



**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA**

**MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA-PROCESOS**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS**

**“EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OXIDACIÓN Y/O REDUCCIÓN EN  
HIDROTALCITAS Ni(X)-Mg(Y)-Al EN LA PRODUCCIÓN DE DIÉSEL VERDE”**

**T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

**PRESENTA:**

**I.Q. ROBERTO CARLOS SÁNCHEZ CABAÑAS**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA.**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. A ENERO DEL 2024.**

---



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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. Ramírez Solís Jorge Fernando.

Vocal: Dr. Cuevas García Rogelio.

Secretario: Dra. Aguilar Pliego Julia.

1° suplente: Dr. Sánchez Minero José Felipe.

2° suplente: Dra. Aline Villarreal Medina.

Lugar donde se realizó la tesis: Laboratorio UNICAT, Facultad de Química.

Tutor de tesis:

---

Dr. Rogelio Cuevas García.

Sustentante:

---

I.Q. Roberto Carlos Sánchez Cabañas.

## AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a dios por otorgarme sabiduría y fortaleza durante mis estudios de maestría.

Todo mi cariño y amor a mi familia y especialmente a mis padres Eusebio Sánchez y Herlinda Cabañas, hermanos Noel Sánchez, Adolfo Sánchez y Ángel Sánchez, porque a pesar de la distancia siempre me apoyan en mis metas.

Todo mi cariño y amor a mi novia Laura López por estar presente en los momentos difíciles.

Mi gratitud y estimación a mi director de tesis el Dr. Rogelio Cuevas por compartirme su conocimiento y apoyarme en todo momento en mis estudios de maestría.

Mi gratitud y estimación a mis maestros y compañeros del UNICAT, especialmente al Dr. José Luis Cúpil por brindarme su ayuda incondicional.

Mi cariño y estimación a mis amigos Karina Medina, Nadia Pérez, Mónica Barranco y Ariel Aguirre por brindarme momentos divertidos y agradables.

## AGRADECIMIENTOS.

Mi agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México y a su dependencia la Facultad de Química por brindarme la oportunidad de estudiar una maestría.

Mi agradecimiento a la Unidad de Investigación en Catálisis por apoyarme con el equipo necesario para realizar este trabajo.

El autor de este trabajo agradece al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica, LUCE-ICAT-UNAM y a la Dra. Selene Rubí Islas Sánchez por la caracterización de las muestras mediante la técnica Raman.

Mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme una beca económica para realizar mis estudios de maestría.

Este trabajo se realizó con el apoyo del proyecto PAPIIT IN112021.

**AGRADECIMIENTOS.**

*“Pequeñas cosas aceleran y retrasan nuestra vida, son los catalizadores”*

## ÍNDICE.

Agradecimientos.....	II
Índice.....	V
Índice de figuras.....	IX
Índice de tablas y graficas.....	X
Nomenclatura.....	XIII

### **CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.**

1.1. Retos ambientales y cambio climático. ....	1
1.1.1. Calentamiento global y efecto invernadero.....	2
1.2. Los biocombustibles en México y en el mundo.....	5
1.3. Diésel Verde y los biocombustibles.....	7

### **CAPÍTULO II. ANTECEDENTES.**

2.1. Aceite usado de cocina.....	9
2.2. Aceite de canola.....	10
2.3. Reacción de desoxigenación.....	11
2.4. Catalizadores sulfurados y metálicos.....	13
2.5. Catalizadores de níquel .....	14
2.6. Hidrotalcitas .....	15
2.6.1. Propiedades de las hidrotalcitas.....	17
2.6.2. Métodos de síntesis de las hidrotalcitas.....	18

2.6.3. Hidrotalcitas Ni-Mg-Al.....19

**CAPÍTULO III. DEFINICIÓN DEL PROYECTO.**

3.1. Hipótesis .....20  
3.2. Objetivos general.....20  
3.3. Objetivo específicos .....20

**CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.**

4.1. Procedimiento general de la metodología experimental.....21  
4.2. Caracterización del aceite usado de canola.....22  
4.3. Síntesis del precursor de catalizador HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.....23  
    4.3.1. Preparación de reactivos.....23  
    4.3.2. Síntesis.....25  
    4.3.3. Maduración.....26  
    4.3.4. Filtrado y secado.....26  
4.4. Calcinación y reducción de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.....27  
4.5. Técnicas de caracterización.....29  
    4.5.1. Difracción de rayos X de polvos (DRX).....29  
    4.5.2. Espectroscopía UV-visible.....30  
    4.5.3. Espectroscopía RAMAN.....31  
    4.5.4. Fisisorción de nitrógeno.....32  
    4.5.5. Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).....33

4.5.6. Reducción a temperatura programada (TPR).....	34
4.5.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	35
4.6. Producción de diésel verde .....	36
4.6.1. Preparación de la alimentación.....	36
4.6.2. Reacción.....	37

## **CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

5.1. Análisis DRX de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	39
5.2. Propiedades texturales de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	41
5.3. UV-visible de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	43
5.4. RAMAN de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	45
5.5. Análisis térmico de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	48
5.6. Análisis DRX de los Ni <sub>2</sub> MgAl-C.....	51
5.7. Análisis UV-visible-DRS de los Ni <sub>2</sub> MgAl-C.....	54
5.8. Análisis RAMAN de los Ni <sub>2</sub> MgAl-C.....	57
5.9. Reducción a temperatura programada de las Ni <sub>2</sub> MgAl-C-R.....	59
5.10. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de Ni <sub>2</sub> MgAl-C-R.....	63
5.11. Actividad catalítica.....	67
5.11.1. Especies obtenidas en la reacción de desoxigenación.....	68
5.11.2. Conversión, selectividad y rendimiento de la reacción de desoxigenación .....	69

**CONCLUSIÓN.**

**BIBLIOGRAFÍA.**

**ANEXOS.**

ANEXO 1. REACTIVOS Y EQUIPOS.

ANEXO 2. RAMPAS DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS.

ANEXO 3. ASPECTO FÍSICO DE LOS CATALIZADORES.

ANEXO 4. MUESTRAS TOMADAS EN LA REACCIÓN DE DESOXIGENACIÓN.

ANEXO 5. CURVA DE CALIBRACIÓN DEL CROMATÓGRAFO.

ANEXO 6. FÓRMULAS PARA CALCULAR CONVERSIÓN, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD GLOBAL.

ANEXO 7. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE RED DE LA Ni<sub>2</sub>MgAl.

ANEXO 8. CÁLCULO DEL TAMAÑO DE CRISTALITO DE LA HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

ANEXO 9. CÁLCULO DE LA CRISTALINIDAD DE LA HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

ANEXO 10. CLASIFICACIÓN IUPAC DE LAS ISOTERMAS Y HISTÉRESIS.

ANEXO 11. SEÑALES TGA Y DSC.

ANEXO 12. CÁLCULO DE BANDA GAP DE ÓXIDOS MIXTOS.

ANEXO 13. DECONVOLUCIONES DE TPR.

ANEXO 14. HIDROCARBUROS, ALIMENTACIÓN Y DISOLVENTE.

ANEXO 15. DISTRIBUCIÓN DE ERRORES DEL AJUSTE CINÉTICO.

**ÍNDICE DE FIGURAS.**

Figura 1. Ciclo del carbono de los biocombustibles.....	3
Figura 2. Reacción de HDO del ácido oleico .....	12
Figura 3. Formula de la Hidrotalcita.....	15
Figura 4. Hidrotalcita.....	16
Figura 5. Procedimiento general de la experimentación.....	21
Figura 6. Disolución de cationes.....	24
Figura 7. Sistema para la síntesis de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	25
Figura 8. Filtrado de las HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	26
Figura 9. Sistema para los tratamientos térmicos.....	27
Figura 10. Espectrofotómetro UV-vis lambda 365.....	30
Figura 11. Microscopio confocal Raman Alpha 300 R.....	31
Figura 12. Micromeritics TriStar APA.....	32
Figura 13. a) TGA4000 Perkin Elmer y b) DSC1/700 Mettler Toledo.....	33
Figura 14. ISRI RIG 100 TPR.....	34
Figura 15. TEM JEOL JEM-2010.....	35
Figura 16. Sistema para producir de diésel verde.....	37
Figura 17. Cromatógrafo de gases.....	38
Figura 18. Micrografías e histogramas de los catalizadores Ni <sub>2</sub> MgAl-C-R.....	64
Figura 19. Esquema de la reacción de desoxigenación.....	74

---

**ÍNDICES DE TABLAS Y GRAFICAS.**

Gráfica 1. Oferta de energía en México.....	6
Tabla 1. Comparación entre las propiedades del diésel verde y el biodiesel .....	8
Tabla 2. Composición de ácidos grasos del a aceite de canola.....	10
Tabla 3. Ácidos grasos presentes en el aceite usado de canola.....	22
Tabla 4. Tratamientos térmicos de las HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	28
Gráfica 2. Difractogramas de las HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	39
Tabla 5. Información cristalográfica de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	40
Gráfica 3. Isotherma de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	41
Tabla 6. Propiedades texturales de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	42
Gráfica 4. Espectros UV–vis de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl y HT-MgAl.....	43
Tabla 7. Bandas de absorción de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	44
Gráfica 5. Grafica Tauc de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	44
Gráfica 6. Espectros Raman de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl y HT-MgAl.....	45
Tabla 8. Bandas Raman de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	47
Gráfica 7. Termograma TGA y DSC de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	48
Gráfica 8. Termograma TGA y DTA de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	49
Gráfica 9. Termograma TGA de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	50
Tabla 9. Información del análisis térmico de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl.....	50
Gráfica 10. Difractogramas de las Ni <sub>2</sub> MgAl-C.....	51
Gráfica 11. Tamaño de cristalito y cristalinidad de las Ni <sub>2</sub> MgAl-C.....	52
Gráfica 12. Parámetros de red de los Ni <sub>2</sub> MgAl-C.....	53

Tabla 10. Tamaño de cristalito para HT-Ni <sub>2</sub> MgAl y Ni <sub>2</sub> MgAl-C.....	53
Gráfica 13. Espectros UV-visible-DRS de los Ni <sub>2</sub> MgAl-C.....	54
Tabla 11. Transiciones electrónicas de NiO.....	55
Gráfica 14. Grafica Tauc de los Ni <sub>2</sub> MgAl-C.....	56
Tabla 12. Valores de la Banda Gap de los Ni <sub>2</sub> MgAl-C.....	56
Gráfica 15. Espectros Raman del Ni <sub>2</sub> MgAl-C.....	57
Tabla 13. Vibraciones del NiO y MgO en Ni <sub>2</sub> MgAl-C.....	58
Gráfica 16. Termogramas de los Ni <sub>2</sub> MgAl-C-R.....	59
Tabla 14. Temperaturas de reducción de óxidos reportado en la literatura.....	60
Gráfica 17. Consumo total H <sub>2</sub> de Ni <sub>2</sub> MgAl-C obtenidos del TPR.....	61
Gráfica 18. Consumo H <sub>2</sub> por señal de Ni <sub>2</sub> MgAl-C-R.....	62
Tabla 15. Consumo de hidrogeno.....	62
5.10. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de Ni <sub>2</sub> MgAl-C-R.....	63
Tabla 16. Número medio de átomos (ns).....	65
Gráfica 19. Diámetro promedio, dispersión y área superficial de la fase metálica...66	66
Tabla 17. Datos del catalizador.....	66
Tabla 18. Catalizadores evaluados en la producción de diésel verde.....	67
Gráfica 20. Cromatogramas con las especies formadas en la reacción de desoxigenación.....	68
Gráfica 21. Conversión del global del aceite usado de canola.....	70
Gráfica 22. Rendimiento en función de la conversión global.....	71
Gráfica 23. Selectividad en la reacción de desoxigenación.....	72

