metales de transición y estructura tienen la oportunidad de ofrecer, tras la descomposición térmica, los sitios activos necesarios para la reacción (sitio metálico y sitio básico). Esto se debe a que pueden poseer una mayor dispersión de sus componentes, en comparación a un material preparado por impregnación [19].

Tabla 2. Catalizadores utilizados en la HDO de ácido esteárico.

Catalizador y métodos de preparación	Variable	Condiciones de operación	Resultados	Ref.
NiMo/Al ₂ O ₃ Impregnación Calcinación	Temperatura de reacción	50 bar H ₂ 0.4 g catalizador 5% ácido esteárico en dodecano	Conversión del 99% A mayor temperatura se favorece la descarboxilación	[20]
Ni/Al ₂ O ₃ Ni/SiO ₂ Ni/HZSM-5 Impregnación Calcinación Reducción	Soporte % de Ni	8 bar H ₂ inicial 0.5 %m/v de catalizador 270°C 0.18M de ácido esteárico en dodecano	La presencia de níquel aumenta la acidez en Al ₂ O ₃ Conversión del 85% para Ni/HZSM-5 y 40% para Ni/Al ₂ O ₃ y Ni/SiO ₂ La descarboxilación y descarboxilación ocurre en los sitios metálicos	[21]

Rh/ZrO ₂ Impregnación Calcinación Reducción	% de Rh	80 bar H ₂ 270°C 0.44 g catalizador 10% palmitato de metilo en dodecano	La etapa de deshidratación se suprime Hay conversión sobre ZrO ₂ puro, pero baja selectividad Se promueve la DCN Mayor actividad, con mayor cantidad de Rh	[22]
Ni/ZrO ₂ Impregnación Calcinación Reducción	Presencia de Ni	40 bar H ₂ 260°C 0.1 g catalizador 1% ácido esteárico en dodecano	La presencia de Ni promueve la disociación de H ₂ Selectividad del 90% hacia octadecanol y conversión del 13% (2 h) con Ni/ZrO ₂ Selectividad del 70% hacia aldehído y conversión del 30% (6 h) con ZrO ₂ Se promueve la DCN	[23]
TiO ₂ , Cuarzo, Al ₂ O ₃ , CaO, MgO	Catalizador	470°C Flujo de N ₂ Reactor tubular	Con catalizadores altamente básicos puede ocurrir la saponificación	[24]
Co/H-ZSM-5 Grafting Intercambio iónico	Método de preparación	3 MPa H ₂ 260°C 0.2 g catalizador 1% ácido esteárico en heptano	Se obtuvo mayor actividad con el método de grafting Selectividad del 80% hacia HDO y conversión del 100% (3 h)	[25]
Ni/HZSM-5 Ni/HBeta Impregnación	Soporte	40 bar H ₂ 260°C 0.2 g catalizador 1% ácido esteárico en dodecano	Se obtuvo mayor actividad con Ni/HBeta, por la menor acidez y mayor área superficial Selectividad del 85% hacia HDO y conversión del 98% (8 h) Con mayor acidez se promueve el craqueo de los hidrocarburos formados	[26]

Hidróxidos laminares dobles

Los materiales tipo hidrotalcita o hidróxidos laminares dobles (LDH, por sus siglas en inglés), son compuestos inorgánicos que poseen la fórmula molecular $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$. Su estructura se compone de iones divalentes M^{2+} rodeados por grupos hidroxilo en un arreglo octaédrico. El conjunto de estos octaedros forma una lámina de carga neutra y se unen entre ellas por medio de puentes de hidrógeno. Cuando parte de los iones M^{2+} son sustituidos por iones trivalentes M^{3+} de tamaño semejante, ocasiona que cada lámina adquiera carga excedente positiva y, para estabilizar el sistema, se añaden aniones A^{n-} en los espacios interlaminares, además de moléculas de agua de hidratación (Figura 2). El valor de x debe estar en el rango de 0.2 a 0.33, para considerarse como una hidrotalcita. Algunos iones que pueden ser utilizados para formar un LDH se muestran en la Tabla 3 [27,28].

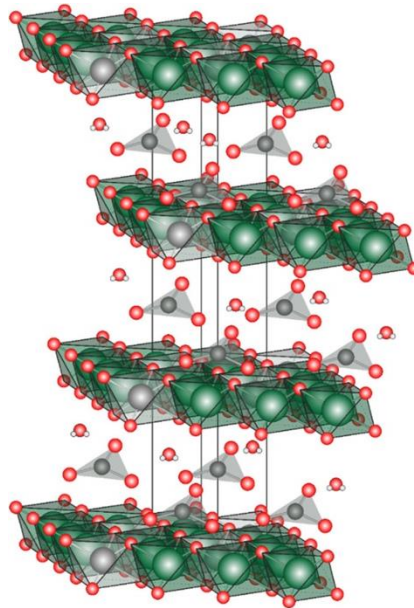


Figura 2. Estructura general de una hidrotalcita.

Tabla 3. Iones utilizados en la estructura de una hidrotalcita.

Tipo de ion	Posibles opciones de ion
Divalente M^{2+}	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc.
Trivalente M^{3+}	Al^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , etc.
Anión A^{n-}	Cl^- , F^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , etc.

Si una parte de los iones divalentes M_1^{2+} se sustituyen por otro ion de igual carga y de tamaño similar M_2^{2+} , se obtiene una hidrotalcita ternaria. Cuando estos materiales contienen un metal de transición pueden ser utilizados como precursores de catalizadores que, después de un tratamiento de reducción con hidrógeno, promueven la dispersión y homogeneidad de las partículas metálicas [29].

La síntesis de los LDH se lleva a cabo por diferentes métodos, entre ellos la coprecipitación de baja saturación a pH constante. Para realizar esta técnica se mezcla una solución que contiene los iones metálicos con una solución básica del anión deseado lo que resulta en la formación de la estructura laminar de los hidróxidos metálicos [30,31]. En la Tabla 4 se tiene presentan diferentes trabajos en los cuales se ha realizado la síntesis de hidrotalcitas, de la cual se puede tomar referencia de la metodología a seguir.

Tabla 4. Condiciones comunes para la síntesis de hidróxidos laminares dobles.

Material	Método	Condiciones de síntesis	Ref.
Hidrotalcita ternaria Co-Mg-Al.	Coprecipitación	$[\text{Co}^{2+}]/[\text{Al}^{3+}] = 2$ $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Al}^{3+}] = 0 \text{ a } 2$ $[\text{Al}^{3+}] = 0.16 \text{ M}$ $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.56 \text{ M}$ $[\text{OH}^-] = 1.66 \text{ M}$ Coprecipitación a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\text{pH} = 10$ Maduración $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y 24 h Secado $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y 12 h	[32]
Hidrotalcita binaria Co-Al.	Coprecipitación	$[\text{Co}^{2+}]/[\text{Al}^{3+}] = 3$ $[\text{Co}^{2+}] + [\text{Al}^{3+}] = 1.5 \text{ M}$ $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Al}^{3+}] = 2$ Coprecipitación a $22 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\text{pH} = 9.5$ Maduración $65 \text{ }^\circ\text{C}$ y 18h Secado $90 \text{ }^\circ\text{C}$ y 12 h	[33]
Hidrotalcita ternaria M_1^{2+} - M_2^{2+} - M^{3+}	Titulación	$25 \text{ }^\circ\text{C}$ y atmósfera de N_2 Solución titulante NaOH 50% <i>m/m</i> $[\text{M}^{3+}] = 0.1 \text{ M}$ $[\text{M}_1^{2+}] = [\text{M}_2^{2+}] = 0.2 \text{ M}$ $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$ $[\text{M}^{3+}]$: Al^{3+} , Fe^{3+} $[\text{M}_1^{2+}]$ y $[\text{M}_2^{2+}]$: Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	[30]
Hidrotalcita ternaria Co-Mg-Al.	Coprecipitación	$([\text{Co}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}])/[\text{Al}^{3+}] = 3$ $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Al}^{3+}] = 0 \text{ a } 3$ $[\text{OH}^-]/[\text{CO}_3^{2-}] = 2$ Coprecipitación a $\text{pH} = 9$ Maduración toda la noche Secado $110 \text{ }^\circ\text{C}$ toda la noche	[34]

Hidrotalcita ternaria Co-Mg-Al.	Coprecipitación	$[\text{Co}^{2+}]/[\text{Al}^{3+}] = 2.5$ $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Al}^{3+}] = 0.5$ Coprecipitación a 25 °C y pH = 10 Maduración 60 °C y 24 h Secado 110 °C toda la noche	[35]
Hidrotalcita ternaria Ni-Mg-Al.	Coprecipitación	$([\text{Ni}^{2+}]+[\text{Mg}^{2+}])/[\text{Al}^{3+}] = 3$ $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Al}^{3+}] = 0.38$ Coprecipitación a 25 °C y pH = 10	[36]

Tratamiento térmico de los LDH

Los LDH pueden ser transformados en una mezcla de los óxidos de los metales que los conforman, esto mediante un tratamiento térmico de calcinación. Este proceso se lleva a cabo por etapas donde se descompone el LDH en presencia de una atmósfera oxidante o inerte: 1) deshidratación: pérdida de las moléculas de agua contenidas en los espacios interlaminares; 2) deshidroxilación: los grupos hidroxilo que forman los octaedros metálicos de la hidrotalcita se liberan en forma de agua, dando a lugar a la formación de los óxidos correspondientes a los metales presentes en la estructura; 3) descomposición del anión interlaminar: el anión se libera de la estructura en su forma oxidada; y 4) formación de óxido mixto; se obtiene una mezcla de los óxidos metálicos y la formación de estructuras tipo espinela [33]. Se tiene evidencia de que los LDH con iones de Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} y Mn^{2+} , requieren temperaturas menores para la descomposición en comparación con otros iones [30]. Tras la calcinación, la mezcla de óxidos metálicos resultante es denominada óxido laminar doble (LDO) que, aunque su estructura no es necesariamente laminar, es llamada así porque proviene de la calcinación de un LDH.

Los LDO pueden ser utilizados como catalizadores heterogéneos multifuncionales, los cuales se caracterizan por presentar diferentes tipos de sitios en la superficie (sitios ácidos, básicos y metálicos). La presencia de cada tipo de sitio depende de los cationes utilizados y su relación molar en el LDH, así como de las condiciones del tratamiento de oxidación-reducción dado para obtener partículas del metal de transición reducido a metal sobre un soporte oxidado [37].

Para obtener diferentes tipos de sitios es necesario realizar una calcinación a la hidrotalcita para generar los óxidos y después una reducción de estos para formar partículas metálicas. En el caso de reacciones de HDO se espera la formación de dos tipos de sitios: 1) básicos, que son proporcionados por el óxido presente en el material y; 2) metálicos, como partículas metálicas generados en la reducción. Se debe tomar en cuenta que solo el óxido que proporciona los sitios metálicos debe ser reducible y el de los sitios básicos no, para obtener ambos tipos de sitios.

En el caso de una hidrotalcita Co-Mg-Al se espera que, durante el tratamiento térmico, la calcinación de lugar a los óxidos Co_3O_4 , MgO y Al_2O_3 , y que durante la reducción se tenga la formación de partículas de Co metálico. Como ejemplo de lo anterior, se reporta que en un sistema formado por una mezcla homogénea partículas de ZnO y Co_3O_4 , éste último puede ser parcialmente reducido por H_2 formando así una mezcla de Co metálico y ZnO [38]. Lo anterior muestra que, en este caso, sólo tiene lugar la reducción del óxido que posee el metal de transición presente en la mezcla, por lo tanto, es posible suponer que después de la calcinación y reducción de la hidrotalcita Co-Mg-Al se obtendrá un material con partículas de Co metálico soportadas sobre una mezcla de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$.

En el caso de los LDH de Ni-Mg-Al, Zhan *et al.* reportan una relación entre la temperatura de reducción y el tamaño de partícula de Ni metálico obtenido (Tabla 5). Después de la calcinación de la hidrotalcita se obtiene una solución sólida de óxidos de Ni, Mg y Al. Tras la reducción de la solución sólida se tiene la formación de las partículas de níquel metálico, dejando en solución únicamente al Mg y Al [36]. A partir de esto se

puede esperar un comportamiento similar para las partículas de cobalto metálico formadas en a diferentes temperaturas de reducción de la hidrotalcita Co-Mg-Al calcinada.

Tabla 5. Tamaño de partícula de Ni de una hidrotalcita $\text{Ni}_{0.38}\text{Mg}_{2.62}\text{Al}$ calcinada a 800 °C y reducida a diferentes temperaturas [36].

Temperatura de reducción (K)	Tamaño de partícula (nm)
923	4.0
973	5.8
1023	6.7
1073	7.3

El catalizador obtenido por la calcinación - reducción del LDH Co-Mg-Al requiere la formación de pares Co-MgO los cuales operan en conjunto para llevar a cabo la reacción de HDO de ácidos grasos, como el ácido esteárico.

Actividad de catalizadores basados en LDH

En el caso de catalizadores multifuncionales basados en hidrotalcita, el mecanismo de catalítico sucede cuando el metal más activo para la hidrogenación se encuentra en su forma reducida como partículas metálicas y el otro metal en su forma de óxido. Cuando un ácido carboxílico es adsorbido en el óxido metálico considerado como sitio básico, el grupo carbonilo presente en la molécula de ácido es polarizado y permite la recepción de átomos de hidrógeno provenientes de la disociación de este gas sobre las partículas metálicas. Por lo tanto, se requiere una distribución de los sitios activos tal que se puedan generar pares metálico - básico de modo que los ácidos carboxílicos puedan adsorberse en el sitio básico y debido a la cercanía se logre hidrogenar mediante el sitio metálico. La distribución de sitios queda en función del método de preparación del catalizador [10],

en el caso de los LDH el tratamiento térmico de calcinación-reducción es determinante sobre la posición de los pares metálico - básico. A partir de lo anterior, se puede inferir un posible esquema para la hidrogenación de ácidos grasos utilizando un catalizador obtenido por reducción de un LDH calcinado (Figura 3).

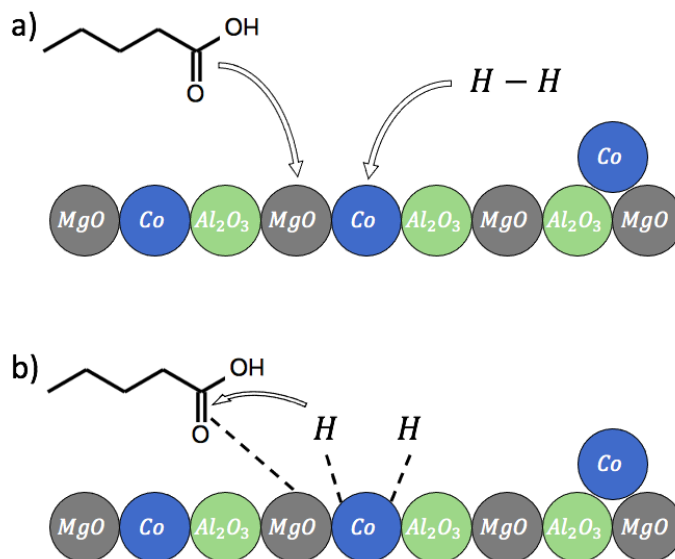


Figura 3. Esquema de la interacción de un ácido carboxílico e hidrógeno con sitios activos de un catalizador Co/MgO/Al₂O₃. a) Adsorción de H₂ y del grupo carbonilo. b) Disociación del H₂ e hidrogenación del ácido.

Planteamiento del problema

Justificación

El desarrollo de fuentes de energía alternativas se ha vuelto una necesidad ante los efectos del cambio climático. Entre ellas destaca el uso de biocombustibles obtenidos a partir de la conversión de biomasa los cuales son amigables con el medio ambiente debido a los bajos contenidos de nitrógeno, azufre y principalmente por tener una menor cantidad de emisiones en comparación con los combustibles fósiles dado que el carbono liberado a la atmósfera en forma de CO₂ es reabsorbido por la Tierra para generar la materia vegetal que al procesarse da lugar a los biocombustibles que al quemarse ya no incrementan la cantidad de CO₂ que existía previamente en la atmósfera [3,5].