Gráfica 24. Rendimiento de las reacciones de desoxigenación que utilizaron catalizadores sometidos a reducción directa.....	75
Gráfica 25. Rendimiento de las reacciones de desoxigenación que utilizaron catalizadores sometidos a reducción y calcinación.....	77
Gráfica 26. Comparación del rendimiento de C17.....	78
Gráfica 27. Comparación de las constantes de velocidad para el C17 en función de la temperatura de reducción.....	79
Gráfica 28. Comparación de las constantes de velocidad para el C17 en función de la temperatura de calcinación.....	80
Tabla 19. Valores de conversión global, selectividad global y rendimiento tomados a los 240 minutos de reacción.....	80

## NOMENCLATURA.

Abreviatura	Significado
OMS	Organización mundial de la salud
ONU	Organización de la Naciones Unidas
GEI	Gases de efecto invernadero
IEA	Agencia Internacional de Energía
Mb/d	Millón de barriles diarios
HT	Hidrotalcita
HT-Ni <sub>2</sub> MgAl	Hidrotalcita ternaria de níquel, magnesio y aluminio
WCO	Aceite de cocina usado
FFA	Acido grasos libres
HDO	hidrodesoxigenación
DCX	Descarboxilación
DCN	Descarbonilación
HDS	Hidrodeshulfuración
HDT	Hidrotratamiento
TGA	Análisis termogravimétrico
DCS	Calorimetría diferencial de barrido
TPR	Reducción a temperatura programada
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
Ni	Níquel
NiO	Oxido de níquel
MgO	Oxido de magnesio
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Espinela
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina
C18, C17 y C16	Octadecano, heptadecano y hexadecano
C15 y C14	Pentadecano y tetradecano
UNICAT	Unidad de Investigación en catálisis
ICAT	Instituto de ciencias aplicadas y tecnología.

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

### 1.1. RETOS AMBIENTALES Y CAMBIO CLIMÁTICO.

El medio ambiente a proveído de recursos naturales al ser humano, el cual ha utilizado todos estos recursos para su supervivencia y su comodidad. Sin embargo, toda actividad humana trae consigo una alteración al ambiente, que en la mayoría de los casos es negativa, y que generara perjuicios que tardarán años e incluso siglos en repararse. Es un grave error pensar que se debe de detener las mayorías de las labores diarias, para ayudar a la recuperación y cesar el daño al medio ambiente, como algunos ambientalistas proponen, porque esto generaría caos y estaría de por medio la subsistencia como humanidad. Por ejemplo, gracias a la explotación de los suelos y mares, por medio de la agricultura y la pesca, se puede alimentar a una gran cantidad de personas en todo el mundo. Los retos ambientales actuales son complejos y se deben abordar desde la perspectiva social, económica y científica, minimizando el detrimento del ambiente.

Por otra parte, en el año 2021 la Organización Mundial de la Salud (OMS) informó que se prevé que en el año 2030 y 2050, el cambio climático causará unas 250 000 muertes. Se estima que el costo de los daños directos para la salud será entre US\$ 2000 y US\$ 4000 millones al año desde este momento hasta el año 2030. Por otra parte, más de 930 millones de personas, que es alrededor del 12% de la población mundial dedican al menos el 10% de su presupuesto familiar a pagar la atención de salud. Los más pobres carecen en gran medida de seguro médico, las crisis y tensiones relacionadas con la salud, ya empujan a unos 100 millones de personas a la pobreza cada año, y los efectos del cambio climático empeoran esta tendencia (OMS, 2023).

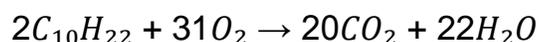
La energía es uno de los principales retos ambientales, ya que para obtenerla se consume una gran cantidad de recursos, estos en su mayoría son combustibles fósiles que están siendo sobrexplotados y generan contaminación, por lo que se debe buscar una transición energética global sostenible.

### 1.1.1. CALENTAMIENTO GLOBAL Y EFECTO INVERNADERO.

La Organización Meteorológica Mundial (OMM) menciona que el mes de julio del 2023 es considerado como el más caluroso registrado, los récords mundiales son 52.2°C, 48.8°C y 43.3°C, registrados en China, Europa y Estados Unidos, respectivamente (OMM, 2023). El secretario general de la Organización de Naciones Unidas (ONU) António Guterres mencionó por medios internacionales que la era del cambio climático ha terminado y la era de la ebullición global ha llegado, aunque este último concepto aún no ha sido aceptado por la comunidad científica. Cabe resaltar que el calentamiento global según la ONU se refiere a los cambios a largo plazo de las temperaturas y los patrones climáticos (ONU, 2023). Y este es generado por el fenómeno llamado efecto invernadero, el cual es ocasionado por la presencia de gases contaminantes o también llamados gases de efecto invernadero (GEI) como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, vapor de agua, etc.

El efecto invernadero se genera cuando los enlaces químicos de las moléculas de los GEI absorben la radiación reflejada por la tierra proveniente del sol y devuelven esta radiación hacia la tierra en la región infrarroja del espectro, lo que ocasiona el aumento de la temperatura global. El CO<sub>2</sub> representa alrededor de dos tercios de los GEI, sin embargo, no es el principal causante del calentamiento global, ya que el 60% al 80% del calentamiento global es provocado por el vapor de agua (Letcher, 2021). El vapor de agua es 30 veces más eficaz como gas de efecto invernadero que el CO<sub>2</sub>. El papel del CO<sub>2</sub> es actuar como un desencadenante, ya que influye en la generación de grandes cantidades de vapor de agua (Letcher, 2021). Lo anterior sucede porque el vapor de agua como gas de efecto invernadero se forma por el incremento de la temperatura en la tierra. Si aumenta la cantidad de otro gas de efecto invernadero como el CO<sub>2</sub> se genera este incremento de temperatura. Y por lo tanto el aumento masivo de vapor de agua proveniente de la evaporación de agua de los ríos, lagos, mares y océanos.

Por otra parte, CO<sub>2</sub> en la atmósfera proviene principalmente de los procesos de combustión de combustibles fósiles de los vehículos de transporte. Como el diésel, el cual su demanda mundial en el año 2021 fue menor a 1 Mb/d, lo cual es 3% por debajo de los niveles prepandémicos (BP Statistical Review of World Energy, 2022). El diésel es uno de los principales generadores de CO<sub>2</sub>, esto se demuestra en la reacción de combustión del decano, el cual es un hidrocarburo presente en el diésel. Por cada dos moléculas de este hidrocarburo saturado se pueden producir hasta veinte moléculas de CO<sub>2</sub>, como se observa en la siguiente reacción:



Una alternativa al uso de combustibles fósiles son los biocombustibles, los cuales son energía renovable. Estos son neutros en el balance de CO<sub>2</sub>, ya que el gas producido al quemarlos se retiró anteriormente de la atmósfera a través de las plantas, ver figura 1.

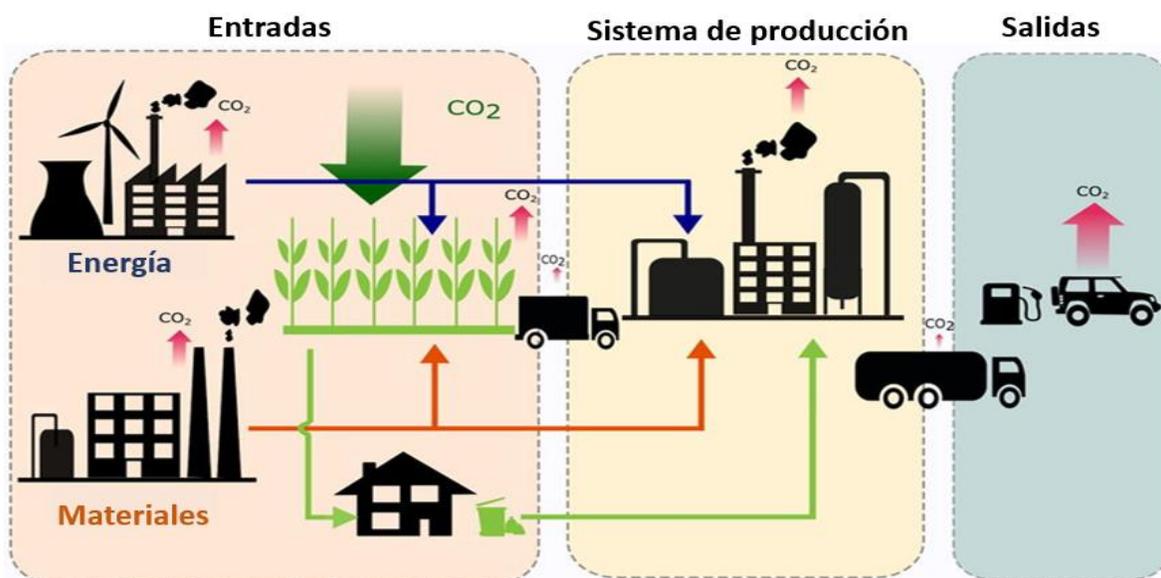


Figura 1. Ciclo del carbono de los biocombustibles (Cabrera J., 2021).

Los biocombustibles son todos aquellos combustibles sólidos, líquidos y gaseosos que se producen a partir de fuentes biológicas renovables (Cabrera J. y colaboradores, 2021). Se clasifican en primarios y secundarios. Los primarios generan energía por la quema directa de desechos animales, residuos forestales y de cultivos, etc. Los secundarios se clasifican en primera, segunda, tercera y cuarta generación. Los de 1ª generación se obtienen de cultivos que contienen almidón, azúcar y aceite vegetal, como la remolacha de azúcar, trigo y sorgo, lo que es una desventaja, ya que provoca competencia entre la producción alimentos y los biocombustibles. Los de 2ª generación se generan de biomasa lignocelulósica de cultivos no alimentarios y residuos agrícolas, sin embargo, se deben talar árboles tanto para obtener la materia directamente o para los cultivos. Los de 3ª generación se generan de algas marinas, sin embargo, su crecimiento y contenido de lípidos dependen de una gran variedad de las condiciones de cultivo. Los de 4ª generación se obtienen de microorganismos modificados genéticamente, como las microalgas y las cianobacterias, sin embargo, el impacto del proceso de modificación de genes en el medio ambiente aún requiere más investigación (Rodionova M. y colaboradores, 2021).

En la actualidad la selección de las materias primas para la obtención de biocombustibles implica un reto importante, ya que estas materias primas no deben generar más daño al ambiente. Para los biocombustibles secundarios de tercera y cuarta generación el avance es lento porque es necesario más investigación en este campo. Sin embargo, para los biocombustibles secundarios de primera y segunda generación se están desarrollando alternativas como el uso de residuos como materia prima. Por ejemplo, se está usando aceites vegetales de desecho, plantas que son plagas y residuos agrícolas sin utilidad para producir biocombustibles. Esto es beneficioso tanto para el ser humano como para el ambiente, ya que se satisface la necesidad de energía sin contaminar.