Entre los biocombustibles se encuentra el biodiesel, producto de la transesterificación de triglicéridos con metanol que es comúnmente obtenido a partir del procesamiento de cultivos comestibles. Entre las problemáticas que presenta el uso de biodiesel, se encuentra la baja estabilidad de almacenamiento, bajo poder calorífico debido a la presencia de compuestos no combustibles, e incompatibilidad para usarse en ciertos motores debido a la presencia de oxígeno en su composición química [6]. Una alternativa de mejora es la producción de diésel verde, generado a partir de cultivos no comestibles mediante un hidrotratamiento, como la hidrodeseoxigenación. Esta alternativa, tiene las ventajas de no producir subproductos, como la glicerina obtenida en la producción de biodiesel, y que presenta propiedades similares a las de un diésel fósil y por ello, la infraestructura actual de producción y distribución de diésel fósil puede ser utilizada sin cambio [7].

De igual manera, toma relevancia el impulso de fuentes energéticas a partir de materias primas de segunda generación, es decir de materia residual como el aceite usado y de material no comestible, ya que así no se compite con los productos agrícolas usados para alimentación, pero sí se impulsa el desarrollo económico del campo [4].

Por lo anterior, en este proyecto se busca contribuir al desarrollo de catalizadores que puedan ser utilizados en la producción de diésel verde y de esta manera generar un impacto positivo en el medio ambiente con la producción de energías limpias. En particular se analizará el efecto de las temperaturas de calcinación y reducción utilizadas en la preparación de un catalizador Co_2MgAl basado en hidrotalcita sobre su actividad y selectividad para la reacción de HDO de ácido esteárico, molécula modelo del ácido ricinoleico, principal componente del aceite de ricino.

Objetivo general

Determinar el efecto que tiene el variar las condiciones de tratamiento térmico de la hidrotalcita Co_2MgAl sobre el tipo de óxidos que se forman, su reducibilidad y la actividad que se obtiene al usar los materiales obtenidos como catalizadores para la hidrodeshidrogenación de ácido esteárico.

Objetivos específicos

1. Identificar los óxidos metálicos formados después del tratamiento de calcinación de la hidrotalcita a diferentes temperaturas y velocidades de calentamiento.
2. Determinar el efecto de las condiciones de tratamiento térmico (oxidación-reducción) de la hidrotalcita ternaria Co_2MgAl en su desempeño como catalizador mediante la evaluación de la actividad y selectividad en la reacción de HDO de ácido esteárico.
3. Establecer una relación entre la reducibilidad de las especies de cobalto y la actividad catalítica en la HDO del ácido esteárico.

Hipótesis

La variación de las condiciones de tratamiento térmico de la hidrotalcita Co_2MgAl (temperatura de calcinación, velocidad de calcinación y temperatura de reducción), tendrán un efecto sobre la cantidad de pares Co-MgO obtenidos. Esto indica que existirá una combinación de estos tratamientos que permitirá obtener un máximo en la actividad y selectividad hacia HDO.

Capítulo IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los métodos experimentales empleados para la síntesis, tratamiento y evaluación de los materiales de estudio, así como los detalles de las técnicas de caracterización utilizadas. En el siguiente diagrama se muestra un esquema general de las etapas de la metodología y las técnicas usadas en cada una de ellas (Figura 4).

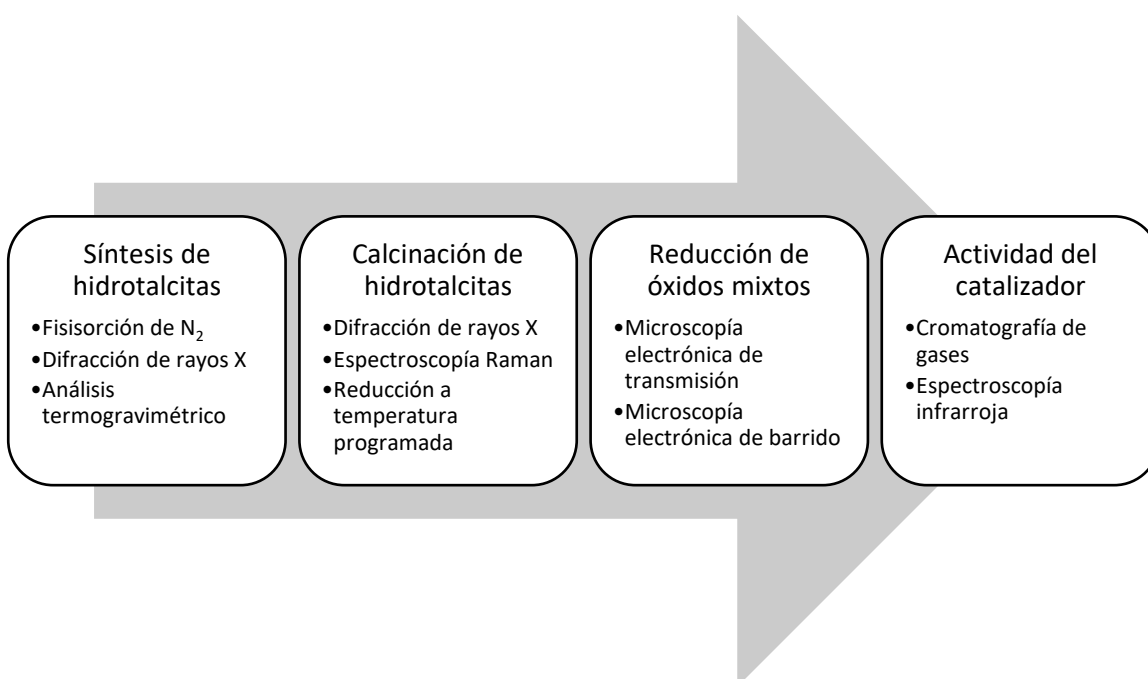


Figura 4. Etapas de la metodología experimental.

Métodos

Preparación de la hidrotalcita ternaria Co_2MgAl .

Para la preparación de la hidrotalcita Co_2MgAl se emplea el método de coprecipitación a pH constante. Primeramente, se prepara una solución catiónica disolviendo las sales $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ al 98% de Técnica Química S.A., $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 98% de Sigma-Aldrich y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 99% de Sigma-Aldrich en 100 mL de agua desionizada. A partir del trabajo desarrollado previamente en el laboratorio, se determinó que las cantidades óptimas para la síntesis deben ser relaciones molares 3:1 de iones ($\text{Co}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$): Al^{3+} y 2:1 de iones Co^{2+} : Mg^{2+} , así como una concentración total de cationes 0.64M. Para el control del pH se utiliza una solución aniónica de NaOH y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ con concentración 1.28M y 0.25M, respectivamente. La Tabla 6 muestra las cantidades nominales de cada ion en la mezcla de síntesis.

La síntesis se lleva a cabo a temperatura constante de 65 °C con agitación (600 rpm) y el pH se mantiene en un valor de 10. La mezcla formada luego del proceso de coprecipitación se madura por 24 h a 65 °C en atmósfera inerte (N_2), para después ser filtrada a vacío y lavada con 500 mL de agua desionizada a temperatura ambiente. Finalmente, se realiza un secado al sólido húmedo durante 24 h a 120°C [27]. La hidrotalcita obtenida corresponde a un contenido molar $\text{Co}_{0.32}\text{Mg}_{0.16}\text{Al}_{0.16}$ que a partir de ahora se denominará Co_2MgAl .

Tabla 6. Concentración de los iones utilizados para la síntesis de la hidrotalcita.

Ion	Co^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	NO_3^-	CO_3^{2-}	NH_4^+	Na^+	OH^-
Concentración (M)	0.32	0.16	0.16	1.44	0.25	0.50	1.28	1.28

Calcinación y reducción de la hidrotalcita ternaria Co-Mg-Al.

Para la calcinación de las hidrotalcitas se utiliza un sistema dinámico (Figura 5) en el que, después de colocar la cantidad de muestra a tratar, se hace pasar una corriente de aire con flujo constante (30 mL/min) y se utilizan diferentes programas de temperatura (Figura 6) para el calentamiento como se muestra en la Tabla 7.

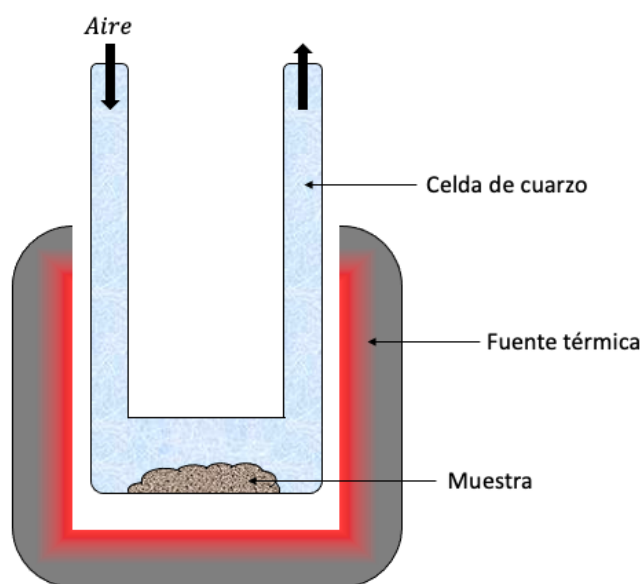


Figura 5. Sistema dinámico de calcinación.

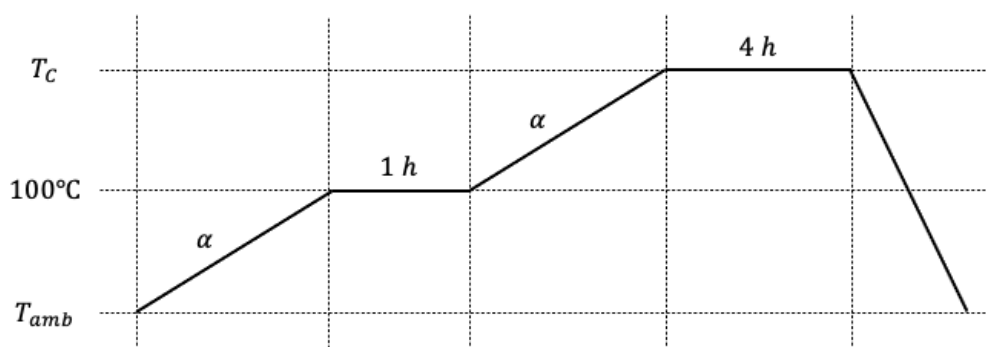


Figura 6. Programa de temperatura utilizado para el proceso de calcinación.

Tabla 7. Condiciones utilizadas para el proceso de calcinación.

Experimento	$\alpha \left(\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}} \right)$	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	Nomenclatura
1	5	500	CMA500/5
2	5	550	CMA550/5
3	5	600	CMA600/5
4	2	500	CMA500/2
5	8	500	CMA500/8

La reducción del LDO Co_2MgAl obtenido en la calcinación y la reducción directa del LDH Co_2MgAl se lleva a cabo en el mismo sistema dinámico utilizado para la calcinación (Figura 5), con un flujo constante (30 mL/min) de gas hidrógeno (grado cromatográfico al 99.998% de INFRA®). La reducción se realiza con diferentes programas de temperatura (Figura 7) como se muestra en la Tabla 8.

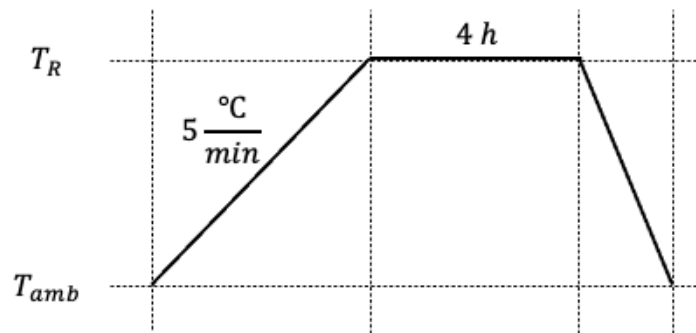


Figura 7. Programa de temperatura utilizado para el proceso de reducción.

Tabla 8. Condiciones utilizadas en el proceso de reducción.

Experimento	Calcinación		Reducción
	$\alpha \left(\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}} \right)$	T_C ($^{\circ}\text{C}$)	T_R ($^{\circ}\text{C}$)
1	5	500	400
2	5	500	490
3	5	500	500
4	5	500	650
5	5	500	750
6	5	600	490
7	-	-	490

Nomenclatura

La nomenclatura utilizada para los catalizadores sintetizados se maneja como C(T_C/r_C)-R(T_R), donde: C se refiere al proceso de calcinación, temperatura (T_C en $^{\circ}\text{C}$) y velocidad de calentamiento (r_C en $^{\circ}\text{C}/\text{min}$); R se refiere al proceso de reducción, (T_R en $^{\circ}\text{C}$), ver Tabla 9.

Tabla 9. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Nomenclatura
1	C(500/5)-R(400)
2	C(500/5)-R(490)
3	C(500/5)-R(500)
4	C(500/5)-R(650)
5	C(500/5)-R(750)
6	C(600/5)-R(490)
7	C(-/-)-R(490)

Evaluación de la actividad catalítica.

Para la evaluación del desempeño catalítico de los materiales sintetizados se utiliza el ácido esteárico que es un producto intermedio de la HDO del ácido ricinoleico, principal componente del aceite de ricino.

Primeramente, se prepara una solución al 3% m/m de una mezcla de ácido esteárico y ácido palmítico (1:1 en masa) en 60 mL de dodecano anhidro ($\geq 99\%$ de Sigma-Aldrich). Después se carga el reactor intermitente (marca Parr modelo 4561M de acero inoxidable y 300 mL de volumen) con la solución preparada y 0.1 g de catalizador con tamaño de partícula de 40 mesh (420 micras). Se sella el reactor y se presuriza con gas H_2 (grado cromatográfico al 99.998% de INFRA®) hasta 700 psi. Luego se realiza el montaje del reactor dentro del sistema calefactor y se inicia tanto la agitación como el calentamiento. El tiempo de reacción inicia cuando se llega a la temperatura de operación constante de 320 °C. Se toman muestras de la mezcla de reacción durante 2 horas.

Las muestras extraídas del reactor se analizan mediante las técnicas de cromatografía de gases (GC) y espectroscopía infrarroja con el accesorio de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). El equipo utilizado para el análisis por GC es un cromatógrafo Agilent Technologies modelo 7890A que cuenta con un detector de ionización de flama (FID) y una columna de 100 m de longitud y 0.25 μm de diámetro interno. Los cromatogramas obtenidos permiten la identificación y cuantificación de los productos de reacción.

Para la identificación de los compuestos se preparan soluciones conteniendo los alcanos desde C_6 hasta C_{18} con concentración conocida y son analizadas en el cromatógrafo. Para la cuantificación se elaboran curvas de calibración con dichas soluciones para así obtener una equivalencia entre las señales obtenidas para cada compuesto y su concentración en las muestras tomadas del reactor.

Para el estudio por FTIR-ATR se utilizó un equipo Nicolet iS50 FT-IR con un accesorio ATR con cristal de diamante. Los espectros obtenidos (50 escaneos y 4 cm⁻¹ de resolución) permiten cuantificar la cantidad de reactivo restante en la mezcla de reacción a través del tiempo a partir de una curva de calibración. Para esto se hace el seguimiento de la señal en 1710 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del enlace del grupo carbonilo presente en los reactivos.

Caracterización

Análisis termogravimétrico (TGA)

Para conocer la temperatura de descomposición de las hidrotalcitas y establecer los parámetros de calcinación, se realizan pruebas de termogravimetría en un equipo TGA4000 Perkin Elmer. Se obtienen los termogramas en el intervalo de 80 °C a 800 °C en atmósfera de aire con flujo de 20 mL/min y rapidez de calentamiento de 10 °C/min.

Difracción de rayos X de polvos (XRD)

Las muestras son analizadas mediante difracción de rayos X con un difractómetro marca Bruker modelo D8 Advance DAVINDI usando un ánodo de Cu ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) con filtro de Ni, el barrido se realiza con reflexión en el intervalo de los 5° a los 75° y una razón de 0.7 °/min.

El análisis se utiliza para corroborar la obtención de las estructuras tipo hidrotalcita, dar un seguimiento a las transformaciones estructurales del material después de cada tratamiento térmico, y para cuantificar el grado de cristalinidad de las muestras.

El cálculo del tamaño de cristal se realiza utilizando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$$

Donde λ es la longitud de onda del ánodo y B es la anchura a la altura media del pico de difracción en la posición 2θ . El pico de difracción utilizado en este cálculo corresponde al más intenso del difractograma.

Fisorción de N₂ (BET)

Se obtienen las mediciones de área superficial específica, tamaño de poro y las curvas de histéresis de las muestras sintetizadas, utilizando un equipo Micromeritics TriStar 3000. Antes de la medición, las muestras son sometidas a un pretratamiento térmico a 150 °C por 24 h en vacío para eliminar el agua y otros gases que pudieran estar fisorbidos en la superficie. La adsorción-desorción se realiza con gas nitrógeno N₂ a 77.35 K y se usa el modelo BET (Brunauer-Emmet-Teller) para determinar el área superficial específica. Para la distribución de tamaño de poro se trabaja con el modelo BJH (Barret-Joyner-Halenda).