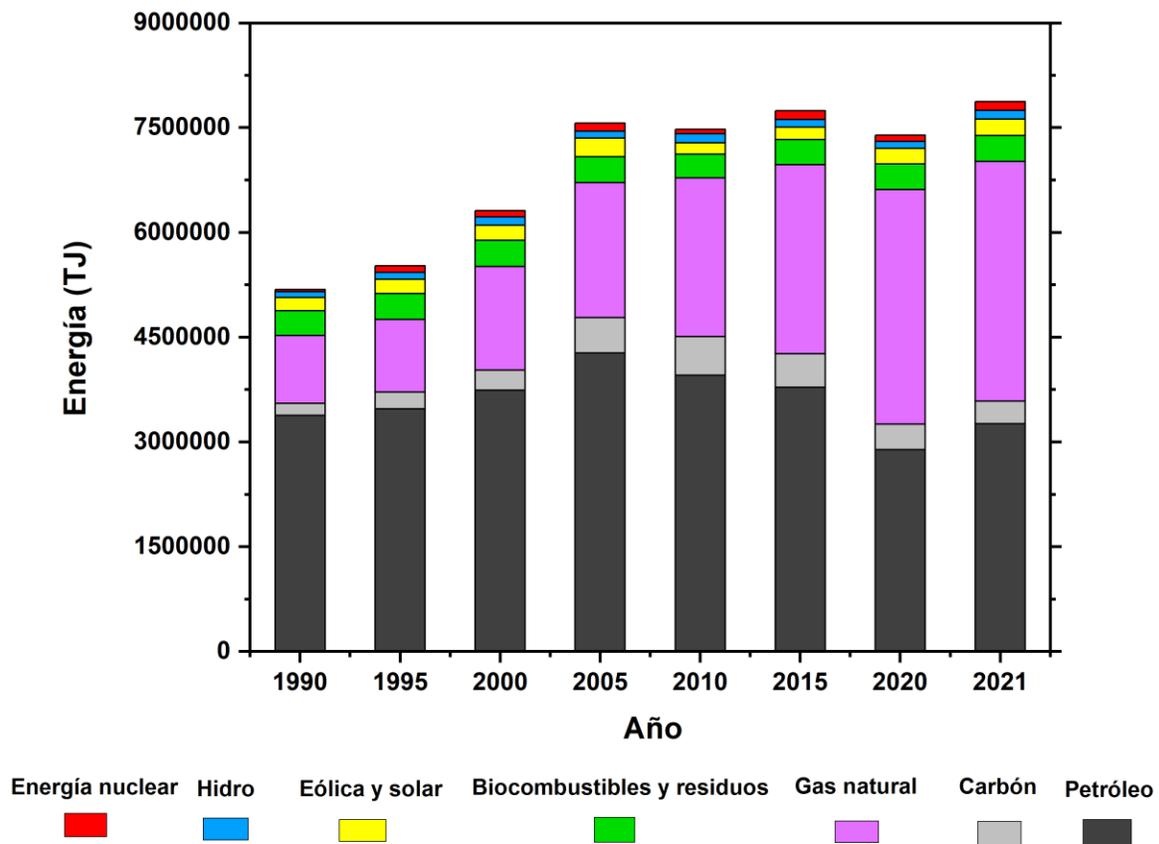
## 1.2. LOS BIOCOMBUSTIBLES EN MÉXICO Y EN EL MUNDO.

Como se ha mencionado uno de los productos que contribuyen al calentamiento global es el CO<sub>2</sub>, solo en el año 2021 México emitieron 407 millones de toneladas de este gas, de las cuales 195 millones de toneladas se debieron al consumo de combustibles derivados del petróleo. Otros países como Estados Unidos, la India y China emitieron en este mismo año alrededor de 5, 3 y 11 billones de toneladas, respectivamente (Oxford Martin School, 2023). Las cifras de emisiones de CO<sub>2</sub> en estos países son exorbitantes, de aquí surge la necesidad de aumentar la producción de biocombustibles para reducir y mitigar los daños que este gas ocasiona.

La Agencia Internacional de Energía (IEA) prevé que la demanda mundial de biocombustibles crezca un 28% que es alrededor de 41 000 millones de litros, entre el año 2021 y 2026. Así también prevé que para el año 2026 se lleguen a producir 9 794 millones de litros por año de diésel verde o diésel renovable. La demanda de diésel verde casi se triplica entre el año 2020 y 2026, principalmente gracias a las políticas en los Estados Unidos y Europa. La demanda de biocombustibles de América del Norte crecerá más para el año 2026, sin embargo, el 40% de este crecimiento es la recuperación de la demanda luego de las caídas del Covid-19. Estados Unidos y Brasil siguen siendo los centros más grandes tanto para la demanda como para la producción de biocombustibles (IEA, 2023).

Por otra parte, en Asia, los esfuerzos de India para alcanzar una mezcla de etanol del 20% para el año 2025 explican el crecimiento de la demanda mundial de etanol. En Indonesia se busca alcanzar una mezcla del 40% para el año 2022, lo que ha estimulado la expansión del biodiésel. Los resultados de los debates sobre políticas en Estados Unidos, Europa, India y China tendrán un profundo impacto en las perspectivas de los biocombustibles durante los próximos cinco años (IEA, 2023).

La energía ofertada en México proviene principalmente del petróleo y del gas natural. Y la producción de energía a partir de biocombustibles es muy pequeña, por lo que es difícil determinar de manera exacta la producción de los diferentes tipos de biocombustibles. En el año 2021 la energía ofertada en México que provino de biocombustibles y residuos fue de 367,133 terajulios, esta producción no ha presentado un aumento significativo desde 1990, ver figura 1. (IEA, 2023). El Instituto Nacional de Electricidad y Energía Limpias (INEEL) y la Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural (SAGARPA) han impulsado la producción de biocombustibles desde 2009 hasta la fecha, y se ha promovido el uso de la semilla moringa oleífera y jatrofa para la producción de aceite y así generar biodiesel (INEEL, 2013) (SAGARPA, 2017). En 2017 se reportó que se habían establecido en el país siete plantas de biodiesel y bioetanol con una capacidad de producción de 42.2 millones de litros anuales (SAGARPA, 2017).



Gráfica 1. Oferta de energía en México (IEA, 2023).

### 1.3. DIÉSEL VERDE Y LOS BIOCOMBUSTIBLES.

Los aceites vegetales han ganado una importancia considerable como materia prima potencial para la producción de hidrocarburos. Los aceites de soja en los Estados Unidos, de colza y girasol en Europa, de palma en el sudeste asiático y de coco en Filipinas se están utilizando para la producir biocombustibles. Los aceites vegetales son fuentes ideales para la obtención de biocombustibles como el diésel verde, ya que tienen una estructura química conformada de ácidos grasos de cadena larga con 12-24 átomos de carbono, como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico, etc. (Srivastava A. y colaboradores, 2000) (Arun y colaboradores, 2015).

El procesamiento de los aceites vegetales por medio de reacciones como transesterificación, hidrodeshidrogenación e hidrotratamiento generalmente produce diésel verde, también conocido como diésel renovable (RD), biodiesel de segunda generación y aceite vegetal hidrotratado (HVO) (No S. Y., 2014). El diésel verde también es conocido como diésel blanco cuando se obtiene a partir del aceite usado de cocina, sin embargo, el concepto es reciente por lo que es poco utilizado. En este trabajo se seguirá utilizando el nombre de diésel verde.

El diésel verde es químicamente similar al diésel de petróleo, es decir, compuesto principalmente de parafinas, la diferencia radica en la materia prima. Para el diésel verde es renovable, contiene triglicéridos y ácidos grasos. Este biocombustible se usa en motores convencionales como aditivo o combustible puro (Cabrera J. y colaboradores, 2021). No se debe confundir el biodiesel con el diésel verde, ya que la diferencia principal es química. El biodiesel está compuesto por esteres y el diésel verde por alcanos, por lo que las propiedades son distintas, ver tabla 1. Las desventajas del biodiésel es que no puede ser un sustituto directo del diésel de petróleo, debido a sus malas propiedades de fluidez en frío (alto punto de enturbiamiento y punto de fluidez), alta viscosidad, bajo contenido de energía y alta generación de NOx (Roh H. S. y colaboradores, 2011) (Girish C. R., 2019) (Hongloi N. y colaboradores, 2022).

Tabla 1. Comparación entre las propiedades del diésel verde y el biodiésel.

Parámetros	Diésel (ULSD)	Biodiésel (FAME)	Diésel Verde
Densidad (Kg/m <sup>3</sup> ).	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	50-56	70-90
Punto de enturbiamiento (°C)	-5	-5 a 15	-20 a 20
Emisiones de NOx (%)	-----	+10%	-10%
Emisiones de CO <sub>2</sub> (Kg/kJ)	0.08	0.06	0.4

De acuerdo con lo anterior, el presente proyecto de investigación se refiere a la producción de biocombustibles y en particular a la producción de diésel verde, el cual presenta ventajas en comparación con otros biocombustibles, como: a) se obtiene principalmente de aceites no comestibles, aceite de cocina usado, desechos municipales y desechos orgánicos, por lo que la materia prima de obtención es versátil, b) reduce el impacto negativo a la biodiversidad al ocupar menos tierra para cultivos, c) ayuda a la eliminación de contaminantes y d) no genera controversia entre el uso de la materia prima como alimento o para combustible. Otras ventajas del diésel verde son su alto poder calorífico, alto número de cetano, menos corrosividad y alta estabilidad oxidativa debido al contenido cero de oxígeno (Hongloia N. y colaboradores, 2022). En este trabajo se utilizará como materia prima el aceite usado de cocina y el particular aceite usado de canola por su bajo costo al ser considerado un desecho, además se evita agregar un contaminante más del agua. Por otra parte, la reacción que se llevará a cabo será la desoxigenación, en la cual se ha demostrado que puede generar diésel verde. Los catalizadores que se utilizarán son de níquel, obtenidos a partir de diferentes procedimientos de oxidación y/o reducción de hidrotalcitas Ni<sub>2</sub>MgAl.

## CAPÍTULO II. ANTECEDENTES.

### 2.1. ACEITE USADO DE COCINA.

El aceite de cocina de desecho (WCO), es un residuo doméstico generado como resultado de cocinar y freír alimentos con aceite, los cuales pueden ser aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de canola, mantequilla, manteca de cerdo, etc. El WCO se considera un desecho peligroso porque contamina el agua y el suelo, además provoca el bloqueo de desagües y alcantarillas. Es por esto que se debe reutilizar el WCO para otros fines, como en la obtención de biocombustibles. Las ventajas de la utilización del WCO como materia prima para biocombustibles es su alto poder calorífico, alto potencial energético y su bajo costo (Foo W. H. y colaboradores, 2021) (Doğan, T. H., 2016) (Iglesias L. y colaboradores, 2012).

El WCO está formado por triglicéridos que consisten en glicerol y ácidos grasos, de cadenas de carbono que van desde  $C_{12}$  a  $C_{22}$ , como ácido láurico, ácido oleico, ácido palmítico y ácido linoleico (Foo W. H. y colaboradores, 2021). También se puede encontrar en el WCO ácidos grasos libres (FFA), heterociclos, productos de la reacción de Maillard y trazas de metal provenientes de almohadillas y lixiviación de alimentos (Chung T. Y. y colaboradores, 1993) (Wu C.-M. and Chen S.-Y, 1992). Como resultado de la alta temperatura durante la cocción, la exposición al aire y al agua de los alimentos, el aceite sufre muchos cambios químicos y físicos (Nayak P. K. y colaboradores, 2015). Por ejemplo, los triglicéridos del aceite se hidrolizan y esto da lugar a un aumento de FFA (Khodadadi M. R. y colaboradores, 2020).

Por otra parte, las industrias alimentarias y las cocinas producen más de 16.5 millones de toneladas de WCO anualmente (Homa H-B. y colaboradores, 2022). Este generalmente se utiliza para la producción de éster metílico de ácido graso (FAME), que generalmente se conoce como biodiesel (Sahar y colaboradores, 2018).

## 2.2. ACEITE DE CANOLA.

La canola o colza es una planta que se utiliza principalmente para producir de aceite comestible. Se estima que la producción mundial de colza en el año 2021 fue de a 71.3 millones de toneladas, siendo el segundo cultivo de semillas oleaginosas más importante después de la soja. Los países con más producción de semilla de colza en el año 2021 fueron China y Canadá con 14.7 y 13.7 millones de toneladas, respectivamente. En México se estima que la producción de semilla de colza fue de 2000 toneladas en el año 2021. Por otra parte, la producción de aceite de colza en el mundo en el año 2020 ascendió a 25 millones de toneladas. Siendo Canadá y China los mayores productores con 4.4 y 2.9 millones de toneladas. La producción de aceite de colza en México fue de 530000 toneladas (FAOSTAT, 2023) (A. Secchi y colaboradores, 2022).