Espectroscopía de dispersión Raman

Los productos de la calcinación de las hidrotalcitas se caracterizan mediante espectroscopía de dispersión Raman en un equipo Almega XR. Se maneja un láser verde (532 nm) con una potencia de 3 mW, un objetivo de 100x, 0.5 s en tiempo de integración y 20 acumulaciones. Los espectros obtenidos permiten la identificación de las especies oxidadas formadas durante el proceso de calcinación de las hidrotalcitas.

Reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

La reducibilidad de los óxidos mixtos obtenidos de la calcinación de la hidrotalcita Co₂MgAl se analiza con la técnica de TPR-H₂ que se lleva a cabo en un equipo ISRI RIG 100 con un detector de conductividad térmica (TCD). Para el experimento se colocan en el reactor de cuarzo 0.07 g de óxido mixto, ambos con tamaño de partícula 40 mesh (420 micras). Se realiza un pretratamiento para acondicionar la muestra y la trampa de zeolita haciendo pasar un flujo de aire (30 mL/min) a 200 °C durante 2 h, posterior a esto se suprime el flujo de aire y se hace pasar un flujo de gas Ar durante 60 min mientras el reactor está en enfriamiento.

Este análisis también es realizado para la hidrotalcita Co₂MgAl sin calcinar. En este caso se utiliza una muestra de 0.1 g con tamaño de partícula 40 mesh (420 micras) y se realiza un pretratamiento con flujo de Ar (40 mL/min) a 150 °C durante 2 h.

Para la prueba de TPR se utiliza un flujo de mezcla 5%H₂/Ar (30 mL/min) y una rampa de calentamiento de 10 °C/min en el intervalo de 30 °C a 900 °C.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los catalizadores obtenidos en el proceso de reducción con hidrógeno son analizados por medio de microscopia electrónica de transmisión (TEM), utilizando un equipo JEOL JEM-2010 con voltaje de aceleración 200kV. Los catalizadores fueron analizados en polvo y dispersados en heptano. La finalidad de este estudio es determinar el tamaño de las partículas metálicas de cobalto presentes en el catalizador e identificar las especies formadas durante la reducción.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La composición y distribución de los elementos (Co, Mg, Al, O) presentes en la hidrotalcita Co_2MgAl y los catalizadores preparados se determina mediante un análisis de microscopía electrónica de barrido acoplado con un sistema de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X característicos (SEM-EDS). Para esto se utiliza un equipo JEOL JSM-5910 de alto vacío con un voltaje de aceleración de 0.3 a 3 kV a 100 V por paso, resolución de 3 nm y un aditamento para el microanálisis EDS Oxford Aztec 100.

Capítulo V. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

En esta sección primeramente se presenta la caracterización del precursor utilizado para la preparación del catalizador, la hidrotalcita Co_2MgAl . Seguido de esto se muestran los resultados de las pruebas del catalizador en la reacción de HDO de ácido esteárico-ácido palmítico, donde se incluye la conversión, actividad y selectividad para los diferentes tratamientos térmicos utilizados para la preparación del catalizador. Finalmente se muestran las caracterizaciones realizadas al material, a partir de las cuales se explica el efecto que tiene cada una de las variables de estudio sobre el desempeño del catalizador, como lo son la temperatura de calcinación, rapidez de calcinación y temperatura de reducción.

Síntesis de la hidrotalcita Co_2MgAl

Posterior a la síntesis de la hidrotalcita Co_2MgAl se realizó un análisis de difracción de rayos X con el fin de corroborar la obtención de la estructura característica de los materiales tipo hidrotalcita. En la Figura 8 se muestra el difractograma obtenido para la hidrotalcita sintetizada. Diversos autores ([15,16, 20, 21, 37–42]) reportan patrones de difracción de hidrotalcitas, donde obtienen reflexiones correspondientes a los planos (0 0 3) en 11.3° , (0 0 6) en 22.8° , (0 0 9) en 34.5° , (0 1 5) en 38.6° , (0 1 8) en 46.3° , (1 1 0) en 60° y (1 1 3) en 61.9° (PDF-22700). Además, los planos (0 0 l) son reflexiones asociadas con estructuras laminares [42]. Por lo anterior, se puede afirmar que efectivamente fue obtenida la estructura de una hidrotalcita ternaria.

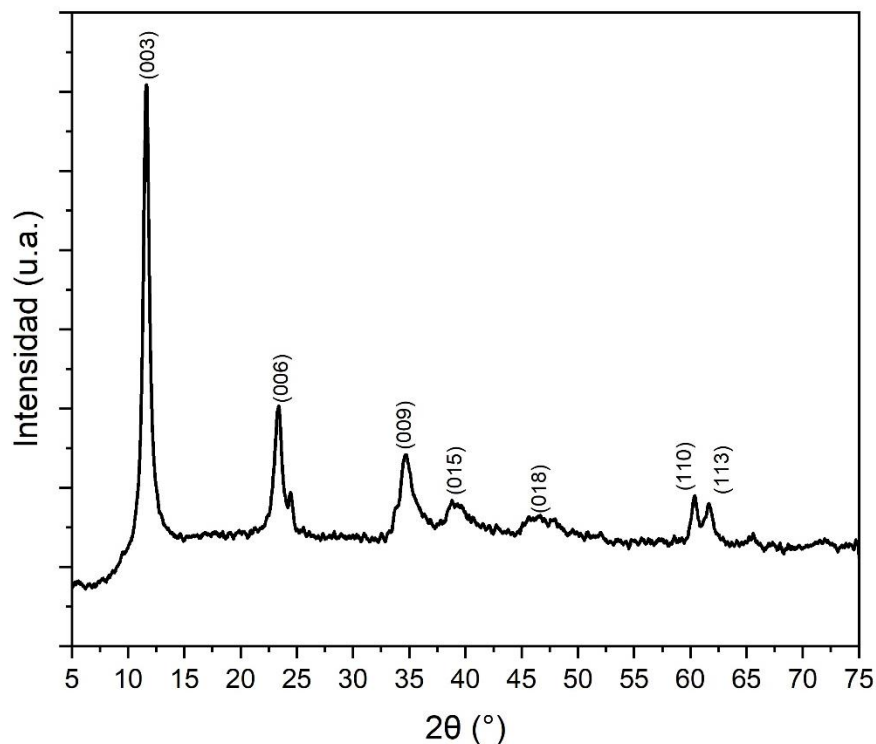


Figura 8. Difractograma de la hidrotalcita Co_2MgAl sintetizada.

A partir del difractograma y tomando en cuenta que el sistema cristalino de una hidrotalcita es de tipo hexagonal, se determinaron los parámetros de red mostrados en la Tabla 10 (ver ANEXO 2). En la Figura 9 se muestra un esquema de los parámetros de red de una hidrotalcita donde el parámetro a corresponde a la distancia entre los cationes M^{2+} o M^{3+} dentro de una lámina de la hidrotalcita, la distancia interlamina se define con el parámetro c y el parámetro c' se refiere al espesor de las láminas en la estructura [27,33]. Los parámetros de red reportados en la literatura para hidrotalcitas son alrededor de $a = 3.06 \text{ \AA}$, $c = 23.77 \text{ \AA}$, y $c' = 7.75 \text{ \AA}$, las variaciones obtenidas respecto a estos valores se deben al tipo de iones utilizados y su proporción en la estructura formada [27,40–46].

Respecto al tamaño de cristal para las hidrotalcitas se debe tomar en cuenta que este depende del tiempo de maduración tras la coprecipitación. Según Kovanda *et al.*, se obtiene una hidrotalcita con un tamaño de cristal de 100 Å al realizar una coprecipitación a 75 °C con 1 h de maduración, que puede ser aumentado mediante un tratamiento hidrotermal llegando hasta un tamaño de 250 Å con 18 h de maduración a 200 °C. Esto va de acuerdo con Oh *et al.* donde obtienen un tamaño de 850 Å al realizar una síntesis hidrotermal con 12 h de maduración a 100 °C [47,48]. Por su parte, Oviedo *et al.* reporta un tamaño de hasta 20 Å realizando una maduración a temperatura ambiente [27]. Es por lo que, en el caso de este trabajo, donde se sintetiza la hidrotalcita a 65 °C con 24 h de maduración, se puede esperar que el tamaño de cristal se encuentre alrededor de 20 a 250 Å. Como puede verse en la Tabla 10, el tamaño de cristal determinado para la hidrotalcita (ver ANEXO 1) está dentro de lo esperado.

Tabla 10. Parámetros de red de la hidrotalcita Co_2MgAl .

a (Å)	c (Å)	c' (Å)	D (Å)
3.06	22.82	7.61	124

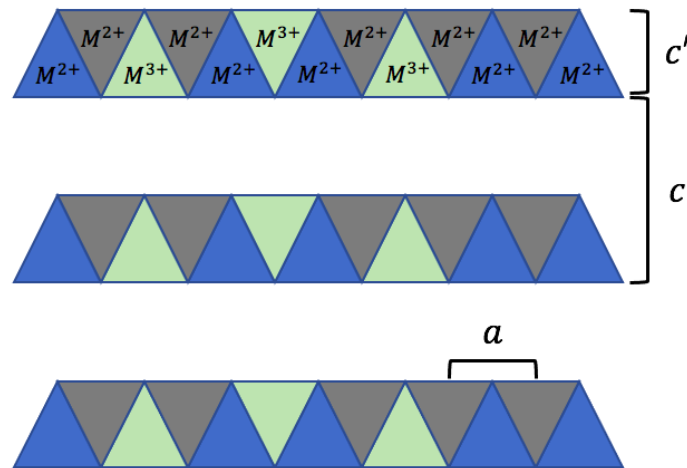


Figura 9. Esquema de los parámetros de red en una hidrotalcita ternaria.

Un análisis elemental de la hidrotalcita muestra que el contenido metálico es del 22.6% en peso de Co, esto representa una ventaja, ya que al momento de realizar el tratamiento térmico de oxidación-reducción se espera obtener un mayor contenido metálico en el catalizador y por lo tanto más sitios activos metálicos en comparación con catalizadores preparados mediante impregnación donde se reportan contenidos de Co de hasta el 20% en peso [19,49–51]. El contenido de Mg y Al es del 4% y 4.5% en peso, respectivamente. Estos porcentajes en peso corresponden a un contenido molar 2.3:1:1 de Co:Mg:Al, cercano a lo esperado teóricamente para las relaciones $\text{Co/Mg} = 2$ y $(\text{Co}+\text{Mg})/\text{Al} = 3$.

Los parámetros de red, el tamaño de cristal y la composición de la hidrotalcita Co_2MgAl sintetizada se encuentran dentro de los valores esperados para este tipo de material obtenido por el método de coprecipitación.

Propiedades texturales de la hidrotalcita Co_2MgAl

Con el fin de establecer si la hidrotalcita sintetizada posee las propiedades texturales esperadas para este tipo de material, se realiza un análisis de fisisorción de N_2 (BET) del cual se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 11. El área específica se encuentra dentro del rango esperado para una hidrotalcita ($15 - 90 \text{ m}^2/\text{g}$), así como el volumen y tamaño de poro ($0.16 - 0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $10 - 16 \text{ nm}$ de diámetro) [27,32,43,46,47]. De igual manera la histéresis mostrada en la Figura 10 es del tipo H3, característica de los materiales laminares.

Tabla 11. Propiedades texturales de la hidrotalcita Co_2MgAl .

Área específica BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Tamaño promedio de poro BJH (nm)
74	0.37	20

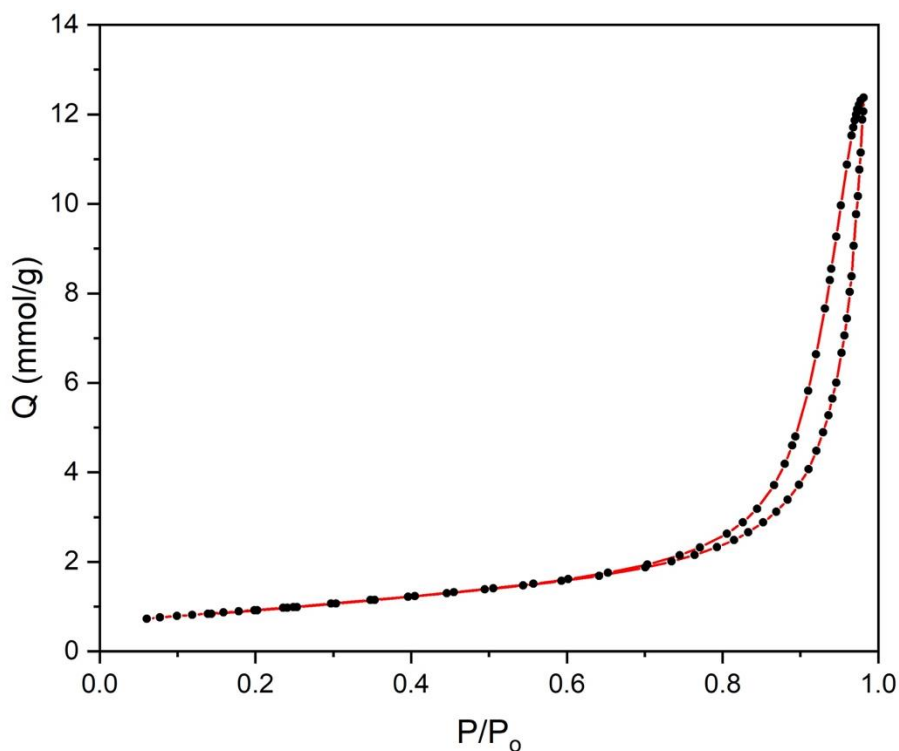


Figura 10. Isotherma de adsorción-desorción de la hidrotalcita Co_2MgAl .

Por otro lado, al momento de realizar la calcinación de la hidrotalcita se espera un aumento en el área específica debido a que la eliminación de los grupos hidroxilo genera porosidad en el material, alcanzando así valores de 100 a 250 m^2/g ([16, 37, 51, 52]), lo que será competitivo contra catalizadores preparados mediante impregnación con áreas de 130 a 190 m^2/g ([48, 53]).

El análisis de las propiedades texturales es complementario para la identificación del material sintetizado, obteniendo histéresis y área similares a las esperadas y reportadas previamente en la literatura especializada. De esta manera se puede establecer que la estructura cristalina y las propiedades texturales del precursor para la preparación del catalizador son correctas.

Análisis termogravimétrico de la hidrotalcita Co_2MgAl

La siguiente etapa en la preparación del catalizador corresponde a la calcinación del precursor, la hidrotalcita Co_2MgAl . Para esto se debe establecer un rango de trabajo para la temperatura a la cual se lleva a cabo la oxidación del material, por lo tanto, se recurre a la técnica de análisis termogravimétrico.

Al realizar el estudio por TGA a la hidrotalcita Co_2MgAl sintetizada, se obtuvo el termograma mostrado en la Figura 11. En este se pueden observar dos etapas principales: 1) en $\sim 187^\circ\text{C}$ con 11.2% de pérdida, se elimina el agua adsorbida en el material y las moléculas de agua interlaminares (proceso de deshidratación); 2) en $\sim 275^\circ\text{C}$ con 18.35% de pérdida, ocurre la deshidroxilación, así como la pérdida de los carbonatos interlaminares y los nitratos remanentes de la síntesis. A partir de la etapa 2) se considera que la estructura de hidrotalcita ha colapsado y dado lugar a la formación de la mezcla de óxidos metálicos [19, 21, 37–39, 42, 43, 45, 53].