La canola se utiliza para obtener aceite comestible por que se ha encontrado que sus semillas pueden contener de 40-45% de aceite, lo que es un valor alto comparado con otras oleaginosas (Ge J. y colaboradores, 2017). Por otra parte, el aceite de canola está compuesto principalmente de ácidos grasos como: ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ver tabla 2 (Doğan T. H., 2016). Por lo anterior se puede afirmar que el aceite de canola puede servir como materia prima para la obtención de diésel verde.

Tabla 2. Composición de ácidos grasos del aceite de canola.

Ácidos grasos	% masa
Oleico	64.38
Linoleico	19.74
Linolénico	7.05
Palmítico	4.87
Esteárico	1.93
Araquídico	1.14
Behénico	0.28

### 2.3. REACCIÓN DE DESOXIGENACIÓN.

La hidrogenación de aceites vegetales comestibles ha existido durante aproximadamente 100 años en la industria de grasas y aceites (S. Boyas R. y colaboradores, 2012). Sin embargo, su aplicación en la obtención de biocombustibles es reciente. Por ejemplo, para obtener diésel verde el proceso de hidrogenación es conocido como hidroprocesamiento catalítico, el cual implica la saturación con hidrogeno de enlaces olefínicos y la eliminación de heteroátomos (azufre, nitrógeno y oxígeno) y metales (Mohammad M. y colaboradores, 2013) (Bezergianni, S. y Dimitriadis, A., 2013).

Dentro de hidroprocesamiento catalítico se encuentra el proceso de desoxigenación, el cual consiste en la eliminación de átomos de oxígeno de los triglicéridos y ácidos grasos para obtener hidrocarburos alcanos (Hongloia N. y colaboradores, 2022). El proceso de desoxigenación se puede producir por tres rutas: a) descarboxilación (DCX), b) descarbonilación (DCN) y c) hidrodeshoxigenación (HDO). En la primera ruta se elimina oxígeno en forma de  $\text{CO}_2$ , en la segunda se elimina  $\text{CO}$  y en la última se elimina  $\text{H}_2\text{O}$ . La ruta que siga la reacción dependerá de la temperatura, presión y sitio activo del catalizador (Mohammad M. y colaboradores, 2013). Para que el proceso de desoxigenación sea atractivo, se deben cumplir las siguientes condiciones: a) operación a una temperatura menor  $280\text{ }^\circ\text{C}$  y presión menor 20 bar  $\text{H}_2$ , b) mínima pérdida de carbono o HDO mejorado, c) selectividad, estabilidad y reutilización del catalizador (Janampelli S. and Darbha S., 2019).

En la actualidad para producir biocombustibles se utiliza el proceso de la HDO. El objetivo principal de este proceso es reducir la relación O/C y, al mismo tiempo, aumentar la relación H/C. Durante el proceso de hidrodeshoxigenación, se forma agua como principal subproducto, lo cual es favorable desde el punto de vista de la contaminación ambiental, pero puede afectar la actividad del catalizador (Mohammad M. y colaboradores, 2013).

Por otra parte, la HDO favorece a la formación de hidrocarburos en un rango estrecho de pesos moleculares y con mejores cualidades de ignición (Mohammad M. y colaboradores, 2013) (Kumar P. y colaboradores, 2014).

En la figura 2 se muestra el proceso de desoxigenación partiendo del ácido oleico, el cual es el principal ácido graso presente en el aceite usado de canola. El ácido oleico tiene un doble enlace C=C y un grupo COOH, el doble enlace carbono-carbono reacciona con el hidrógeno para formar ácido esteárico. Posteriormente suceden tres mecanismos DCX, DCN y HDO. El primero ocurre de manera directa eliminando CO<sub>2</sub> y produciendo n-heptadecano (C<sub>17</sub>). En el segundo y último mecanismo la hidrogenación continua, generando al intermediario octadecanol o octadecanal. Posteriormente en la DCN se elimina CO y se forma heptadecano (C<sub>17</sub>). Por último, en la HDO se elimina H<sub>2</sub>O y se forma octadecano (C<sub>18</sub>) (Raut R. y colaboradores, 2016). Cabe mencionar que para llevar a cabo estas reacciones es necesario un catalizador altamente hidrogenante, por tal motivo en este proyecto se decidió trabajar con catalizadores de Ni. Además, la ruta que siga reacción de dependerá de la selectividad del catalizador.

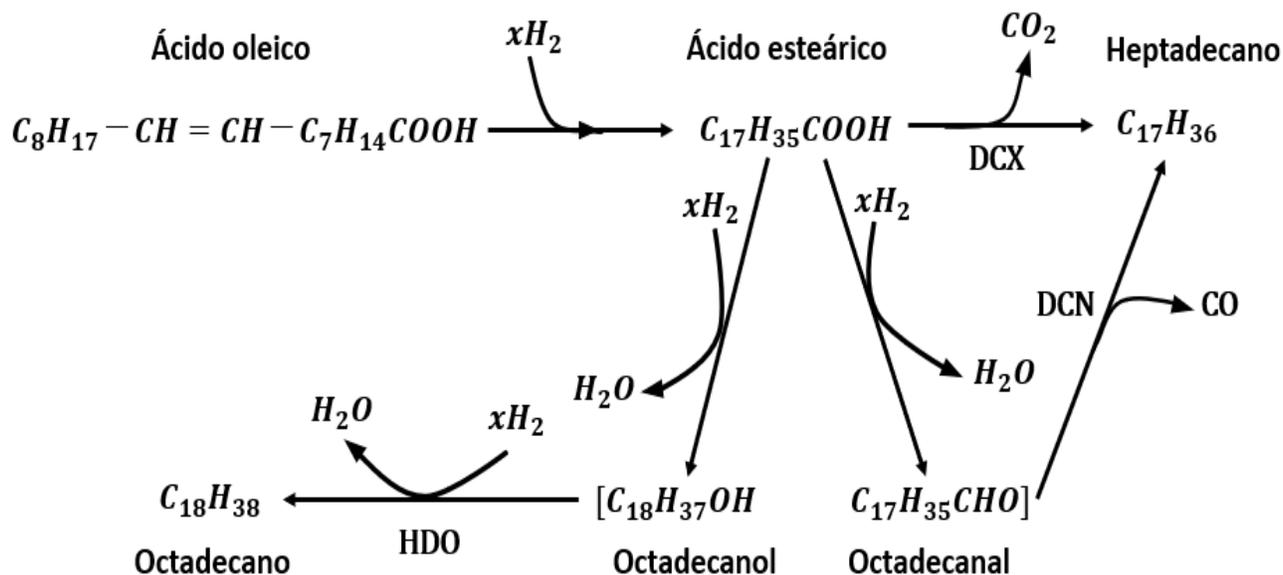


Figura 2. Reacción de HDO del ácido oleico (Raut R. y colaboradores, 2016).

## 2.4. CATALIZADORES SULFURADOS Y METÁLICOS.

Para llevar a cabo el hidrotratamiento catalítico de aceites y obtener biocombustibles, son necesarios catalizadores con cualidades hidrogenantes, en donde destacan los catalizadores sulfurados y metálicos.

Los catalizadores sulfurados presentan altas actividades en el proceso de hidrotratamiento, sin embargo, existen inconvenientes asociados al proceso de sulfuración del catalizador como: a) libera  $H_2S$  a la atmosfera y b) deja trazas de azufre en el producto final, lo que baja la calidad del producto (Patil S. J. y Vaidya P. D., 2018). Algunos de los catalizadores sulfurados utilizados son:  $MoS_2$ ,  $NiMoS$ ,  $FeMoS_2$ ,  $CoMoS_2$  y  $Co(Ni)MoS$ . Los sulfuros a base de Mo promovidos por Ni y Co se están utilizando principalmente en reacciones como la HDO (H. Zhu y colaboradores, 2022) (A. V. Vutolkina y colaboradores, 2022) (X. Liu y colaboradores, 2022) (J. Cao y colaboradores, 2023).

Por otra parte, los catalizadores metálicos a base de metales nobles, como el paladio (Pd), el platino (Pt) y el rodio (Rh), se han utilizado para la producción de biocombustibles debido a su alta actividad en reacciones con o sin  $H_2$ . Sin embargo, la mayor limitación de estos catalizadores es su alto costo (Bjelić A. y colaboradores, 2019) (Xie S. y colaboradores, 2019). Por otra parte, existen otros catalizadores a base de metales no nobles, como Ni, Co, Mo, Mn, Cu, W, etc., que son de bajo costo y se utilizan para la obtención de biocombustibles (Hongloi N. y colaboradores, 2022).

En este trabajo se utilizará un catalizador de Ni para obtener diésel verde, ya que este metal presenta ventajas como: a) ser hidrogenante y mostrar una actividad similar a la de los metales nobles, b) bajo costo y rentable y c) disponibilidad (V. P. Ananikov, 2015) (Dębek R. y colaboradores, 2016) (Świrk K. y colaboradores, 2020).

## 2.5. CATALIZADORES DE NÍQUEL.

El Ni es un metal que se puede utilizar en la obtención de diésel verde, sin embargo, el Ni metálico por sí solo no puede cumplir con los requisitos de actividad, selectividad y estabilidad en muchas aplicaciones emergentes relacionadas con la energía y el medio ambiente (V. P. Ananikov, 2015). Para cumplir con estos requisitos, los investigadores han desarrollado estrategias como: 1) soportar el Ni en diferentes materiales, 2) obtener el Ni mediante el uso de diferentes precursores y pretratamientos y 3) la optimización de los procedimientos de preparación de catalizadores de Ni (Jiang Z. y colaboradores, 2009).

Por otra parte, los catalizadores de Ni pueden alcanzar conversiones de más del 90% en reacciones de desoxigenación con un entorno de hidrógeno, utilizando como materia prima aceite de Macauba y oleico (Hongloi N. y colaboradores, 2022). Algunos de los catalizadores de Ni libres de azufre que se han utilizado para obtener diésel verde son: I) Ni soportado en zeolitas,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  en la reacción de HDO de ácido esteárico (Hachemi I. y colaboradores, 2017), II) Ni soportado sobre  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  en la reacción de HDO de ácido esteárico (Li X. y colaboradores, 2018), III) NiMo soportado en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  en la reacción de HDO de aceite de colza (S. Boyas R. y colaboradores, 2012) y Ni obtenido a partir de hidrotalcitas en reacciones de HDO de aceites vegetales.

En el presente trabajo se eligieron a las hidrotalcitas como precursores del catalizador de Ni, porque estos materiales mejoran la dispersión de la fase metálica, generan cristales pequeños de Ni, tienen estabilidad térmica frente a la sinterización y se puede evitar la formación de especies inactivas mediante el control de procedimientos térmicos, todo esto mejora el rendimiento catalítico. Además, las hidrotalcitas tienen ventajas como: a) que su síntesis es reproducible b) al calcinarse generan óxidos mixtos con áreas superficiales altas y c) muestran propiedades básicas.

## 2.6. HIDROTALCITAS.

La hidrotalcita (HT) es un mineral que fue descubierto en Suecia alrededor de 1942 (Cavanni F., 1991), es una arcilla aniónica que se encuentran en la naturaleza, pero que también es posible sintetizar de una manera económica y rentable en el laboratorio. La HT más común es la  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ , la cual es un hidrocarbonato de magnesio y aluminio que se presenta en forma de placas foliadas y retorcidas o masas fibrosas, y que al triturarse genera un polvo blanco (Ferreira R. y colaboradores, 2019). Las hidrotalcitas se han usado como intercambiadores iónicos, adsorbentes, sensores, catalizadores, soporte de catalizadores y precursores de catalizadores.