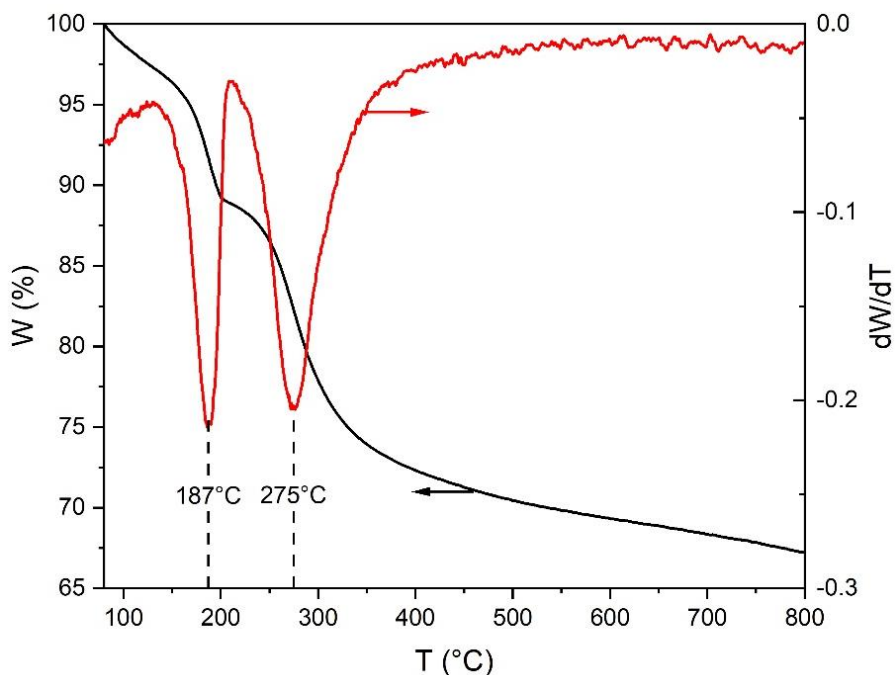


Figura 11. Termograma TGA de la hidrotalcita Co_2MgAl .

Es así como se puede establecer que la temperatura mínima a la cual se debe realizar la calcinación de la hidrotalcita debe ser de 500 °C, dado que a partir de esta temperatura dejan de observarse cambios en el material calcinado.

La siguiente etapa de este trabajo de investigación es determinar el efecto que tiene la temperatura de calcinación, rapidez de calcinación y la temperatura de reducción con la que se prepara el catalizador basado en hidrotalcita sobre su desempeño en la reacción de HDO de una mezcla de ácido esteárico – ácido palmítico.

Estudio de la actividad catalítica en la HDO de ácido esteárico – ácido palmítico

El desempeño del catalizador Co_2MgAl , obtenido a partir de diferentes condiciones de tratamiento térmico, en la reacción de HDO de ácido esteárico – ácido palmítico se determina mediante la evaluación de su actividad y selectividad. Para esto se utilizan parámetros como el coeficiente cinético global y la selectividad hacia determinada ruta de reacción.

La conversión de la reacción se determina a partir de la ecuación (1), donde x es la conversión, C_o es la concentración inicial de la mezcla de ácido esteárico – ácido palmítico y C es la concentración de dicha mezcla a través del tiempo.

$$x = 1 - \frac{C}{C_o} \quad (1)$$

El coeficiente cinético global de la reacción se obtiene al realizar un ajuste por mínimos cuadrados a los datos de conversión a través del tiempo. Para esto se considera un modelo de ley de potencia de pseudo-primer orden representado por la ecuación (2) y (3), donde x es la conversión, a es la pendiente obtenida para el ajuste lineal, t es el tiempo, V es el volumen de la mezcla de reacción, n_{Co} son los moles de cobalto contenidos en el catalizador utilizado y k' es el coeficiente cinético global.

$$-\ln(1 - x) = at \quad (2)$$

$$k' = \frac{aV}{n_{Co}} \quad (3)$$

En el presente trabajo la selectividad de la reacción se define como el cociente entre la ruta de HDO directa y la ruta de DCN/DCX, representadas por la cantidad de moles de carbono en los productos correspondientes a cada reacción. Es así como la selectividad está dada por la ecuación (4), donde S es la selectividad y C_i es la concentración de compuesto i . El cálculo de este parámetro se realiza para una conversión del 30%.

$$S = \frac{18C_{C_{18}} + 16C_{C_{16}}}{17C_{C_{17}} + 15C_{C_{15}}} \quad (4)$$

A partir del análisis de los productos de reacción se propone el esquema de reacción mostrado en la Figura 12. Aquí se observa como los reactivos (ácido esteárico y ácido palmítico) dan lugar a la formación de hidrocarburos alifáticos desde octadecano hasta pentadecano y otros con un número de carbonos menor a 14. Las rutas con los coeficientes k_1 y k_3 corresponden a la HDO de los reactivos, mientras que las rutas de con coeficientes k_2 y k_4 muestran la DCN/DCX de los mismos.

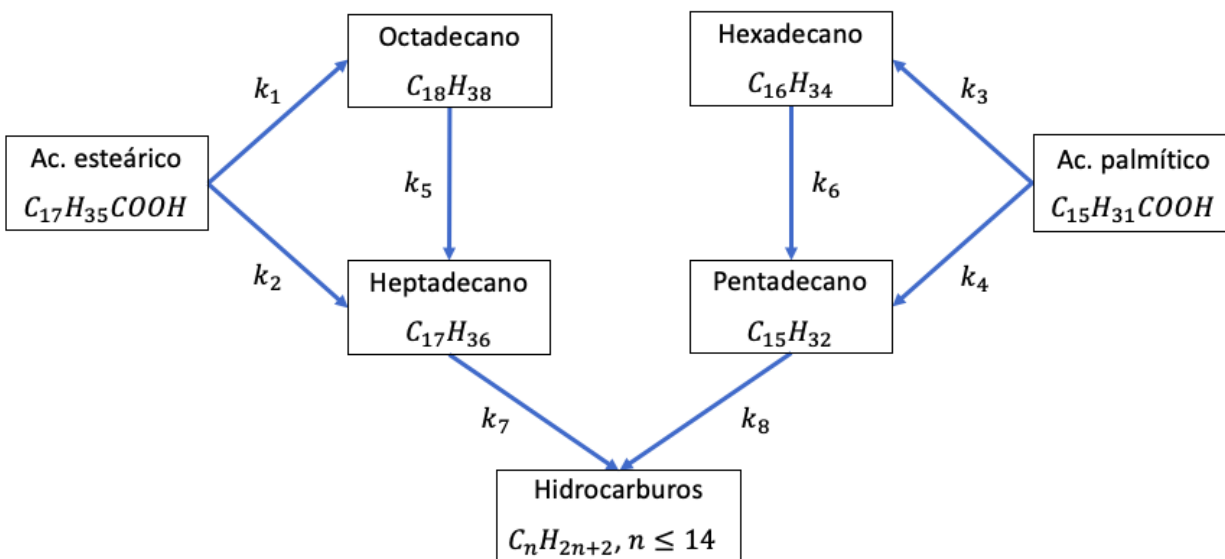


Figura 12. Esquema de reacción propuesto.

En la Tabla 12 se muestran los resultados obtenidos para la actividad y selectividad de las reacciones realizadas a diferentes condiciones y con catalizadores Co_2MgAl preparados con diferente tratamiento térmico. La conversión de reactivo obtenida después de dos horas de reacción es de al menos 0.94, indicando que gran parte del reactivo ha sido consumido en este tiempo. De manera general, se observan coeficientes cinéticos globales con valores entre 60 y 160 $\text{L/mol}_{\text{Co}} \cdot \text{h}$, así como selectividades alrededor de 0.14, mostrando una baja preferencia hacia la HDO respecto a la DCN/DCX.

Tabla 12. Actividad y selectividad hacia productos obtenidos de la HDO de la mezcla ácido esteárico-ácido palmítico observadas experimentalmente.

Catalizador	$k' \left(\frac{\text{L}}{\text{mol}_{\text{Co}} \cdot \text{h}} \right)$	x_{final}	$S_{x=0.3}$
I. C(500/5)-R(600)	61.4	0.94	0.12
II. C(-/-)-R(490)*	158.1	0.99	0.13
III. C(500/5)-R(490)	120.0	0.96	0.17
IV. C(600/5)-R(490)	111.2	0.96	0.15

* Catalizador sin calcinar

A continuación, se evalúa de forma particular el efecto que tuvo cada una de las variables sobre el desempeño de la reacción: temperatura de calcinación, rapidez de calcinación y temperatura de reducción con las cuales fue preparado el catalizador.

Efecto de la temperatura de calcinación en la formación de óxidos metálicos

La calcinación de la hidrotalcita Co_2MgAl da lugar a la formación de una mezcla de óxidos metálicos. Con el fin de corroborar la transformación esperada y de estudiar el efecto que tiene la temperatura de calcinación sobre el material y su desempeño como catalizador, se procede con la identificación de las especies formadas y el establecimiento de la estructura que poseen. Esto mediante las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía Raman.

En los difractogramas obtenidos para las hidrotalcitas calcinadas, se puede observar la transformación estructural que tuvo el material (Figura 13). Los picos de difracción obtenidos en las muestras calcinadas corresponden a los planos (2 2 0) en 31.2° , (3 1 1) en 36.7° , (4 0 0) en 44.7° , (5 1 1) en 59.2° y (4 4 0) 65° , asignados a especies con estructura tipo espinela (AB_2O_4), en nuestro caso provenientes de cobalto, como Co_3O_4 y CoAl_2O_4 [21, 37, 41, 42, 54]. Al igual que lo menciona Zhang *et al.* y Wan *et al.* una problemática enfrentada es diferenciar entre un compuesto tipo espinela y otro, ya que poseen la misma estructura cristalina por lo que la técnica de XRD no permite hacer esta diferenciación [41, 42]. Por lo tanto, se requiere complementar el estudio con otra técnica para tratar de determinar el tipo de compuesto y su predominancia relativa.

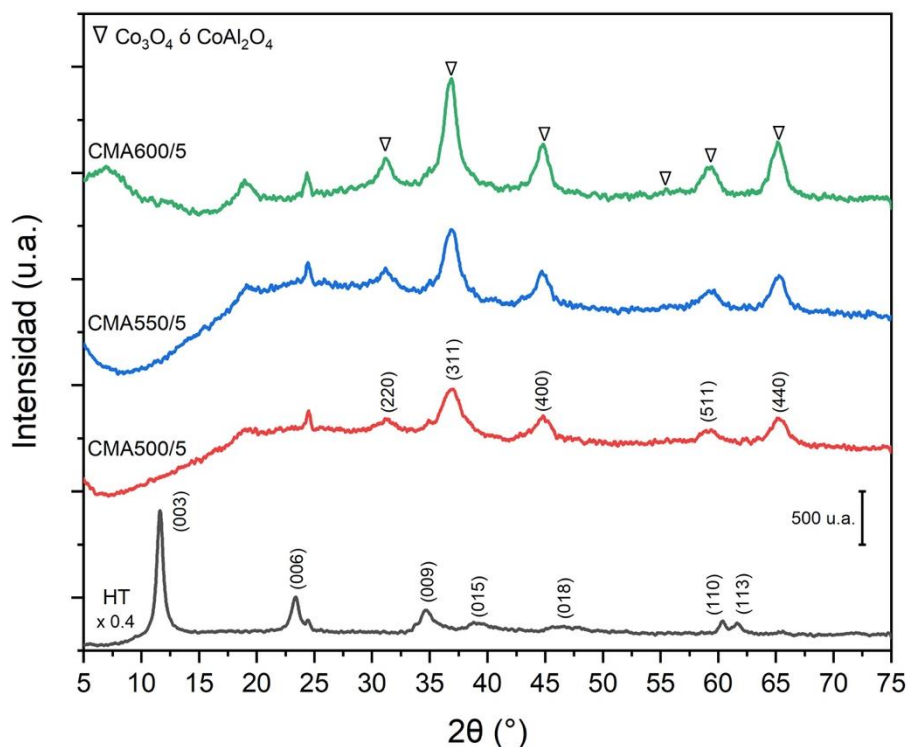


Figura 13. Difractogramas de la hidrotalcita Co_2MgAl calcinada a diferentes temperaturas y, como referencia, sin calcinar (HT).

Una de las especies que se esperaba obtener tras la calcinación es el CoO , el cual presenta picos de difracción en las posiciones 36° (1 1 1), 42° (2 0 0), 62° (2 2 0), 74° (3 1 1) y 78° , siendo el pico en 42° el de mayor intensidad (PDF 48-1719), pero en este caso no se encontraron las señales típicas de este compuesto en las muestras calcinadas [57–59]. Esto se puede deber a que, a pesar de sí estar presente, no contar con un tamaño de cristal lo suficientemente grande para ser visible en XRD, aunque en realidad, según Pérez-Ramírez *et al.* esta especie de óxido no es una fase estable entre 325°C y 725°C , intervalo de temperatura en el que se realiza la etapa de calcinación [33].

El estudio por XRD también permite establecer el efecto que tiene la temperatura de calcinación sobre el grado de cristalinidad y el tamaño de cristal de la mezcla de óxidos metálicos obtenida (Tabla 13) (ver ANEXO 1), como era de esperarse, se obtiene una mayor cristalización del material cuando se calcina a temperaturas más elevadas.

Tabla 13. Grado de cristalinidad y tamaño de cristal de la hidrotalcitas calcinadas a diferentes temperaturas.

Muestra	Cristalinidad (%)	<i>D</i> (Å)
CMA500/5	77.9	44.9
CMA550/5	81.8	56.7
CMA600/5	83.7	66.3

Para realizar una identificación de las especies formadas durante la calcinación, se lleva a cabo un análisis de espectroscopía Raman (Figura 14). Los picos obtenidos se pueden asociar con señales características (Tabla 14) de cada especie esperada tras el tratamiento térmico. Pérez-Ramírez *et al.* indican que los picos en 685 cm^{-1} y 593 cm^{-1} están relacionados con el colapso de la estructura de hidrotalcita y la formación de una fase de óxido de cobalto, lo que va de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo [33].

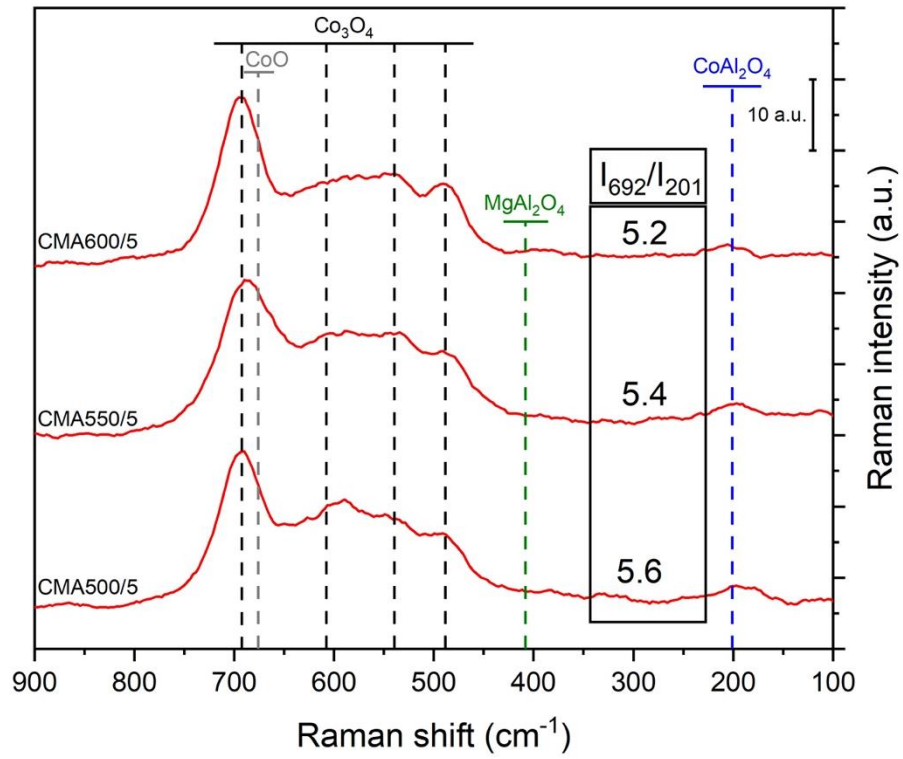


Figura 14. Espectros Raman de la hidrotalcita calcinada a diferentes temperaturas.

Tabla 14. Posición característica de los picos Raman para diferentes especies.

Especie	Raman Shift (cm ⁻¹)					Ref.
	A _{1g}	F _{2g}	F _{2g}	E _g	F _{2g}	
Co ₃ O ₄	691*	618	522	488	194	[60]
	675*	608	510	470	191	[61]
	694*		528	488		[62]
	698*		530	490	204	[63]
CoAl ₂ O ₄	770	644	514	413	196*	[64]
	764	644	511	413	203*	[65]
	755	653	516	406	201*	[66]
	785	629	517	409	202*	[67]
			506	404	196*	[56]
MgAl ₂ O ₄	727			410*	311	[68]
	763, 721	664		405*	305, 224	[69]
CoO	675*			455		[70]
	672*	605	510	468		[71]
	680*	600		475		[72]

*Se indica la señal de mayor intensidad para cada especie.

Los espectros Raman muestran que la especie predominante es Co₃O₄ (692 cm⁻¹) y una mínima presencia de CoAl₂O₄, ya que para esta última especie se esperarían picos de fuerte intensidad en 201 cm⁻¹. En 410 cm⁻¹ hay una señal de baja intensidad que, de acuerdo con lo reportado en la literatura, se asocia a MgAl₂O₄. Para el caso del CoO, como se mencionó anteriormente, su formación en una atmósfera oxidante no es favorable en el intervalo de temperaturas de 325 °C a 725 °C y, además, sus señales Raman no provocan asimetría en la señal asociada a Co₃O₄ en 692 cm⁻¹ [33,73].

En un intento por tratar de elucidar el efecto de la temperatura de calcinación en el tipo de especies de cobalto formadas, se realiza el cálculo de la intensidad relativa de los picos asociados a especies de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ (I_{692}/I_{201} , Figura 14) la cual permite tener una idea de la concentración relativa de estas especies de cobalto en los óxidos laminares dobles. Este cociente muestra una tendencia inversa, es decir disminuye al aumentar la temperatura de calcinación indicando que la cantidad de CoAl_2O_4 formado se favorece con el incremento en la temperatura. Esto último va de acuerdo con lo publicado por Arnoldy y Moulijn, donde mencionan que un aumento de temperatura promueve la difusión del Co^{2+} hacia la fase de Al_2O_3 , dando lugar a la formación de CoAl_2O_4 [74].

Con base en este análisis, se puede establecer que el proceso de calcinación de la hidrotalcita Co_2MgAl efectivamente da lugar a la formación de una mezcla de óxidos metálicos y que el Co^{2+} se encuentra principalmente en una estructura tipo espinela Co_3O_4 . Así mismo, se determinó que la temperatura de calcinación genera un aumento en la cristalinidad de las especies de cobalto y además promueve la formación de CoAl_2O_4 .

Los resultados de actividad catalítica muestran que la temperatura de calcinación tiene un efecto negativo sobre la actividad observado como una disminución del coeficiente cinético global (Figura 15). Esto se puede explicar debido a que durante la calcinación tiene lugar la formación de especies tipo espinela Co-Mg-Al y de CoAl_2O_4 , las cuales no son reducibles a la temperatura de 490 °C por lo que su presencia disminuye la cantidad de cobalto disponible para formar partículas metálicas que cumplen la función catalítica. En cuanto a la selectividad, se puede afirmar que no hay efecto marcado sobre este parámetro y de cualquier manera la ruta de reacción favorecida corresponde a la DCN/DCX tomando un valor promedio de 0.15.

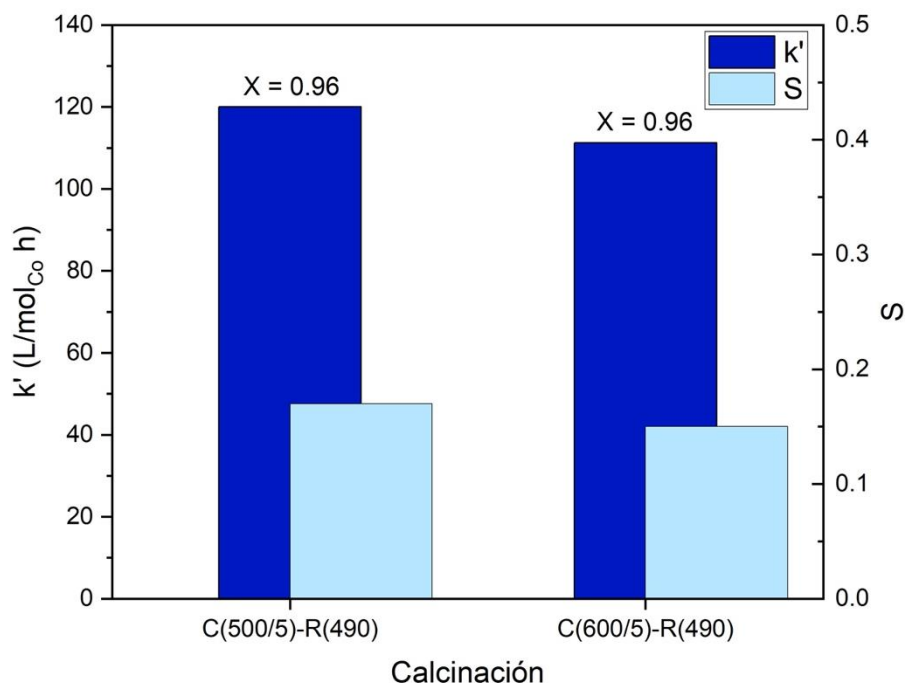


Figura 15. Efecto de la temperatura de calcinación sobre k' y S.

De esta manera se establece que la temperatura de calcinación de la hidrotalcita guarda una relación con la actividad observada por el catalizador y que se debe operar a bajas temperaturas o podría evitarse este proceso para así promover la formación de especies fácilmente reducibles que den lugar a los sitios activos necesarios para la reacción de HDO.

Efecto de la rampa de calentamiento durante el proceso de calcinación

En este trabajo se considera como variable de estudio la rapidez de calentamiento con la cual se lleva a cabo la calcinación de la hidrotalcita, esto con el fin de establecer si existe un efecto sobre la formación de la mezcla de óxidos metálicos. Para esto se realiza un estudio similar al de temperatura de calcinación, utilizando las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía Raman.

A partir del estudio de la temperatura de calcinación se toma como base una temperatura de 500 °C para las pruebas de rapidez, ya que se cuenta con la formación predominante de una sola especie, el Co_3O_4 .

En la Figura 16 se muestran los difractogramas obtenidos para la hidrotalcita calcinada con diferente rapidez y se encuentra que la transformación del material corresponde a la formación de óxidos metálicos con estructura de espinela.

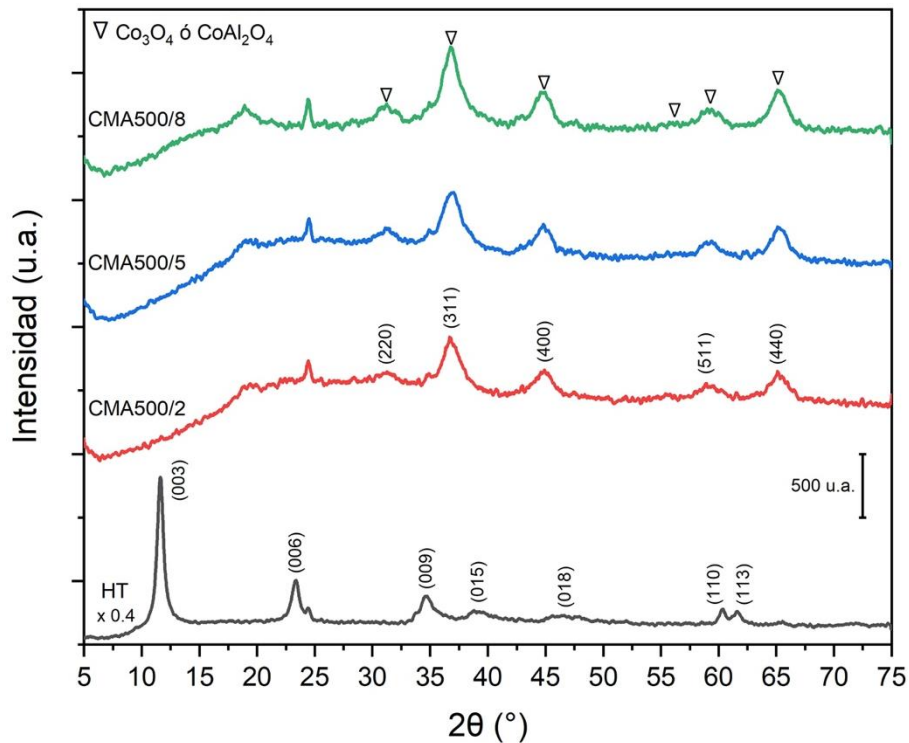


Figura 16. Difractogramas de la hidrotalcita Co_2MgAl calcinada con diferente rapidez de calentamiento y, como referencia, sin calcinar (HT).

En la Figura 17 se puede observar cómo la cristalinidad de estos materiales calcinados incrementa alrededor del 10% tanto con la temperatura como con la rapidez de calentamiento. En cuanto al tamaño de cristal se observa una tendencia creciente respecto a la temperatura de calcinación con una mayor variabilidad (47.5%) comparada con el cambio que genera la rapidez (2%).

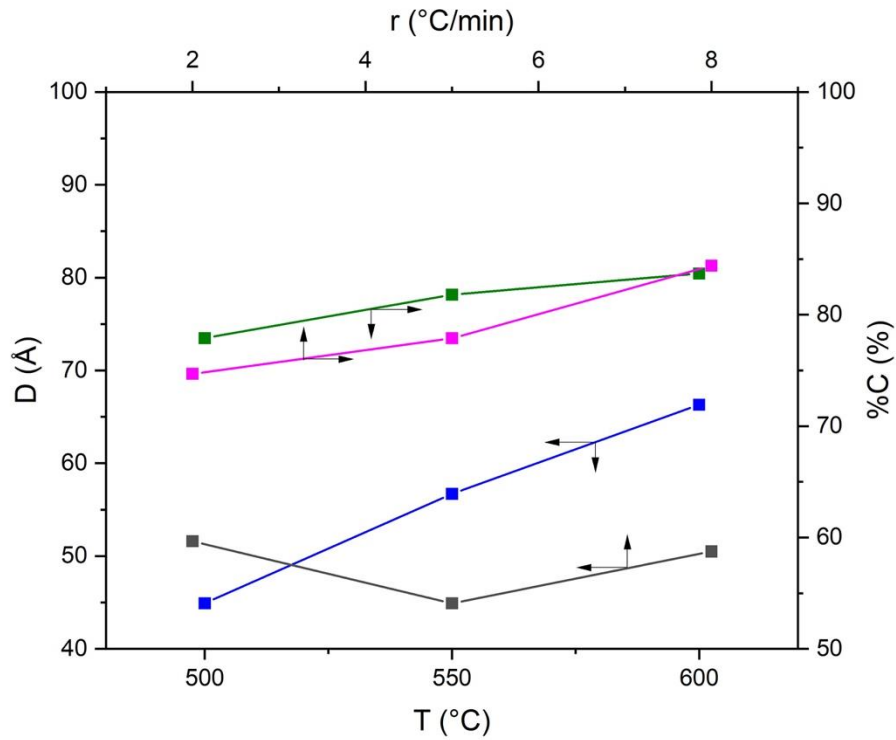


Figura 17. Cristalinidad y tamaño de cristal para diferente temperatura y rapidez de calcinación de la hidrotalcita Co_2MgAl .

La identificación de especies mediante espectroscopía Raman (Figura 18) muestra un comportamiento similar al observado con el efecto de la temperatura, la presencia predominante de Co_3O_4 . La intensidad relativa I_{692}/I_{201} muestra sólo ligeros cambios de alrededor del 2.6% en el intervalo de rapidez estudiado.

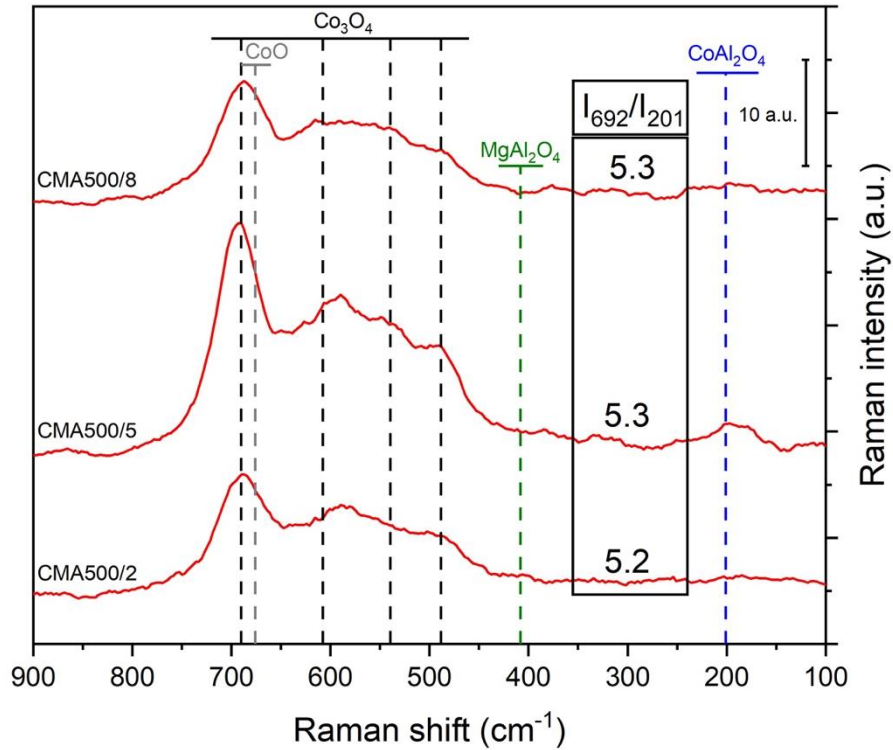


Figura 18. Espectros Raman de la hidrotalcita calcinada a 500 °C y rapidez de calentamiento variable.

Considerando el efecto que muestra la rapidez de calcinación sobre la cristalinidad y la formación de especies, se puede establecer que esta variable no tiene un efecto considerable sobre el producto de calcinación y por lo mismo, el catalizador no debería mostrar cambios en su desempeño. Tomando en cuenta que se obtiene mayor intensidad relativa de los espectros Raman, se establece un valor intermedio de trabajo de 5 °C/min para la experimentación.

Efecto de la temperatura de reducción sobre la actividad y selectividad

Posterior a la calcinación de la hidrotalcita se realiza la activación del catalizador mediante una reducción en presencia de H_2 , con lo que se espera obtener partículas de cobalto metálico que son la fase activa en la reacción de hidrodeshidrogenación de aceites vegetales. Para estudiar la reducción de las hidrotalcitas Co_2MgAl calcinadas a diferentes temperaturas se utiliza la técnica de reducción a temperatura programada (TPR), con lo que se obtiene información sobre la temperatura y el consumo de H_2 que requiere cada especie para su reducción, indicativo de su reducibilidad.

Del análisis de TPR a las hidrotalcitas calcinadas se obtuvieron los termogramas mostrados en la Figura 19 donde, mediante una deconvolución, se puede establecer la presencia de cuatro picos de reducción principales. El pico II entre 300 °C y 400 °C se asocia a la reducción del Co_3O_4 superficial hasta Co^0 , este proceso se lleva a cabo en dos etapas, primero una reducción de Co_3O_4 a CoO ($Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$) y después el paso de CoO a Co^0 ($Co^{2+} \rightarrow Co^0$). Después, el pico IV entre 600 °C y 800 °C se asigna a una interacción fuerte de un óxido de cobalto Co_xO_y con Al_2O_3 donde se incluye la especie $CoAl_2O_4$, de acuerdo con lo reportado en [48, 57]. Adicional a esto, se pueden encontrar dos picos más, el pico I a 225 °C que provoca la asimetría del pico II y que corresponde a la reducción de los nitratos residuales tras la calcinación ($NO_3^- \rightarrow NO$) y el pico III a 470 °C atribuible a una especie de Co^{3+} superficial o Co_3O_4 con diferente morfología al del obtenido en el pico II [74]. Para este último caso, como lo menciona Ryl'stova *et al.* se pueden tener picos que resulten de la presencia de fases amorfas o de partículas con diferentes tamaño o por el ambiente de los cationes a reducir [40].