La fórmula química general de las HT es  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{X+}(A^{n-})_{\frac{x}{n}} \cdot mH_2O$ . Donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  pueden ser cualquier catión metálico con carga 2+ y 3+ como  $Mg^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Mn^{+3}$ ,  $Co^{+3}$  y  $A^{n-}$  es el anión compensador de carga, este puede ser  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ , etc. Los cationes están localizados en la misma capa, mientras que los aniones y el agua están ubicados entre las capas, ver figura 3. La estructura de las hidrotalcitas es similar a la de la brucita ( $Mg(OH)_2$ ) constituido por iones de magnesio octaédricamente rodeados de iones hidroxilo, formando capas planas, neutras e infinitas, conectados por los enlaces de hidrogeno (Cavanni F., 1991), (Di Cosimo y colaboradores, 1998) (Sánchez C. J., y colaboradores, 2022).

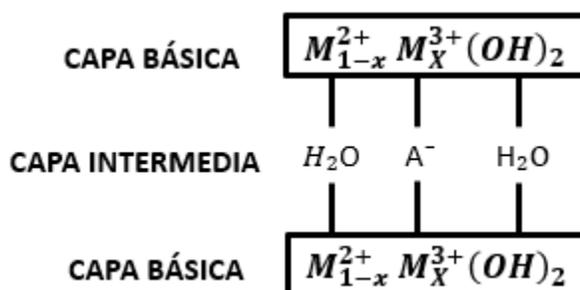


Figura 3. Fórmula de la Hidrotalcita (M. Liska y colaboradores, 2019).

Por otra parte, cuando en la estructura de las HT los cationes divalentes son reemplazados isomórficamente por cationes trivalentes, las capas muestran una carga positiva. Entonces, para mantener la electroneutralidad del sistema se requiere la presencia de aniones entre las capas, junto con moléculas de agua, estos aniones promueven el apilamiento de capas de HT con un campo interlaminar mal ordenado. En este caso, las capas no sólo están unidas por enlaces de hidrógeno, como en el caso de la brucita, sino también por fuerzas electrostáticas entre las placas cargadas positivamente y los aniones entre capas, ver figura 4 (L. P. Figueredo, 2015).

Los cationes  $Mg^{+2}$  y  $Al^{+3}$  se encuentran comúnmente en la HT, sin embargo, pueden ser reemplazados por otros cationes e incluso introducir un tercer catión para obtener una HT ternaria. Además, se puede variar el anión interlaminar. Por lo tanto, se pueden obtener diferentes HT.

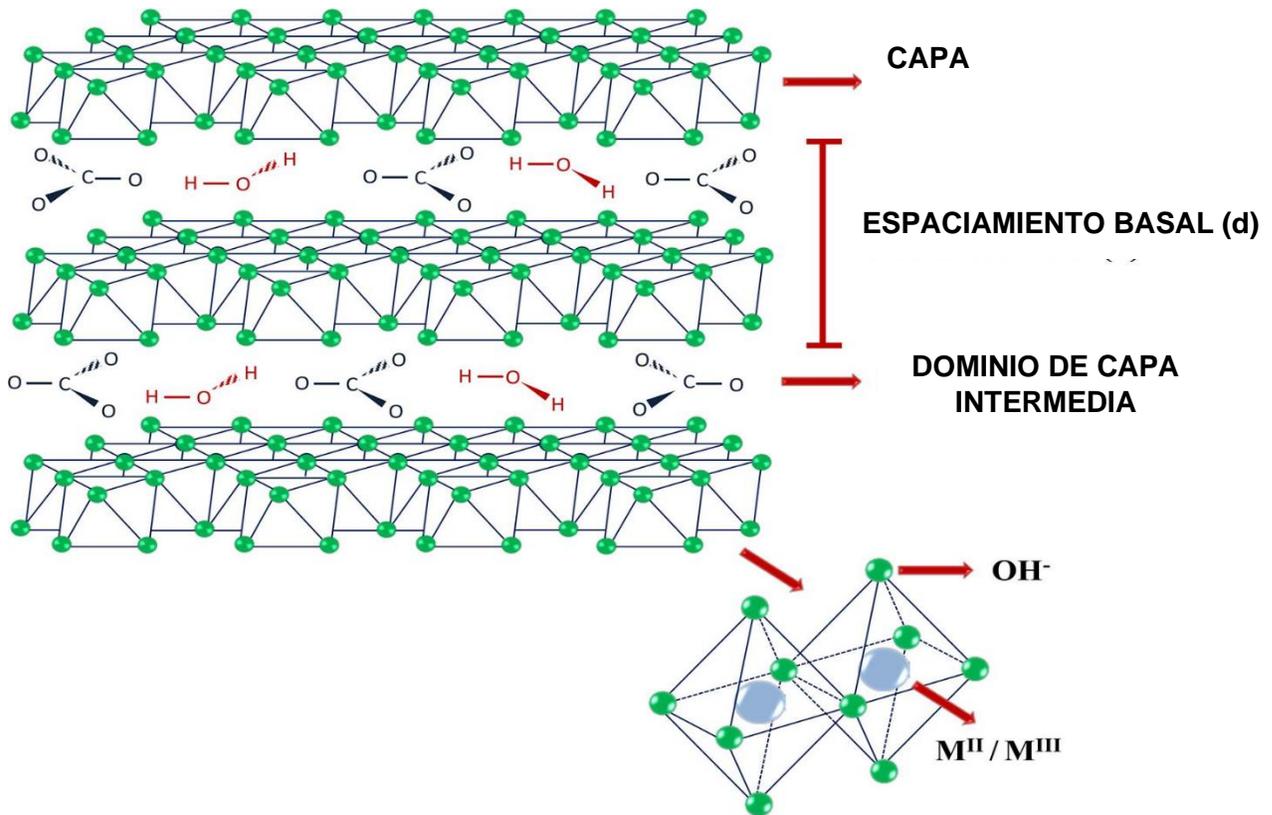


Figura 4. Hidrotalcita (L. P. Figueredo, 2015).

### 2.6.1. PROPIEDADES DE LAS HIDROTALCITAS.

Las HT se pueden descomponer por calentamiento, durante este proceso se pierde agua y los aniones se transforman en otros compuestos, por lo tanto, su estructura colapsa. En principio, la descomposición de la HT genera óxidos mixtos, y las condiciones de descomposición impactan en el desempeño catalítico del óxido resultante. Por lo anterior, las HT son atractivas en aplicaciones catalíticas por tener propiedades como alta área superficial, dispersión atómica de los metales y efecto de memoria de los óxidos mixtos multimetálicos obtenidos por el tratamiento térmico (S. Abelló, 2006).

En la actualidad se ha demostrado que una vez calcinadas las HT, el material puede recuperar su estructura original mediante la hidratación, esto es conocido como efecto de memoria. La rehidratación de HT calcinadas se puede llevar a cabo por dos métodos diferentes: rehidratación a temperatura ambiente bajo un flujo de gas nitrógeno saturado con vapor de agua y por adición directa de agua sobre la HT calcinada a 450 °C (K. Koteswara R. y colaboradores, 1997) (M. J. Climent y colaboradores, 2004). Otros autores han realizado este proceso de rehidratación a la temperatura de 80°C durante 24 horas para HT calcinadas de 400 a 700 °C (S. Miyata, 1980). El proceso de rehidratación no es totalmente reversible. La reconstrucción de la estructura lamelar de las HT calcinadas a temperaturas crecientes necesita una exposición al aire cada vez mayor e incluso adición de agua (Tichit y colaboradores, 1998). S. Miyata (1980) demostró que los parámetros de red de una HT calcinada 800 °C y posteriormente rehidratada, no vuelven a su condición original en su totalidad.

Otra propiedad importante de los productos calcinados de HT es la basicidad. Esta propiedad dependerá de la temperatura de calcinación, catión y anión interlamelar. Se pueden presentar tres tipos de sitios:  $O^{2-}$  básico fuerte,  $OH^-$  básico débil y pares ácido-base  $O^{2-}-M^+$ , donde el oxígeno será el sitio básico y el catión metálico el sitio ácido (Ocaña Z., 2005) (Liu H. C. y colaboradores, 2010).

### 2.6.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LAS HIDROTALCITAS.

Los métodos de síntesis de las HT se pueden clasificar en directos e indirectos. Los métodos directos comprenden a la coprecipitación, método sal-óxido, síntesis hidrotermal, hidrólisis inducida y método sol-gel (Boehm H. P. y colaboradores, 1977) (Taylor R. M., 1984) (Wang y colaboradores, 1999) (Wang Q. y colaboradores, 2013). Los métodos indirectos comprenden al intercambio iónico en solución, intercambio iónico en medio ácido y regeneración (Newman S. P. and Jones W., 1998). La mayoría de la información reportada para síntesis de las HT, se utiliza el método de coprecipitación, ya que es una técnica confiable y reproducible para la preparación de catalizadores basados en metales no nobles. Además, permite utilizar precursores homogéneos como materiales de partida, donde dos o más elementos se mezclan íntimamente (Cavanni F., 1991).

La coprecipitación puede ser de alta saturación o baja saturación, aunque segundo es el más utilizado. El método de coprecipitación a baja sobresaturación se realiza mediante la adición lenta de soluciones mixtas de sales de metales divalentes y trivalentes en la proporción elegida en un reactor que contiene una solución acuosa del anión interlamina deseado. Se añade una segunda solución de un álcali al reactor simultáneamente a una velocidad tal que mantenga el pH en un valor seleccionado y que conduzca a la coprecipitación de las dos sales metálicas. La tasa de adición se puede controlar, mediante el control manual del pH. Una ventaja del método de coprecipitación a baja saturación es que en muchos casos permite un control cuidadoso de la densidad de carga (relación  $M(II)/M(III)$ ) de las capas de hidróxido de la HT resultante mediante un control preciso del pH de la solución. La segunda ventaja es que las condiciones de baja sobresaturación suelen dar lugar a precipitados con mayor cristalinidad que los obtenidos en condiciones de alta sobresaturación, porque en la primera situación la tasa de crecimiento de los cristales es mayor que la tasa de nucleación (Jin He y colaboradores, 2005).

### 2.6.3. HIDROTALCITAS Ni-Mg-Al.

Las  $[Ni_{1-x}^{2+}Mg^{+2}Al^{+3}(OH)_2]^{X+}(CO_3^-)_{\frac{x}{n}} * mH_2O$ , son hidrotalcitas ternarias compuestas por tres cationes metálicos, se sintetizan principalmente por el método de coprecipitación de baja saturación. Este material se ha utiliza como precursor de catalizadores de Ni para las reacciones de oxidación parcial de metano, hidrogenación de acetonitrilo, transesterificación de triglicéridos y HDO. (Tichit D. y colaboradores, 1997) (Jiang Z. y colaboradores, 2009) (Sánchez C. J., y colaboradores, 2022). Estos materiales presentan alta dispersión de sus elementos, alta área superficial y alta estabilidad (Jiang Z. y colaboradores, 2009).

La descomposición térmica de las HT-NiMgAl se lleva en tres pasos endotérmicos. El peso total perdido durante la descomposición térmica se encuentra entre 30% a 60%, y dependerá del tipo de hidrotalcita sintetizada. En el primer evento térmico la pérdida de masa se asocia con la eliminación de H<sub>2</sub>O adsorbida físicamente en la superficie externa de la partícula y a pequeñas cantidades de precursores orgánicos. En el segundo evento térmico, la pérdida de masa se asocia a la deshidroxilación irreversible de capas brucíticas y pérdida de aniones carbonato, en forma de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. En el último evento térmico, la pérdida de masa se asocia a la descomposición de aniones de compensación como nitratos y carbonatos (formación de CO<sub>2</sub>) y finaliza la deshidroxilación de la capa lamelar. Los productos formados en estos procesos endotérmicos son óxidos mixtos (González A. R. y colaboradores, 2013) (Romero A. y colaboradores, 2014) (Touahra F. y colaboradores, 2015) (Abdelsadek Z. y colaboradores, 2021).

La calcinación de las HT-NiMgAl a temperaturas de 400°C a 800°C conduce a la formación de óxidos como NiO, MgO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NiMgO<sub>2</sub>. Se ha reportado que la reducción entre 600 °C a 850 °C de los productos de calcinación de la hidrotalcita se debe a las especies de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NiMgO<sub>2</sub>. Y la reducción a 450°C se debe al NiO (Mészáros S. y colaboradores, 2013) (Zhu Y. y colaboradores, 2016).

## CAPITULO III. DEFINICIÓN DEL PROYECTO.

### 3.1. HIPÓTESIS.

Los procesos de calcinación y reducción a altas temperaturas de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl generará, menor tamaño de partículas, mayor dispersión y mayor cristalinidad del níquel, por lo que se obtendrán catalizadores con alta selectividad hacia la reacción de desoxigenación aceite usado de canola.

### 3.2. OBJETIVO GENERAL.

Estudiar el efecto que tiene sobre la actividad catalítica en la producción de diésel verde a partir de aceite usado de cocina el procedimiento de calcinación y/o reducción de las hidrotalcitas Ni-Mg-Al usadas como precursores del catalizador Ni.

### 3.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Sintetizar el precursor de catalizador HT-Ni<sub>2</sub>MgAl y comprobar que su síntesis fue correcta.
- Identificar las especies formadas en el procedimiento de calcinación de la hidrotalcita ternaria Ni<sub>2</sub>-Mg-Al.
- Calcular el tamaño cristal de la fase metálica, dispersión, cristalinidad y relacionarlo con la actividad catalítica.
- Analizar el efecto de los tratamientos térmicos de calcinación y reducción de las hidrotalcitas ternarias Ni<sub>2</sub>-Mg-Al mediante la evaluación de la actividad catalítica y selectividad en la reacción de desoxigenación para la producción de diésel verde.

## CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

## 4.1. PROCEDIMIENTO GENERAL DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

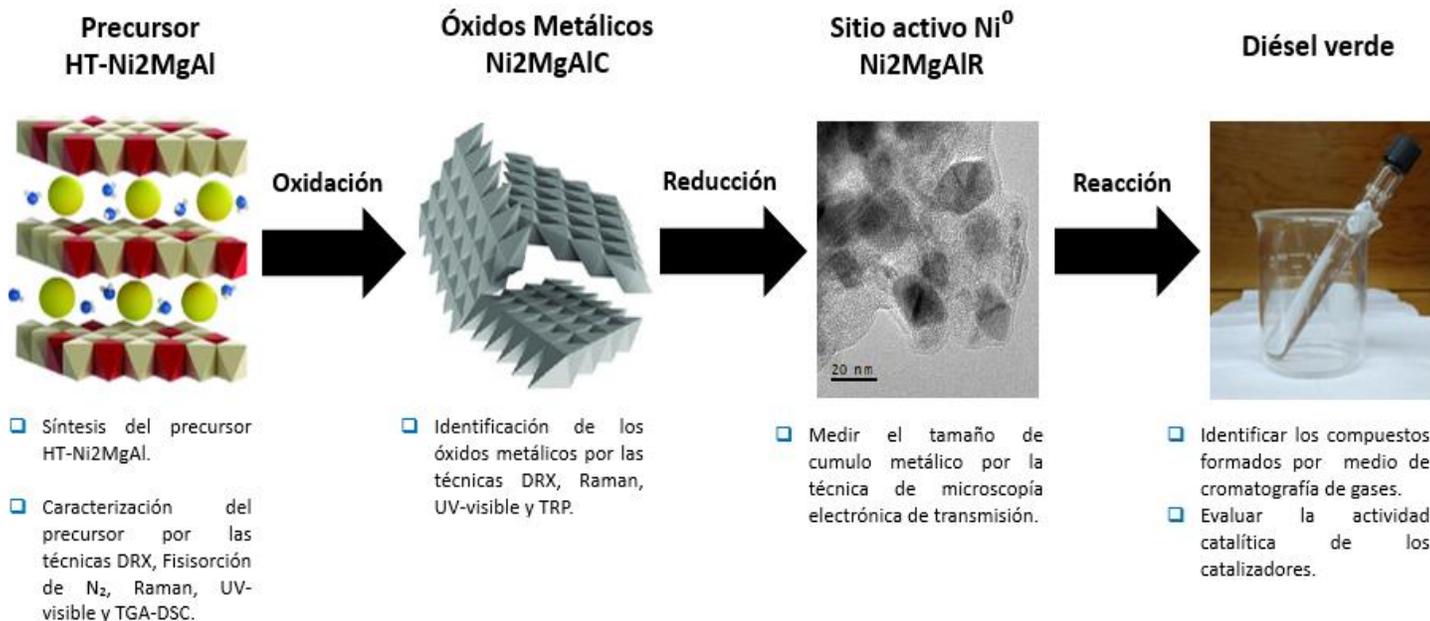


Figura 5. Procedimiento general de la experimentación.

En la figura 5 se observa el procedimiento general de la metodología experimental realizado en este proyecto de investigación, el cual se divide en cuatro etapas principales. En la primera etapa se sintetizó y caracterizó el precursor de catalizador, el cual es la hidrotalcita ternaria Ni<sub>2</sub>-Mg-Al. Cabe mencionar que el objetivo de la caracterización es identificar la hidrotalcita ternaria Ni<sub>2</sub>-Mg-Al y la reproducibilidad de la metodología de síntesis del precursor. En la segunda etapa se realizó la oxidación del precursor mediante la calcinación y posteriormente se identificaron los óxidos formados. En la tercera etapa se realizó la reducción de los óxidos formados por la calcinación y se determinó el tamaño de cristal del sitio activo (Ni<sup>0</sup>). En la última etapa se realizó la reacción de desoxigenación en un reactor intermitente, los productos obtenidos se identificaron por cromatografía de gases y se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores de níquel.

## 4.2. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE USADO DE CANOLA.

En este trabajo se utilizó como materia prima el aceite usado de canola de la marca capullo, el cual previamente se utilizó en actividades de cocinado. U. Sixtos N. (2023), determino los tipos de ácidos grasos presentes en el aceite usado de canola de la marca Capullo.

La metodología se divido en tres pasos. En el primer paso consistió en 2 filtraciones al vacío con papel filtro de grado 4, con el fin de eliminar sedimentos sólidos. En el segundo paso se determinó el índice de acidez, el cual es una medida de los triglicéridos que se han hidrolizado debido a la temperatura, y que generan ácidos grasos libres. El índice de acidez se define como la cantidad en mg de KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos presentes en 1g de aceite. Para esto se realizaron 2 corridas con 3 titulaciones a 50°C, la cual consistieron en colocar en un matraz Erlenmeyer 100ml de alcohol etílico al 95% v/v, 7.05g de la muestra de aceite usado de canola y 2ml de fenolftaleína al 1% v/v, para posteriormente ser neutralizada con una solución estandarizada de NaOH al 1N. Como último paso las muestras se analizaron por cromatografía de gases (U. Sixtos N., 2023). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Ácidos grasos presentes en el aceite usado de canola.

Compuesto detectado	Ácido Graso correspondiente	% Área
9-Ácido Octadecenoico metil ester	Ácido Oléico	75.67933
9,12 Ácido Octadecadienoico metil ester	Ácido Linoleico	19.03772
9,12,5 Ácido Octadecatrienoico metil ester	Ácido Linolenico	1.28189
Metil Estereato	Ácido Esteárico	0.72964
Ácido Hexadecanocio metil ester	Ácido Palmítico	3.27142
Total		100

### 4.3. SÍNTESIS DEL PRECURSOR DE CATALIZADOR HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

En este trabajo se sintetizó la hidrotalcita ternaria Ni<sub>2</sub>-Mg-Al, la cual se utiliza como precursor del catalizador de níquel. La relación molar de cationes empleada en la síntesis es de 3, ya que autores como A. A. Vargas T. (2006) y J. L. Sánchez C. (2023) han demostrado que a estas relaciones se obtienen hidrotalcitas termodinámicamente más estables y como precursor este material pueden mejorar la actividad catalítica de los catalizadores de Ni en reacciones de desoxigenación para la producción de diésel verde a partir de aceite de ricino, respectivamente.

El método de síntesis empleado fue el de coprecipitación de baja saturación. Se realizaron tres síntesis, en la cual se obtienen alrededor de 5 gramos de precursor de catalizador por cada síntesis. El procedimiento experimental se dividió en cinco etapas: Preparación de reactivos, síntesis, maduración, filtrado y secado.

#### 4.3.1. PREPARACIÓN DE REACTIVOS.

1.- Se prepararon 100 ml de una disolución de cationes de 0.64M, con concentraciones de 0.16M, 0.32M y 0.16M para el magnesio, níquel y aluminio, respectivamente. La siguiente ecuación muestra las concentraciones utilizadas:

$$Mg^{+2} + 2Ni^{+2} + 1Al^{+3} = 0.16M + 2(0.16M) + 0.16M = 0.64M$$

Las concentraciones anteriores mantienen una relación molar de cationes de 3, y por este motivo se colocó un dos en la simbología de la hidrotalcita. La relación molar de cationes y la simbología de hidrotalcita se muestra a continuación:

$$\frac{M^{+2}}{M^{+3}} = 3 = \frac{1Mg^{+2} + 2Ni^{+2}}{1Al^{+3}} \quad \Rightarrow \quad HT - Ni_2MgAl$$

Simbología de la hidrotalcita ternaria

La metodología de preparación de la disolución de cationes es la siguiente: a) se pesaron 6.00g, 9.30g y 4.10g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, b) los tres reactivos anteriores se colocaron en un vaso de precipitado y se disolvieron en 50 ml de agua desionizada y c) la disolución se colocó en un matraz y se aforo hasta 100 ml con agua desionizada. La disolución final de cationes se muestra en la figura 6.

2.- Se prepararon 500 ml de una disolución de aniones alcalina, a partir de la mezcla de NaOH y  $\text{NH}_4\text{CO}_3$  con concentraciones de 1.3M y 0.25M, respectivamente. La metodología de preparación es la siguiente: a) se pesaron 26g de NaOH y 12.01g de  $\text{NH}_4\text{CO}_3$ , b) los dos reactivos anteriores se colocaron en un vaso de precipitado y se disolvieron en 200 ml de agua desionizada y c) la disolución se colocó en un matraz y se aforo hasta 500 ml con agua desionizada.

La información técnica de los reactivos se encuentra en el anexo 1.



Figura 6. Disolución de cationes (foto tomada en el UNICAT).

## 4.3.2. SÍNTESIS.

3.- En la figura 7 se muestra el sistema utilizado en la síntesis de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl. El cual consiste en un reactor de vidrio enchaquetado sobre una parrilla de agitación. El reactor se encuentra conectado por la chaqueta a un recirculador de agua. Dentro del reactor se encuentra un electrodo de pH, un termómetro y un agitador magnético. Encima del reactor se tiene una bureta. Y por la parte superior del reactor se conecta una manguera proveniente de una jeringa de plástico sobre una prensa. La información de los equipos se encuentra en el anexo 1.

El procedimiento y condiciones de reacción son las siguientes: a) se colocan 150 ml de H<sub>2</sub>O desionizada en el reactor, b) se enciende el recirculador de agua con una temperatura de 65°C, c) se enciende la parrilla de agitación a 200 RPM, d) se enciende y se calibra el potenciómetro, el pH del agua desionizada debe ser de 7, e) la disolución de cationes se coloca en la jeringa a una velocidad de 70 ml/h y f) la disolución de aniones se coloca en la bureta y se agrega por goteo, la velocidad de goteo dependerá del pH de la reacción, el cual debe ser de 10.5.