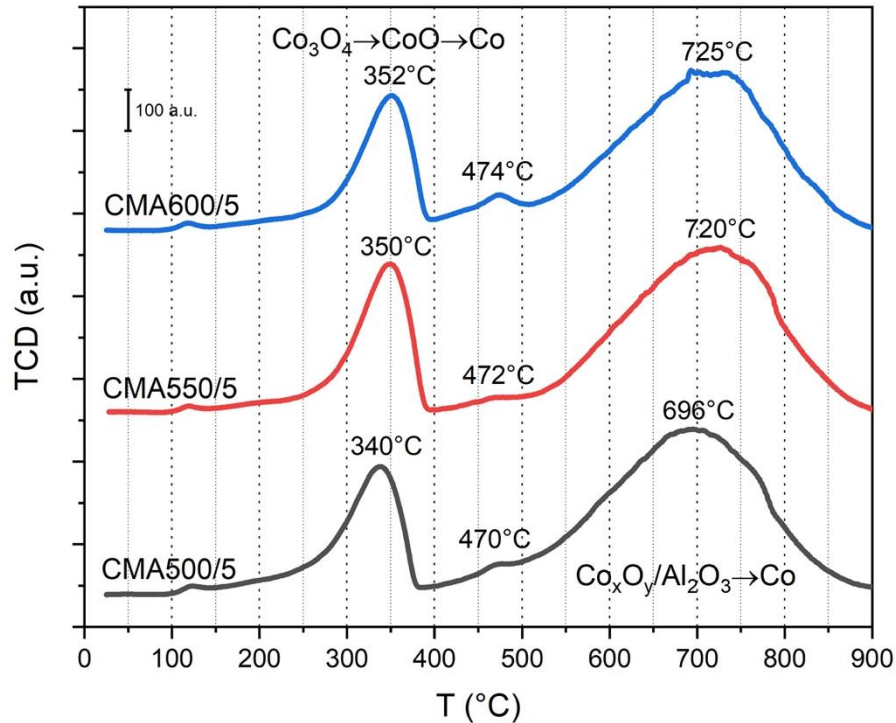


Figura 19. Termogramas TPR de la hidrotalcita calcinada a diferentes temperaturas.

De acuerdo con Han *et al.* no es posible reducir CoAl_2O_4 si no hasta altas temperaturas ($> 800\text{ }^\circ\text{C}$), entonces no se puede considerar que esta especie sea una fuente de partículas de cobalto metálico (Co^0), por lo que debe buscarse no favorecer la formación de dicha espinela durante el proceso de calcinación [75].

El consumo de H_2 para cada pico de reducción se presenta en la Tabla 15. Para el caso de la reducción de los nitratos residuales a $225\text{ }^\circ\text{C}$, se observa una disminución en el consumo de H_2 al aumentar la temperatura de calcinación de 500 a $600\text{ }^\circ\text{C}$, esto va de acuerdo con lo reportado por [37, 74], ya que durante el proceso de calcinación se tiene la pérdida de este anión. De igual forma, el consumo total presenta una disminución, esto va de acuerdo con lo mencionado por Arnoldy *et al.*, que establece que la temperatura de calcinación promueve la difusión sólida del Co^{2+} lo que disminuye su presencia en la superficie y por lo tanto su capacidad de reducirse [74]. Además, el incremento en el tamaño de cristal, como se observó mediante la técnica de XRD, permite también explicar la disminución en la reducibilidad de las especies de cobalto.

Tabla 15. Consumo de H₂ de la hidrotalcita calcinada a diferentes temperaturas.

Muestra	Consumo de H ₂ (mmol H ₂ /mol Co)				
	225 °C	280 - 360 °C	470 °C	500 - 900 °C	Total
CMA500/5	46.7	189.3	59.5	722.3	1020.9
CMA550/5	34.3	216.7	18.1	740.6	1012.7
CMA600/5	31.9	195.1	58.3	685.5	974.6

Se puede concluir que el proceso de reducción se puede realizar a 500 °C, temperatura a la que se reducen las especies de cobalto superficial, Co₃O₄. Sin embargo, se puede observar que hay una gran proporción de cobalto que sólo se reduce a temperaturas mayores a 600 °C, además cabe resaltar que el consumo total de hidrógeno prácticamente es el mismo independientemente de la temperatura de calcinación excepto por la disminución en el caso de la especie reducida a 600 °C.

La actividad y selectividad para catalizadores con diferente temperatura de reducción se muestran en la Figura 20. Aquí se hace notar una disminución de la actividad del catalizador alcanzando un coeficiente cinético 50% menor cuando la temperatura de reducción pasa de 490 °C a 600 °C. Además, se puede observar un aumento del 32% en la actividad cuando se omite el paso de calcinación de la hidrotalcita y se realiza una reducción directa de la misma. Para encontrar una explicación de este resultado observado se realiza un análisis TPR para la hidrotalcita sin calcinar con el objeto de verificar si existe un mayor número de especies reducibles.

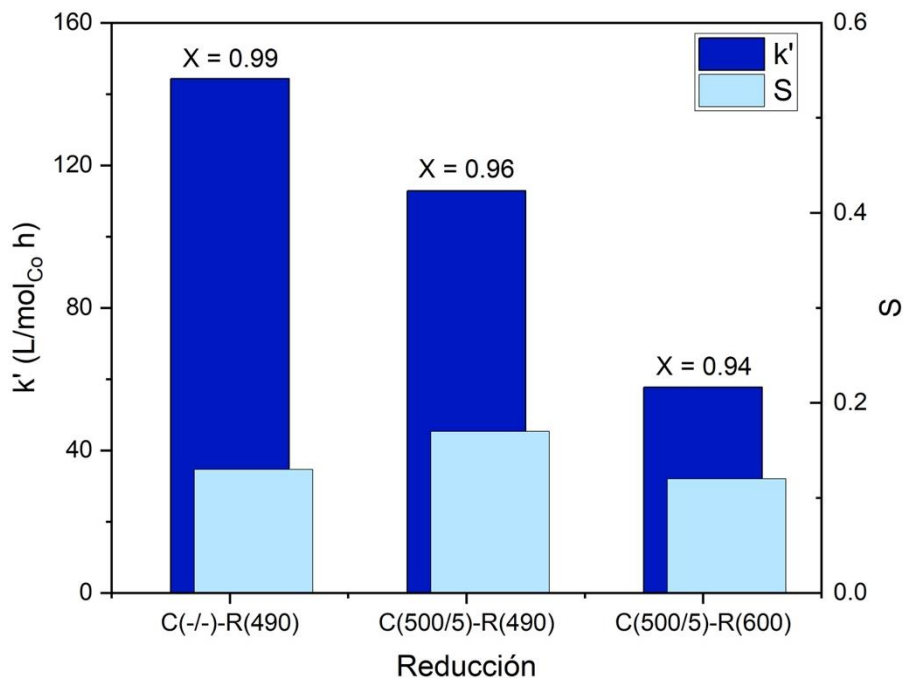


Figura 20. Efecto de la temperatura de reducción sobre k' y S

Al realizar un análisis TPR a una hidrotalcita sin calcinar se obtuvo el termograma de la Figura 21. En este gráfico se identifican tres picos principales: 1) en 220 °C que corresponde a la reducción de los nitratos ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$); 2) en 440 °C asignado a CoO o Co_3O_4 , la cual tiene una mayor temperatura de reducción en comparación a la hidrotalcita calcinada, esto debido a que posiblemente se genera una solución sólida CoO-MgO ; y 3) en 616 °C se lleva a cabo la reducción del cobalto presente en el óxido mixto Co-Mg-Al formado tras la descomposición de la hidrotalcita [37, 38]. En este caso se puede observar que a 490 °C ya tuvo lugar la formación de partículas de cobalto metálico debido a la reducción del CoO .

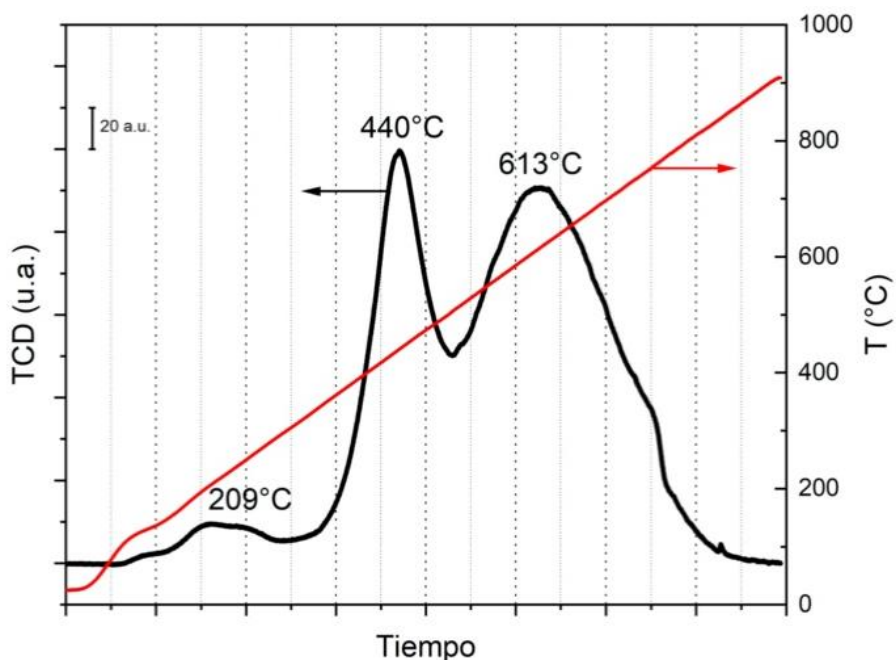


Figura 21. Termograma TPR de hidrotalcita Co_2MgAl sin calcinar.

Por otro lado, con el fin de analizar la posibilidad de que existan problemas difusionales del H_2 durante la reducción directa de la hidrotalcita se realiza una prueba en la cual se mantiene el proceso de manera isotérmico a 500°C durante 2 h. De esta manera también es posible simular lo que sucede durante la reducción al momento de preparar el catalizador (Figura 22). En el termograma obtenido se pueden apreciar los tres picos esperados tras la reducción, en posiciones similares a las mostradas en el TPR de la hidrotalcita sin la región isotérmica, indicando que no hay un efecto difusional sobre la reducibilidad de las especies.

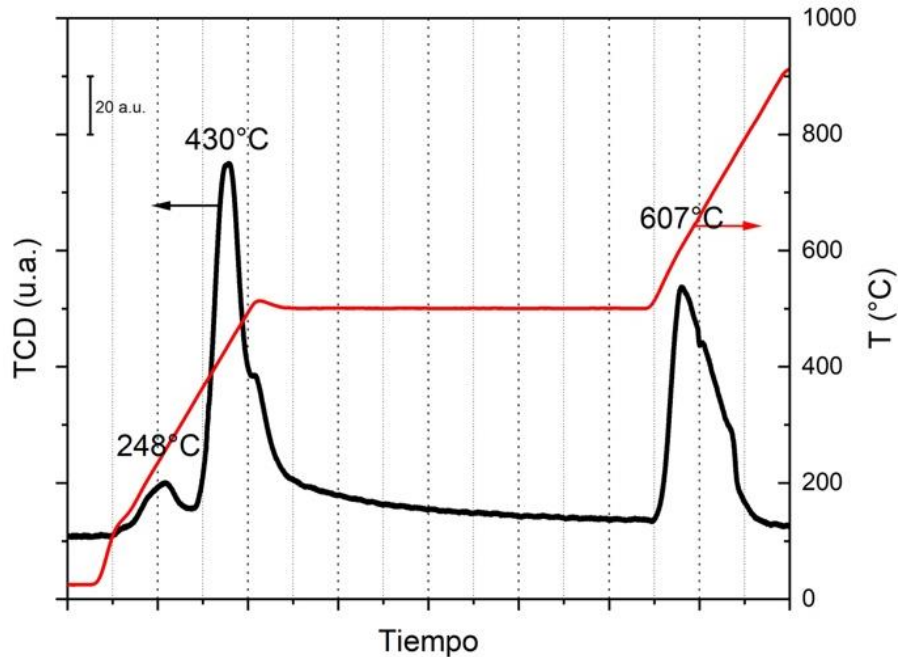


Figura 22. Termograma TPR de hidrotalcita Co_2MgAl sin calcinar con región isotérmica a 500°C por 2 h.

Con respecto al consumo total de H_2 (Tabla 16) observado para la hidrotalcita sin calcinar se tiene un 30% menos consumo total con respecto a la hidrotalcita calcinada. Dicha diferencia está localizada principalmente en la especie de alta temperatura de reducción asociada a espinelas de Co-Mg-Al, esto indica que hay una menor cantidad de estas especies cuando la hidrotalcita no es calcinada previo a la reducción. Ahora, el consumo de H_2 para la especie de Co_3O_4 es 15% más para la hidrotalcita sin calcinar, indicando que la cantidad de cobalto presente en la estructura se encuentra principalmente en dicha fase, esto confirma que se evita la formación de las estructuras tipo espinela. Esto, en las condiciones experimentales de reducción, implica que la cantidad de cobalto metálico formado a la temperatura de 490°C para llevar a cabo la reacción catalítica es mayor cuando se omite la etapa de calcinación.

Tabla 16. Consumo de H₂ de la hidrotalcita sin calcinar.

TPR	Consumo de H ₂ (mmol H ₂ /mol Co)				
	200 °C	300 - 500 °C	520 °C	550 - 900 °C	Total
No isotérmica	4.8	226.6	7.2	466.7	706.5
Isotérmica	7.0	185.0	121.4	387.9	702.8

La carga de cobalto de la hidrotalcita calcinada es 32.6% en peso. A partir de esto, y haciendo la consideración que todo el Co de la hidrotalcita se transforma en Co₃O₄ tras la calcinación, se espera un consumo máximo de hidrógeno de 7.39 mmol/g_{cat}. Por lo tanto, el grado de reducibilidad del cobalto en las especies formadas se determina como:

$$R_{Co} \equiv \frac{\{\text{consumo de } H_2\}}{\{\text{consumo máximo de } H_2\}} \times 100$$

En la Figura 23 se muestra la reducibilidad de la hidrotalcita calcinada a diferentes temperaturas y sin calcinar. Es claro que la hidrotalcita tiene una mayor reducibilidad cuando se encuentra calcinada y que disminuye ligeramente cuando se calcina a mayor temperatura, pero haciendo un desglose de este parámetro (Figura 24) se encuentra que realmente la reducción del Co₃O₄ es mayor para la hidrotalcita sin calcinar. Esto implica que, a las condiciones experimentales de reducción de 490 °C, se tiene mayor cantidad de cobalto metálico formado (20%) y que el cobalto restante se encuentra formando estructuras tipo espinela que no son reducibles hasta altas temperaturas.

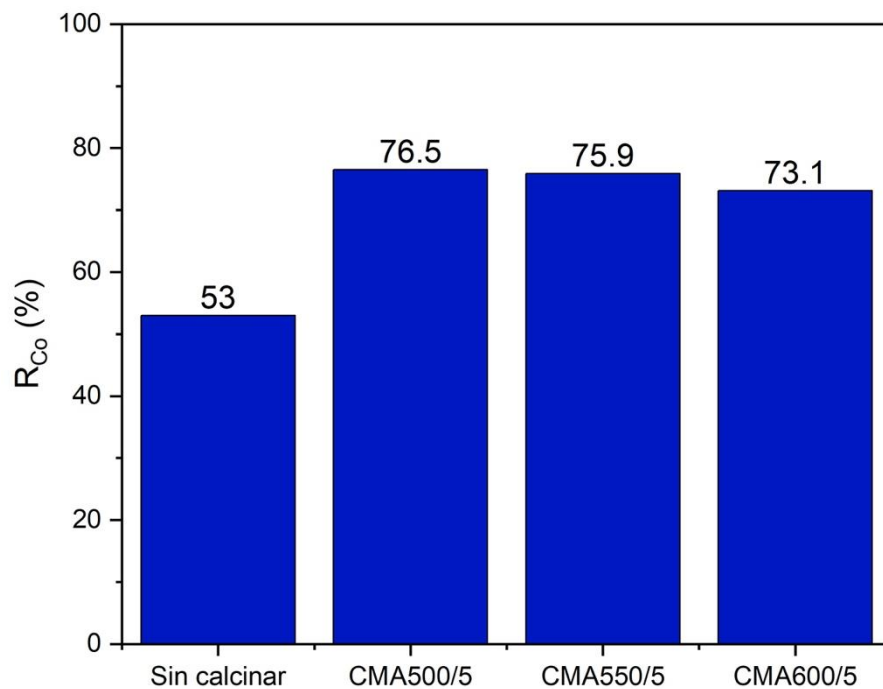


Figura 23. Reducibilidad de la hidrotalcita a diferentes condiciones de calcinación.

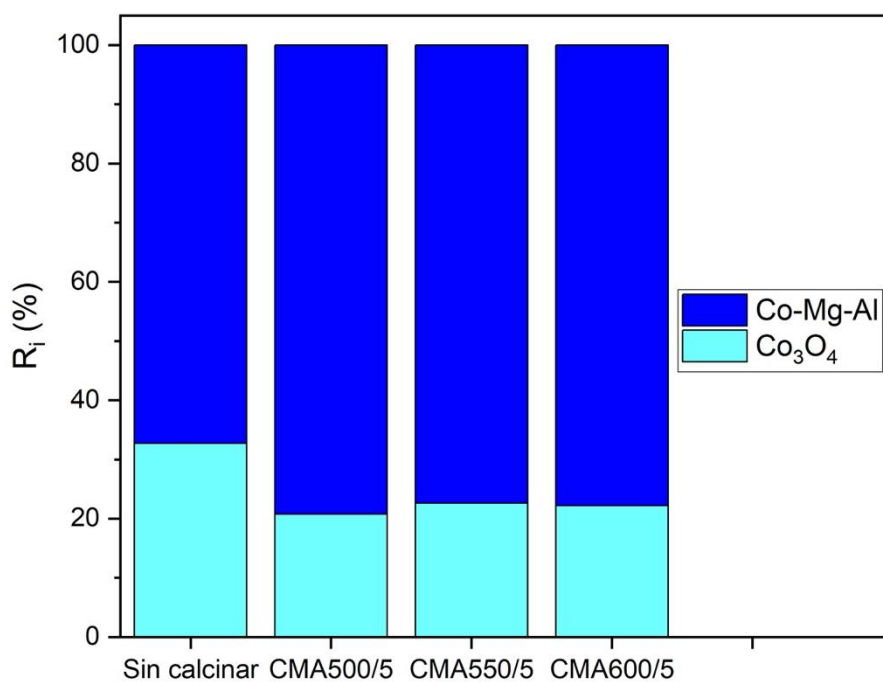


Figura 24. Reducibilidad normalizada por especie de cobalto de la hidrotalcita a diferentes condiciones de calcinación.

Tomando en cuenta el análisis anterior de la estructura y actividad del catalizador, se pudo establecer que efectivamente la cantidad de partículas de cobalto metálico disponibles es determinante en el desempeño del catalizador para la HDO de ácido esteárico – ácido palmítico. Además, se observa que las hidrotalcitas sin calcinar son 1.3 veces más activas respecto a los productos de la calcinación, debido a que se inhibe la formación de especies poco reducibles como por ejemplo CoAl_2O_4 . Sin embargo, la diferencia en el desempeño catalítico también podría estar relacionada a la interacción del centro metálico (Co^0) con los sitios básicos (posibles sitios de adsorción del ácido esteárico y/o palmítico) que se tendrían mayormente disponibles cuando la HT no se calcina. Esto será objeto de estudio a futuro.

Capítulo VI. CONCLUSIONES

De los resultados anteriores se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El proceso de calcinación permite la formación de la especie reducible Co_3O_4 y de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$.
- No hay un efecto apreciable de la velocidad de calcinación sobre el tipo de estructura cristalina obtenida.
- Con el aumento de la temperatura de calcinación disminuye la reducibilidad de las especies cobalto por lo que su disponibilidad para la formación de pares Co-MgO y el proceso catalítico es menor.
- La omisión de la calcinación en el tratamiento térmico de la hidrotalcita Co_2MgAl da lugar a un mejor desempeño del catalizador debido a que se disminuye la formación de aluminato de cobalto y se promueve la formación de especies reducibles de Co como el Co_3O_4 .
- Con los catalizadores utilizados, la ruta de reacción dominante es la DCN/DCX pues se obtuvieron selectividades bajas (17%) para la HDO, esto podría estar atribuido a un efecto de la interfase de los sitios metálicos y básicos, que será posible estudiar en trabajo a futuro.
- La reducción del catalizador a temperaturas altas ($> 600\text{ }^\circ\text{C}$) tiene un efecto negativo sobre la actividad mostrando una disminución a la mitad del coeficiente cinético global cuando la reducción pasa de $490\text{ }^\circ\text{C}$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$, el cual se propuso se debe a la formación de un mayor número de especies de cobalto no reducibles, como lo indican los resultados experimentales, y al esperable incremento en el tamaño de los cúmulos metálicos.

REFERENCIAS

- [1] Fuentes de energía renovables y mitigación del cambio climático, 2011.
https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srren_report_es-1.pdf (accessed December 13, 2021).
- [2] ¿Qué es el Protocolo de Kyoto? | CMNUCC, (n.d.).
https://unfccc.int/es/kyoto_protocol (accessed December 13, 2021).
- [3] M. Mohammad, T. Kandaramath Hari, Z. Yaakob, Y. Chandra Sharma, K. Sopian, Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 22 (2013) 121–132.
<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2013.01.026>.
- [4] R.M. Balan Chan, I. Elizalde Martínez, Algunos aspectos de producción de diésel verde a partir de materias primas de segunda generación y la tecnología del hidrot ratamiento, *Rev. Int. Investig. e Innovación Tecnológica.* 6 (2018) 1–15.
www.riiit.com.mx (accessed August 25, 2021).
- [5] S.C. Davis, K.J. Anderson-Teixeira, E.H. DeLucia, Life-cycle analysis and the ecology of biofuels, *Trends Plant Sci.* 14 (2009) 140–146.
<https://doi.org/10.1016/J.TPLANTS.2008.12.006>.
- [6] L.M. Orozco, D.A. Echeverri, L. Sánchez, L.A. Rios, Second-generation green diesel from castor oil: Development of a new and efficient continuous-production process, *Chem. Eng. J.* 322 (2017) 149–156.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.027>.
- [7] A. V. Lavrenov, E.N. Bogdanets, Y.A. Chumachenko, V.A. Likholobov, Catalytic processes for the production of hydrocarbon biofuels from oil and fatty raw materials: Contemporary approaches, *Catal. Ind.* 3 (2011) 250–259.
<https://doi.org/10.1134/S2070050411030044>.
- [8] S.K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicer os, M. Natarajan, Review of biodiesel composition, properties, and specifications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 143–169. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2011.07.143>.
- [9] T.N. Kalnes, K.P. Koers, T. Marker, D.R. Shonnard, A techno-economic and environmental life cycle comparison of green diesel to biodiesel and syndiesel,

- Environ. Prog. Sustain. Energy. 28 (2009) 111–120.
<https://doi.org/10.1002/EP.10319>.
- [10] L.A. Rios, G.M. Restrepo, S.H. Valencia, A. Franco C., D.A. Echeverri Z., La hidrogenación selectiva de aceites naturales a través de catalizadores heterogéneos, *Sci. Tech.* XII (2006) 221–226.
<https://doi.org/10.22517/23447214.6441>.
- [11] E. Oviedo, C.F. Linares, S. Brunet, Desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento utilizando hidrotalcitas modificadas como soportes (Tesis Doctorado), Universidad de Carabobo, 2018.
<http://mriuc.bc.uc.edu.ve/bitstream/handle/123456789/7580/eoviedo.pdf?sequence=1> (accessed August 24, 2021).
- [12] F.V. Rodríguez Lizama, Síntesis de un catalizador bifuncional para (hidro) desoxigenación de aceites (Tesis Maestría), Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., 2017.
https://cicy.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1003/426/1/PCER_M_Tesis_2017_Rodríguez_Fanny.pdf (accessed August 24, 2021).
- [13] OBCCD, Gases de efecto invernadero – El Observatorio Boliviano de Cambio Climático y “Desarrollo,” 2016. (n.d.).
<https://observatorioccdbolivia.wordpress.com> (accessed September 10, 2021).
- [14] Impacto ambiental del contenido de azufre en el diésel vehicular comercializado en México, Ciudad de México, 2019.
https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/457768/Azufre_en_diesel_y_emisiones.pdf.
- [15] N. Arun, R. V. Sharma, A.K. Dalai, Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 48 (2015) 240–255.
<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.03.074>.
- [16] H. Boerrigter, H. Den Uil, H.-P. Calis, Green Diesel from Biomass via Fischer-Tropsch synthesis: New Insights in Gas Cleaning and Process Design, (n.d.).
- [17] A. Demirbas, K. Dincer, Sustainable Green Diesel: A Futuristic View, *Energy Sources, Part A.* 30 (2008) 1233–1241.

<https://doi.org/10.1080/15567030601082829>.

- [18] D. Martínez Romero, Obtención de combustibles renovables mediante hidrotreatmento catalítico de aceites vegetales y gasóleo (Tesis Maestría), Instituto Politécnico Nacional, 2011.
- [19] Z. Zhang, F. Wang, J. Jiang, H. Zhu, Y. Du, J. Feng, H. Li, X. Jiang, LDH derived Co-Al nanosheet for lipid hydrotreatment to produce green diesel, *Fuel*. 333 (2023). <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.126341>.
- [20] P. Arora, E.L. Grennfelt, L. Olsson, D. Creaser, Kinetic study of hydrodeoxygenation of stearic acid as model compound for renewable oils, *Chem. Eng. J.* 364 (2019) 376–389. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.01.134>.
- [21] P. Kumar, S.R. Yenumala, S.K. Maity, D. Shee, Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: Effects of supports, *Appl. Catal. A Gen.* 471 (2014) 28–38. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2013.11.021>.
- [22] Y. Bie, J. Lehtonen, J. Kanervo, Hydrodeoxygenation (HDO) of methyl palmitate over bifunctional Rh/ZrO₂ catalyst: Insights into reaction mechanism via kinetic modeling, *Appl. Catal. A Gen.* 526 (2016) 183–190. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2016.08.030>.
- [23] S. Foraita, J.L. Fulton, Z.A. Chase, A. Vjunov, P. Xu, E. Baráth, D.M. Camaioni, C. Zhao, J.A. Lercher, Impact of the Oxygen Defects and the Hydrogen Concentration on the Surface of Tetragonal and Monoclinic ZrO₂ on the Reduction Rates of Stearic Acid on Ni/ZrO₂, *Chem. – A Eur. J.* 21 (2015) 2423–2434. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201405312>.
- [24] W. Hu, H. Wang, H. Lin, Y. Zheng, S. Ng, M. Shi, Y. Zhao, R. Xu, Catalytic Decomposition of Oleic Acid to Fuels and Chemicals: Roles of Catalyst Acidity and Basicity on Product Distribution and Reaction Pathways, *Catal.* 2019, Vol. 9, Page 1063. 9 (2019) 1063. <https://doi.org/10.3390/CATAL9121063>.
- [25] G. Wu, N. Zhang, W. Dai, N. Guan, L. Li, Construction of bifunctional co/h-zsm-5 catalysts for the hydrodeoxygenation of stearic acid to diesel-range alkanes, *ChemSusChem*. 11 (2018) 2179-2188. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201800670>.
- [26] B. Peng, Y. Yao, C. Zhao, J.A. Lercher, Towards Quantitative Conversion of Microalgae Oil to Diesel-Range Alkanes with Bifunctional Catalysts, *Angew.*

- Chemie. 124 (2012) 2114–2117. <https://doi.org/10.1002/ANGE.201106243>.
- [27] E. Oviedo, P. Ayrault, S. Brunet, C. Linares, Synthesis and characterization of tertiary hydrotalcites and their oxides: $\text{Me}_2^+ \text{Fe}_3^+ \text{Al}_3^+$ ($\text{Me}_2^+ = \text{Co}_2^+, \text{Mg}_2^+, \text{Ni}_2^+ \text{ o } \text{Zn}_2^+$), Rev. Ing. UC. 24 (2017) 341–350.
<http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/v24n3/art07.pdf> (accessed August 24, 2021).
- [28] N.K. Julianti, T.K. Wardani, I. Gunardi, A. Roesyadi, Effect of Calcination at Mg-Al Hydrotalcite Synthesis using co-Precipitation Method, J. Pure App. Chem. Res. 6 (2017) 7–13. <https://doi.org/10.21776/ub.jpacr.2017.006.01.280>.
- [29] C. Mebrahtu, F. Krebs, S. Perathoner, S. Abate, G. Centi, R. Palkovits, Hydrotalcite based Ni-Fe/(Mg, Al)Ox catalysts for CO₂ methanation-tailoring Fe content for improved CO dissociation, basicity, and particle size, Catal. Sci. Technol. 8 (2018) 1016–1027. <https://doi.org/10.1039/c7cy02099f>.
- [30] J.W. Boclair, P.S. Braterman, Layered Double Hydroxide Stability. 1. Relative Stabilities of Layered Double Hydroxides and Their Simple Counterparts, Chem. Mater. 11 (1999) 298–302. <https://doi.org/10.1021/CM980523U>.
- [31] F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications., Catal. Today. 11 (1991) 173–301.
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- [32] W. Zhou, J. Liu, J. Pan, F. Sun, M. He, Q. Chen, Effect of Mg²⁺ on the catalytic activities of CoMgAl hydrotalcites in the selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde, Catal. Commun. 69 (2015) 1–4.
<https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2015.05.012>.
- [33] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, In situ investigation of the thermal decomposition of Co–Al hydrotalcite in different atmospheres, J. Mater. Chem. 11 (2001) 821–830. <https://doi.org/10.1039/B009320N>.
- [34] Z. Jiang, J. Yu, J. Cheng, T. Xiao, M.O. Jones, Z. Hao, P.P. Edwards, Catalytic combustion of methane over mixed oxides derived from Co–Mg/Al ternary hydrotalcites, Fuel Process. Technol. 91 (2010) 97–102.
<https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2009.08.023>.
- [35] Y. Choi, H. Jung, S. Kim, J.W. Han, K.B. Lee, Structural changes of hydrotalcite-

- based Co-containing mixed oxides with calcination temperature and their effects on NO_x adsorption: A combined experimental and DFT study, *Chem. Eng. J.* 437 (2022) 135209. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135209>.
- [36] Y. Zhan, K. Song, Z. Shi, C. Wan, J. Pan, D. Li, C. Au, L. Jiang, Influence of reduction temperature on Ni particle size and catalytic performance of Ni/Mg(Al)O catalyst for CO₂ reforming of CH₄, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 2794–2807. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.11.181>.
- [37] D. Tichit, C. Gérardin, R. Durand, B. Coq, Layered double hydroxides: precursors for multifunctional catalysts, *Top. Catal.* 39 (2006) 89–96. <https://doi.org/10.1007/S11244-006-0041-6>.
- [38] J. Llorca, A. Casanovas, T. Trifonov, A. Rodríguez, R. Alcubilla, First use of macroporous silicon loaded with catalyst film for a chemical reaction: A microreformer for producing hydrogen from ethanol steam reforming, *J. Catal.* 255 (2008) 228–233. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2008.02.006>.
- [39] S. Ribet, D. Tichit, B. Coq, B. Ducourant, F. Morato, Synthesis and Activation of Co-Mg-Al Layered Double Hydroxides, *J. Solid State Chem.* 142 (1999) 382–392. <https://doi.org/10.1006/JSSC.1998.8053>.
- [40] I.G. Ryl'Tsova, O. V. Nestroinaya, O.E. Lebedeva, O.A. Vorontsova, N.I. Kosova, I.A. Kurzina, New magnesium cobalt iron double hydroxides with hydrotalcite structure: Synthesis and characterization, *Russ. J. Inorg. Chem.* 59 (2014) 1403–1410. <https://doi.org/10.1134/S0036023614120213/METRICS>.
- [41] V. Rives, Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products, *Mater. Chem. Phys.* 75 (2002) 19–25. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00024-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00024-X).
- [42] J.C. Dupin, H. Martinez, C. Guimon, E. Dumitriu, I. Fechete, Intercalation compounds of Mg-Al layered double hydroxides with dichlophenac: Different methods of preparation and physico-chemical characterization, *Appl. Clay Sci.* 27 (2004) 95–106. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2004.03.001>.
- [43] C. Wan, X. Wei, G. Cai, D. Li, Y. Zhan, Y. Xiao, L. Jiang, Hydrotalcite-derived aluminum-doped cobalt oxides for catalytic benzene combustion: Effect of calcination atmosphere, *Mol. Catal.* 520 (2022) 112160.