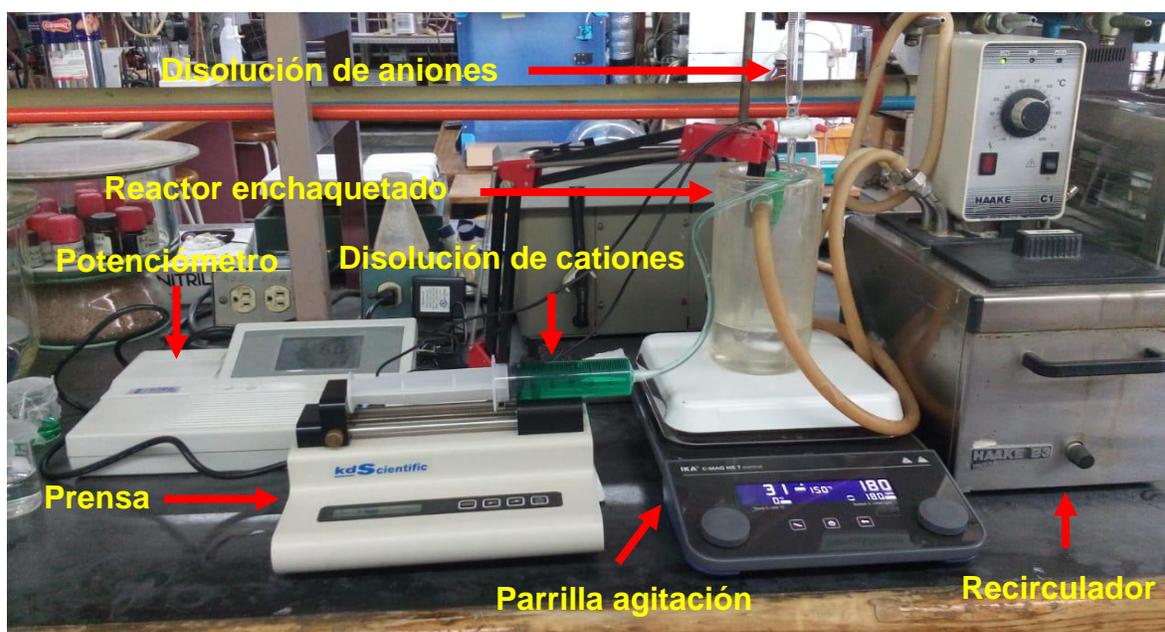


Figura 7. Sistema para la síntesis de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl (foto tomada en el UNICAT).

### 4.3.3. MADURACIÓN.

4.- Una vez agregado en su totalidad los 100 ml de la disolución de cationes, se detiene el flujo de la disolución de aniones y se inicia la primera etapa de maduración. La cual consiste en mantener las condiciones iniciales de agitación (200 RPM), temperatura (65°C) y PH (10.5), durante 2 horas. Y se continua con una segunda maduración, en donde la disolución se coloca en un recipiente cerrado con N<sub>2</sub> y después en una estufa a una temperatura de 65 °C por 22 horas.

### 4.3.4. FILTRADO Y SECADO.

5.- En esta etapa la disolución generada se filtra al vacío con papel filtro de grado 2, ver figura 8. Durante este proceso se lava el sólido retenido en el papel con 1 litro de H<sub>2</sub>O desionizada, utilizando una pipeta Beral. En total se realizan 4 filtraciones para una correcta eliminación de impurezas y para evitar pérdida de material por las orillas del papel. Después, el papel filtro con el sólido se retiran y se colocan en una caja Petri, para secarse en una estufa a 120°C por 24 horas. El material seco se retira del papel filtro con una espátula y se tamiza en una malla 40 para obtener un tamaño de partícula de 400 micras.



Figura 8. Filtrado de las HT-Ni<sub>2</sub>MgAl (foto tomada en el UNICAT).

#### 4.4. CALCINACIÓN Y REDUCCIÓN DE LA HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

Los tratamientos térmicos realizados a las HT-Ni<sub>2</sub>MgAl fueron la calcinación y la reducción. Para el proceso de calcinación se utilizó aire y para la reducción H<sub>2</sub>. En la figura 9 se muestra el sistema utilizado en los tratamientos térmicos, el cual consiste en un calcinador de marca West 4400 conectado a una mantilla de calentamiento, y dentro de esta se encuentra el reactor de cuarzo en forma de “U” con el catalizador y un termómetro. El reactor está conectado por la parte superior a dos tuberías, las cuales corresponden a la entrada y salida de gas. El flujo de gas fue de 30 ml/min y la velocidad de calentamiento fue de 5°C/min tanto para la calcinación como para la reducción. Las características de los reactivos y equipos se encuentran en el anexo 1.

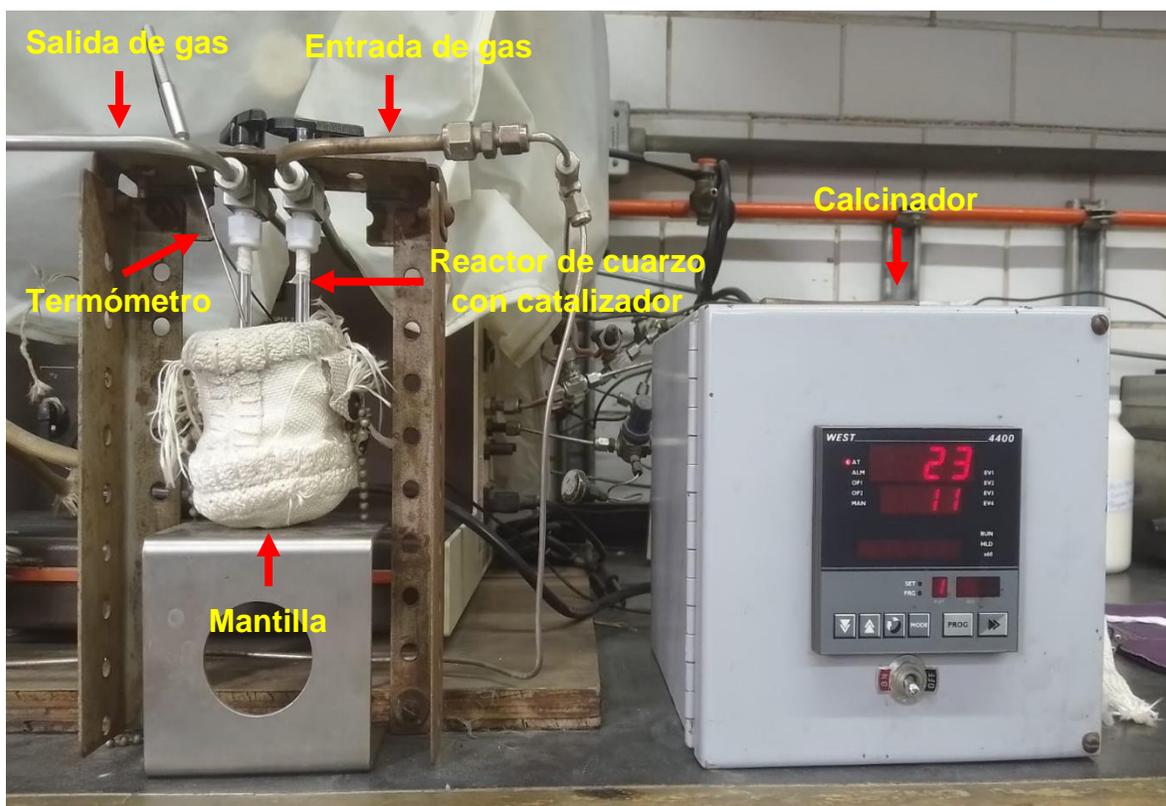


Figura 9. Sistema para los tratamientos térmicos (foto tomada en el UNICAT).

Por otra parte, en la tabla 4 se muestran las temperaturas de calcinación y reducción a la que se sometieron las HT-Ni<sub>2</sub>MgAl. Tres muestras de precursor se sometieron a una temperatura de reducción de 200°C, 300°C y 490°C sin pasar por la calcinación. Una muestra de precursor se sometió a una temperatura de calcinación 500°C y no se sometió a reducción. Cuatro muestras de precursor se sometieron a temperaturas de calcinación de 300°C, 400°C, 600°C y 700°C, y todas se sometieron a una temperatura de reducción de 490°C. Las rampas de calentamiento utilizadas se muestran en el anexo 2. En la tabla 4 se muestran los nombres asignados al precursor calcinado (Ni<sub>2</sub>MgAl-C) y reducido (Ni<sub>2</sub>MgAl-R). Así también como el nombre del catalizador (Ni<sub>2</sub>MgAl-C-R) en función de los tratamientos térmicos realizados.

El aspecto físico de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl es de color verde claro, cuando se sometió a los tratamientos térmicos mostrados en la tabla 4, su aspecto se volvió negro. A excepción de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl reducida a 200°C y sin calcinar, que mantuvo el color originar de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl, esto nos muestra un indicio de que a estas condiciones la estructura de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl se sigue conservando y solo hay pérdida de agua superficial. Los materiales se muestran en el anexo 3.

Tabla 4. Tratamientos térmicos de las HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

Nombre del Precursor	Tratamiento térmico		Nombre del catalizador Ni <sub>2</sub> MgAl-C-R
	Ni <sub>2</sub> MgAl-C	Ni <sub>2</sub> MgAl-R	
	Calcinación (°C)	Reducción (°C)	
HT-Ni <sub>2</sub> MgAl	Sin calcinar	200	Ni <sub>2</sub> MgAl-SC-R200
HT-Ni <sub>2</sub> MgAl	Sin calcinar	300	Ni <sub>2</sub> MgAl-SC-R300
HT-Ni <sub>2</sub> MgAl	Sin calcinar	490	Ni <sub>2</sub> MgAl-SC-R490
HT-Ni <sub>2</sub> MgAl	300	490	Ni <sub>2</sub> MgAl-C300-R490
HT-Ni <sub>2</sub> MgAl	400	490	Ni <sub>2</sub> MgAl-C400-R490
HT-Ni <sub>2</sub> MgAl	500	Sin reducción	Ni <sub>2</sub> MgAl-C500-SR
HT-Ni <sub>2</sub> MgAl	600	490	Ni <sub>2</sub> MgAl-C600-R490
HT-Ni <sub>2</sub> MgAl	700	490	Ni <sub>2</sub> MgAl-C700-R490

#### 4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Para caracterizar un determinado material es necesario de un conjunto de técnicas que puedan proporcionar suficiente información del material, entre más técnicas de caracterización se utilicen para un determinado material mayor certeza se tendrá en su identificación. Por lo tanto, en este trabajo se utilizaron diferentes técnicas para caracterizar los materiales obtenidos.

Las técnicas de DRX, BET, UV-visible, Raman y TGA-DSC se utilizaron para caracterizar el precursor de catalizador HT-Ni<sub>2</sub>MgAl. Las técnicas de DRX, UV-visible, Raman y TPR se utilizaron para identificar las especies en formadas por el proceso de calcinación del precursor de catalizador Ni<sub>2</sub>MgAl-C. La técnica de TEM se utilizó para medir el tamaño de cristal del catalizador Ni<sub>2</sub>MgAl-C-R. Para más información sobre los manuales de operación de los equipos e información técnica, consultar el anexo 1.