- <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2022.112160>.
- [44] O. Clause, B. Rebours, E. Merlen, F. Trifiró, A. Vaccari, Preparation and characterization of nickel-aluminum mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcite-type precursors, *J. Catal.* 133 (1992) 231–246. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90200-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90200-2).
- [45] E.S. Zhitova, S. V. Krivovichev, I. V. Pekov, V.N. Yakovenchuk, Y.A. Pakhomovsky, Correlation between the d-value and the M2 +:M3 + cation ratio in Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 130 (2016) 2–11. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2016.01.031>.
- [46] C. Gennequin, S. Siffert, R. Cousin, A. Aboukaïs, Co-Mg-Al Hydrotalcite Precursors for Catalytic Total Oxidation of Volatile Organic Compounds, (n.d.). <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9183-7>.
- [47] F. Kovanda, D. Koloušek, Z. Cílová, V. Hulínský, Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions, *Appl. Clay Sci.* 28 (2005) 101–109. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2004.01.009>.
- [48] J.M. Oh, S.H. Hwang, J.H. Choy, The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles, *Solid State Ionics.* 151 (2002) 285–291. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00725-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00725-7).
- [49] H. Xiong, Y. Zhang, S. Wang, J. Li, Fischer-Tropsch synthesis: The effect of Al₂O₃ porosity on the performance of Co/Al₂O₃ catalyst, *Catal. Commun.* 6 (2005) 512–516. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2005.04.018>.
- [50] P.M. Álvarez, F.J. Beltrán, J.P. Pocosales, F.J. Masa, Preparation and structural characterization of Co/Al₂O₃ catalysts for the ozonation of pyruvic acid, *Appl. Catal. B Environ.* 72 (2007) 322–330. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2006.11.009>.
- [51] R. Bechara, D. Balloy, D. Vanhove, Catalytic properties of Co/Al₂O₃ system for hydrocarbon synthesis, *Appl. Catal. A Gen.* 207 (2001) 343–353. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00672-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00672-4).
- [52] L. Wang, D. Li, H. Watanabe, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Catalytic performance and characterization of Co/Mg/Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors for the steam gasification of biomass, *Appl. Catal. B*

- Environ. 150–151 (2014) 82–92. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2013.12.002>.
- [53] P. Kuśtrowski, D. Sułkowska, L. Chmielarz, A. Rafalska-Łasocha, B. Dudek, R. Dziembaj, Influence of thermal treatment conditions on the activity of hydrotalcite-derived Mg–Al oxides in the aldol condensation of acetone, *Microporous Mesoporous Mater.* 78 (2005) 11–22. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2004.09.011>.
- [54] L.F. Liotta, G. Pantaleo, A. Macaluso, G. Di Carlo, G. Deganello, CoOx catalysts supported on alumina and alumina-baria: Influence of the support on the cobalt species and their activity in NO reduction by C₃H₆ in lean conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 245 (2003) 167–177. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00652-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00652-X).
- [55] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, A. Rafalska-Łasocha, D. Majda, R. Dziembaj, Catalytic activity of Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites in SCR of NO with ammonia, *Appl. Catal. B Environ.* 35 (2002) 195–210. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00254-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00254-5).
- [56] H. Yang, B. Mu, S. Li, X. Wang, A. Wang, Preparation and coloring mechanism of MAI₂O₄/CoAl₂O₄/quartz sand (M = Ca or Ba) composite pigments, *Mater. Chem. Phys.* 276 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.125413>.
- [57] M. Ghosh, E. V. Sampathkumaran, C.N.R. Rao, Synthesis and Magnetic Properties of CoO Nanoparticles, (2005). <https://doi.org/10.1021/cm0478475>.
- [58] Y.-S. Ouyang, Q.-Y. Yang, High-Performance Visible-Light Photocatalysts for H₂ Production: Rod-Shaped Co₃O₄/CoO/Co₂P Heterojunction Derived from Co-MOF-74, *J. Colloid Interface Sci.* (2023). <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2023.04.078>.
- [59] K.M. Nam, J.H. Shim, D.-W. Han, H.S. Kwon, Y.-M. Kang, Y. Li, H. Song, W.S. Seo, J.T. Park, Syntheses and Characterization of Wurtzite CoO, Rocksalt CoO, and Spinel Co₃O₄ Nanocrystals: Their Interconversion and Tuning of Phase and Morphology, *Chem. Mater.* 22 (2010) 4446–4454. <https://doi.org/10.1021/cm101138h>.
- [60] V.G. Hadjiev, M.N. Iliev, I. V. Vergilov, The Raman spectra of Co₃O₄, *J. Phys. C Solid State Phys.* 21 (1988) 199–201.
- [61] M. Rashad, M. Rüsing, G. Berth, K. Lischka, A. Pawlis, CuO and Co₃O₄

- nanoparticles: synthesis, characterizations, and Raman spectroscopy, *J. Nanomater.* 2013 (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/714853>.
- [62] B. Jongsomjit, J. Panpranot, J.G. Goodwin, Co-support compound formation in alumina-supported cobalt catalysts, *J. Catal.* 204 (2001) 98–109. <https://doi.org/10.1006/JCAT.2001.3387>.
- [63] H. Shirai, Y. Morioka, I. Nakagawa, Infrared and Raman spectra and lattice vibrations of some oxide spinels, *J. Phys. Soc. Japan.* 51 (1982) 592–597. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.51.592>.
- [64] A. Zhang, B. Mu, X. Wang, A. Wang, Microwave hydrothermal assisted preparation of CoAl₂O₄/kaolin hybrid pigments for reinforcement coloring and mechanical property of acrylonitrile butadiene styrene, *Appl. Clay Sci.* 175 (2019) 67–75. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2019.04.005>.
- [65] C.M. Álvarez-Docio, J.J. Reinoso, A. del Campo, J.F. Fernández, 2D particles forming a nanostructured shell: A step forward cool NIR reflectivity for CoAl₂O₄ pigments, *Dye. Pigment.* 137 (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2016.09.061>.
- [66] V. D'Ippolito, G.B. Andreozzi, D. Bersani, P.P. Lottici, Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels, *J. Raman Spectrosc.* 46 (2015) 1255–1264. <https://doi.org/10.1002/JRS.4764>.
- [67] Y. Ding, C. Chao Hu, W.Q. Sheng, K.X. Song, B. Liu, Crystal structure, microwave dielectric properties, and dielectric resonant antenna studies of novel low-permittivity CoAl₂O₄ spinel ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06760-2>.
- [68] N. Van Minh, I.-S. Yang, A Raman study of cation-disorder transition temperature of natural MgAl₂O₄ spinel, *Vib. Spectrosc.* 35 (2004) 93–96. <https://doi.org/10.1016/J.VIBSPEC.2003.12.013>.
- [69] Y. Ma, X. Bao, Z. Sui, X. Zhao, X. Liu, Quantifying Mg–Al cation distribution in MgAl₂O₄-spinel using Raman spectroscopy: An experimental calibration, *Solid Earth Sci.* 7 (2022) 60–71. <https://doi.org/10.1016/J.SESCI.2021.09.002>.
- [70] C.-W. Tang, C.-B. Wang, S.-H. Chien, Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS, *Thermochim. Acta.* 473 (2008) 68–73.

<https://doi.org/10.1016/J.TCA.2008.04.015>.

- [71] H.C. Choi, Y.M. Jung, I. Noda, S. Bin Kim, A study of the mechanism of the electrochemical reaction of lithium with CoO by two-dimensional soft X-ray absorption spectroscopy (2D XAS), 2D Raman, and 2D heterospectral XAS-Raman correlation analysis, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 5806–5811. <https://doi.org/10.1021/JP030438W>.
- [72] M.A. Vuurman, D.J. Stufkens, A. Oskam, G. Deo, I.E. Wachs, Combined Raman and IR study of MO_x-V₂O₅/Al₂O₃ (MO_x = MoO₃, WO₃, NiO, CoO) catalysts under dehydrated conditions, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* 92 (1996) 3259–3265. <https://doi.org/10.1039/FT9969203259>.
- [73] B. Rivas-Murias, V. Salgueiriño, Thermodynamic CoO–Co₃O₄ crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals, *J. Raman Spectrosc.* 48 (2017) 837–841. <https://doi.org/10.1002/JRS.5129>.
- [74] P. Arnoldy, J.A. Moulijn, Temperature-programmed reduction of CoO/Al₂O₃ catalysts, *J. Catal.* 93 (1985) 38–54. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90149-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90149-6).
- [75] J.K. Han, L.T. Jia, B. Hou, D.B. Li, Y. Liu, Y.C. Liu, Catalytic properties of CoAl₂O₄/Al₂O₃ supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, *J. Fuel Chem. Technol.* 43 (2015) 846–851. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(15\)30025-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(15)30025-6).
- [76] O.J. Olusola, M. Sudip, Temperature programme reduction (TPR) studies of cobalt phases in -alumina supported cobalt catalysts, *J. Pet. Technol. Altern. Fuels.* 7 (2016) 1–12. <https://doi.org/10.5897/JPTAF2015.0122>.

ANEXOS

ANEXO 1. Cálculo de cristalinidad y tamaño de cristal por XRD

Cálculo de la cristalinidad

La cristalinidad de las muestras de hidrotalcita Co_2MgAl calcinada se determina a partir de la relación entre el área total de los picos de difracción y el área total del difractograma.

$$\%C = \frac{\{\text{área total de los picos}\}}{\{\text{área total}\}} \times 100$$

En la Figura 25 se muestra un ejemplo del cálculo de cristalinidad para la muestra CMA500/5. Primeramente, se establece una línea base en el difractograma, después se identifican los picos de difracción y se realiza una integración para cada uno de ellos. Finalmente, se realiza la integración total del difractograma en el intervalo de 18° a 75° .

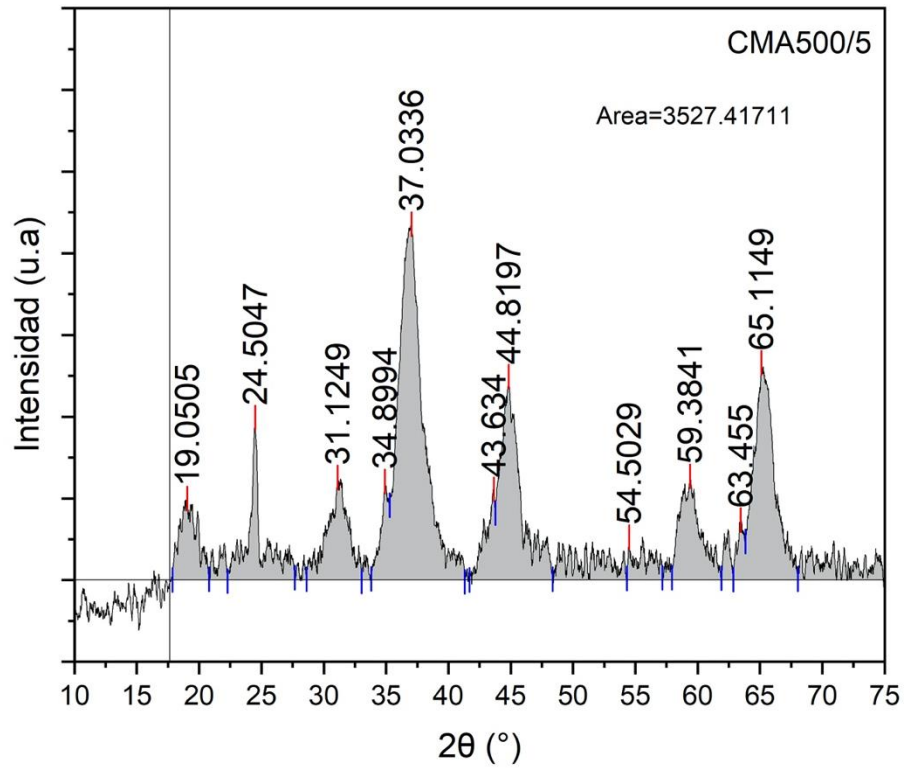


Figura 25. Difractograma de la muestra CMA500/5 para el cálculo de la cristalinidad.

En la Tabla 17 se reportan los resultados obtenidos para la integración del difractograma de la Figura 25.

Tabla 17. Cálculo de la cristalinidad para la muestra CMA500/5.

Posición de pico (°)	Área (u ²)
19.1	163.6
24.5	99.9
31.1	192.3
34.9	90.4
37	951.9
43.6	97.5
44.8	365.6
54.5	20.4
59.4	209.6
63.5	45.9
65.1	512.1
Área total de picos	2749.2
Área total	3527.4
%C	77.9 %

Cálculo del tamaño de cristal

El tamaño de cristal de las muestras de hidrotalcita Co₂MgAl calcinada se determina a partir de la ecuación de Scherrer tomando en cuenta que el equipo de difracción utiliza un ánodo de Cu ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde D es el tamaño de cristal en \AA , λ es la longitud de onda del ánodo utilizado en \AA , β es el ancho a la altura media del pico de difracción en rad y θ es la posición del pico de difracción.

Como ejemplo del cálculo se tiene la Figura 26 donde se observa el difractograma de la muestra CMA500/5. Primeramente, se selecciona el pico de difracción más intenso y se establece una línea base, después se determina el ancho a la mitad de la altura del pico y su posición. En este caso se tiene un pico en la posición 36.9° con un ancho de 1.865° , a partir de estos datos se realiza el cálculo utilizando la ecuación de Scherrer, como se muestra a continuación, para obtener un tamaño de cristal de 44.9\AA .

$$D = \frac{0.9 \cdot (1.54059 \text{ \AA})}{\left(1.865^\circ \left(\frac{\pi \text{ rad}}{180^\circ}\right)\right) \cdot \cos\left(\frac{36.9^\circ}{2}\right)} = 44.9\text{\AA}$$

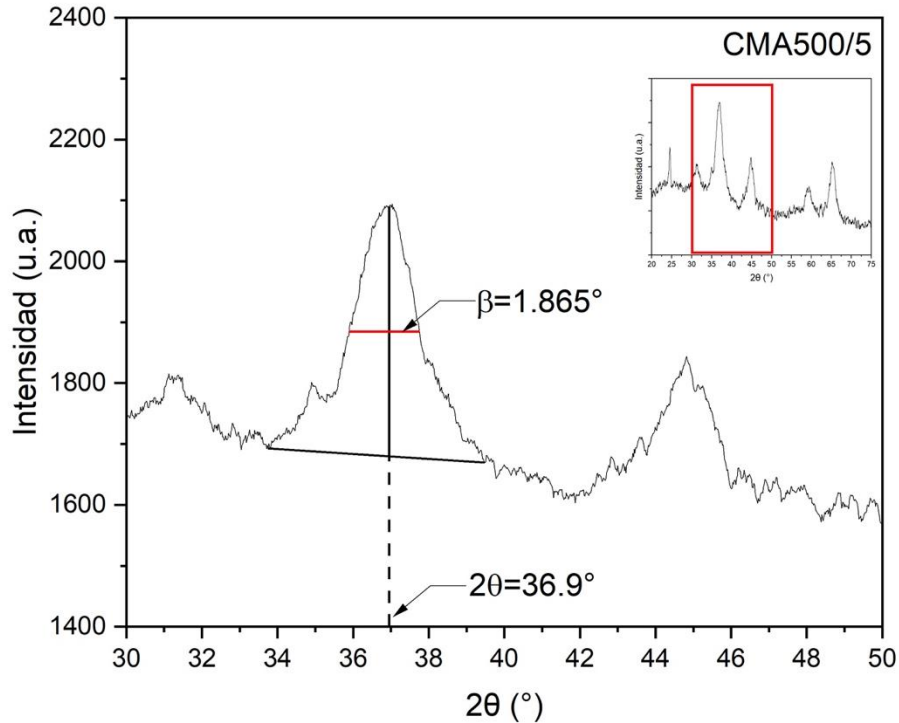


Figura 26. Difractograma de la muestra CMA500/5 para el cálculo del tamaño de cristal.

ANEXO 2. Parámetros de red de la hidrotalcita Co_2MgAl

El sistema cristalino característico para una hidrotalcita es de tipo hexagonal, por lo que la ecuación que define la distancia interplanar de este sistema es:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Donde d_{hkl} es la distancia interplanar del plano con índices de Miller $(h k l)$, y las distancias a y c son los parámetros de red (Figura 27).

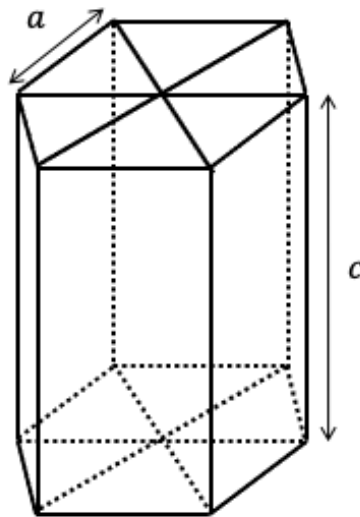


Figura 27. Parámetros de red del sistema hexagonal.

Para determinar el parámetro c , se utiliza la distancia interplanar del plano $(0 0 3)$, dado que:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{d_{003}^2} = \frac{4(0^2 + 0 \cdot 0 + 0^2)}{3a^2} + \frac{3^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{3^2}{c^2}$$

$$c = 3 \cdot d_{003}$$

Para determinar el parámetro a , se utiliza la distancia interplanar del plano (1 1 0), dado que:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{d_{110}^2} = \frac{4(1^2 + 1 \cdot 1 + 1^2)}{3a^2} + \frac{0^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{d_{110}^2} = \frac{4}{a^2}$$

$$a = 4 \cdot d_{110}$$

La distancia interplanar de cada plano se obtiene a partir de la Ley de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde λ es la longitud de onda del ánodo ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.54059\text{\AA}$) y d es la distancia interplanar de plano que difracta en la posición 2θ .