##### 4.5.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS (DRX).

La técnica DRX se utilizó para corroborar que el producto obtenido por el método de coprecipitación de baja saturación es HT-Ni<sub>2</sub>MgAl y para afirmar que el proceso de síntesis es reproducible. Para esto se compararon los difractogramas de las tres síntesis de hidrotalcita, se identificaron los planos de difracción, se calcularon los parámetros red y el tamaño de cristalito de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl. Además, se identificaron los óxidos (Ni<sub>2</sub>MgAl-C) formados por el proceso de calcinación de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl. Para esto se identificaron los planos de difracción, se calcularon los parámetros de red, se calculó el tamaño de cristalito y la cristalinidad de los óxidos. El equipo utilizado fue un difractómetro de rayos x, modelo D8 ADVANCE DAVINCI con un ánodo de cobre con filtro de níquel de  $\lambda=1.54\text{\AA}$  y con configuración THETA-THETA MARCA BRUKER AXS. El intervalo de reflexión es de 5° a 75°.

#### 4.5.2. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE.

La técnica de UV-visible de reflectancia difusa se utilizó para corroborar que el producto obtenido por el método de coprecipitación de baja saturación es HT-Ni<sub>2</sub>MgAl y para identificar los óxidos (Ni<sub>2</sub>MgAl-C) formados por el proceso de calcinación de HT-Ni<sub>2</sub>MgAl. Para esto se identificaron las transiciones electrónicas y se calculó la banda gap de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl y de los óxidos (Ni<sub>2</sub>MgAl-C). El equipo utilizado en esta técnica caracterización fue el espectrofotómetro UV-vis lambda 365, ver figura 10, el cual cuenta con una esfera reflectancia de 50mm transmisión y estándar blanco. Las especificaciones de la esfera de reflectancia son las siguientes: un rango espectral de 190-110nm, dimensiones de 170x120x110mm, diámetro de 60mm, peso de 1.22kg, apertura de puerto de muestra de 12.5mm y un recubrimiento de sulfato de bario. Las especificaciones del estándar blanco son las siguientes: dimensiones de Ø20mm y 10mm de espesor, peso de 36.7g, rango espectral de 250-1100nm y material blanco ODM98.

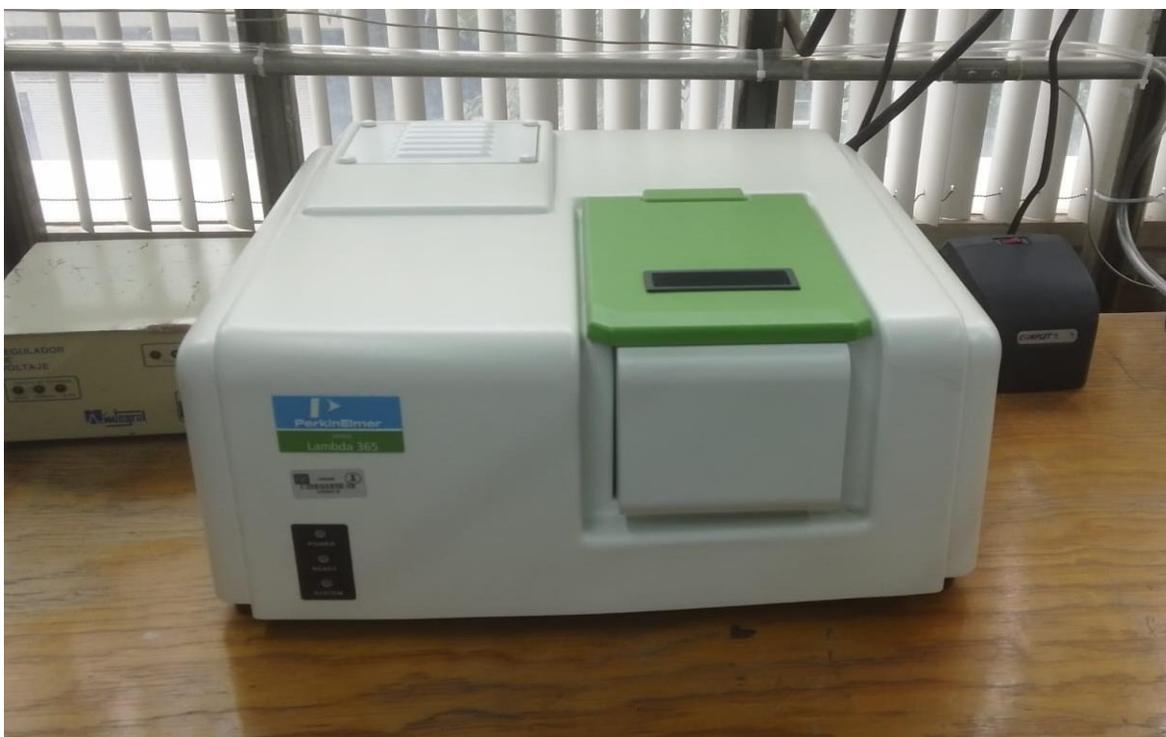


Figura 10. Espectrofotómetro UV-vis lambda 365 (foto tomada en el UNICAT).

### 4.5.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN.

La técnica Raman se utilizó para corroborar que el producto obtenido por el método de coprecipitación de baja saturación es HT-Ni<sub>2</sub>MgAl y para identificar los óxidos (Ni<sub>2</sub>MgAl-C) formados por el proceso de calcinación de HT-Ni<sub>2</sub>MgAl. El equipo utilizado para esta técnica fue el Microscopio confocal Raman Alpha 300 R y Software WITec Suite FIVE. Los Raman se midieron con 0.2 segundos en tiempo de integración en 60 acumulaciones y una potencia de 0.21-3.56mW. El equipo se muestra en la figura 11.



Figura 11. Microscopio confocal Raman Alpha 300 R (foto tomada en el ICAT).

#### 4.5.4. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO.

La técnica de fisisorción de  $N_2$  se utilizó para corroborar que el producto obtenido por el método de coprecipitación de baja saturación es HT-Ni<sub>2</sub>MgAl. Para esto, se obtuvieron sus propiedades texturales como: área superficial, volumen total de poros, tamaño de poro, volumen microporoso y mesoporoso. El equipo utilizado es Micromeritics TriStar APA (Automated porosimeter Analyser) con un dispositivo de preparación de muestras VacPrep™ 061, ver figura 12. La metodología experimental consiste en dos etapas: pretratamiento térmico de la muestra y la colocación de muestra en el equipo. La primera etapa consiste en: a) colocar 0.2g de HT-Ni<sub>2</sub>MgAl en el portamuestras de vidrio, b) colocar el portamuestras en el dispositivo preparador de muestras en una atmosfera de  $N_2$  hasta alcanzar una temperatura 230°C en 2 horas, c) mantener las condiciones del inciso anterior por 24 horas, d) detener el calentamiento, enfriar hasta temperatura ambiente en 30 minutos, detener el flujo de  $N_2$  y retirar el portamuestra del dispositivo preparador de muestras. La segunda etapa consiste en colocar el portamuestras en el equipo principal previamente cargado con  $N_2$  y dar inicio el sistema.



Figura 12. Micromeritics TriStar APA (foto tomada en el UNICAT).

#### 4.5.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Se realizó un análisis térmico de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl utilizando las técnicas de Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) con el fin de identificar las etapas de descomposición térmica del precursor del catalizador HT-Ni<sub>2</sub>MgAl, el porcentaje de peso perdido y la energía adsorbida en estas etapas. Con esta información se corroborará que el producto obtenido por el método de coprecipitación de baja saturación es HT-Ni<sub>2</sub>MgAl y ayudará seleccionar las temperaturas de calcinación del precursor de catalizador. El equipo utilizado para el TGA es el TGA4000 Perkin Elmer, ver figura 13, con una precisión de  $\pm 0.8$  °C y una exactitud de  $\pm 1$  °C. Las condiciones de operación fueron las siguientes: tamaño de muestra de 5.143 mg, intervalo de calentamiento de 25°C a 900°C, flujo de aire de 20 ml/min y rapidez de calentamiento de 5°C/min. Por otra parte, el equipo utilizado para el DSC es el DSC1/700 Mettler Toledo, ver figura 12, con una precisión de  $\pm 0,02$ °C y una exactitud de  $\pm 0.2$ °C. Las condiciones de operación son las siguientes: tamaño de muestra 3.30 mg, intervalo de calentamiento de 40°C a 600 °C, rapidez de calentamiento de 10°C/min y un flujo de aire de 20 ml/min.

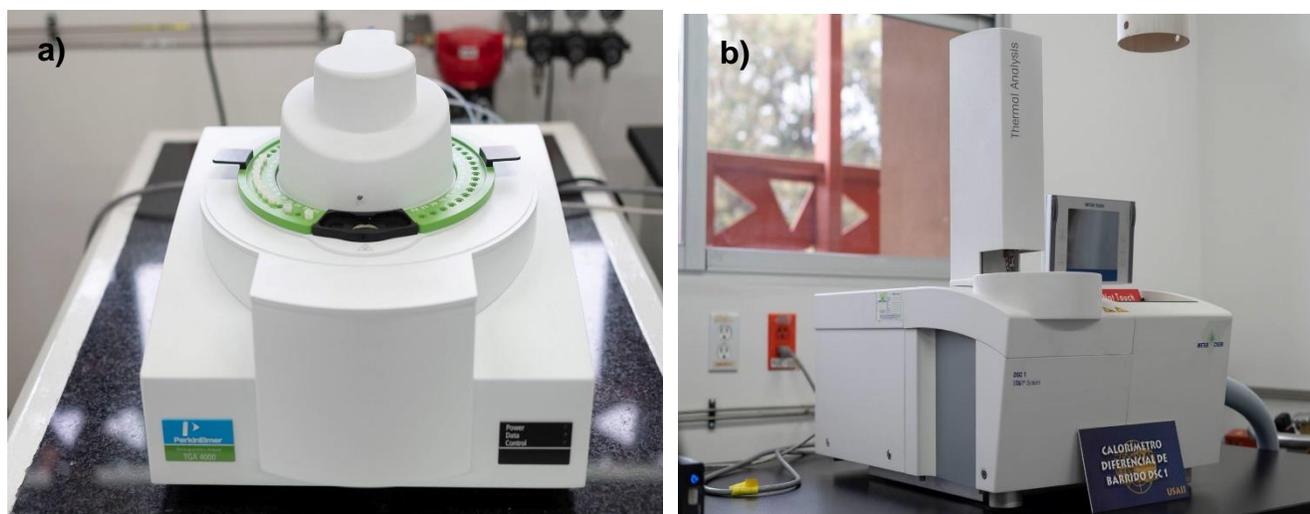


Figura 13. a) TGA4000 Perkin Elmer y b) DSC1/700 Mettler Toledo (USAII, 2022).

#### 4.5.6. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).

La técnica de Reducción a temperatura programada (TPR) se utilizó para identificar los óxidos (Ni<sub>2</sub>MgAl-C) formados por la calcinación de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl, mediante la reducción de estos óxidos para formar níquel metálico (Ni<sub>2</sub>MgAl-C-R). Así también se obtiene el consumo total de H<sub>2</sub> y por ende la cantidad de óxido reducido. El equipo utilizado es el ISRI RIG 100 (TPR), ver figura 14. La metodología experimental es la siguiente: a) la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl se calcoino a las temperaturas que se observan en la tabla 4, los siguientes pasos se repiten para cada temperatura, b) se llevaron al TPR 0.1g de Ni<sub>2</sub>MgAl-C donde se realizó un pretratamiento con aire a 200°C, utilizando una velocidad de 10°C/min por 1 hora y una trampa de zeolita para atrapar el agua desprendida, c) se enfría la muestra con N<sub>2</sub> y d) la muestra se reduce con H<sub>2</sub> hasta 900°C a una velocidad de 10°C/min en 2 horas.



Figura 14. ISRI RIG 100 TPR (foto tomada en el UNICAT).

#### 4.5.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).

La técnica de Microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizó para determinar el tamaño de cristal, dispersión y área superficial específica de la fase metálica de los catalizadores Ni<sub>2</sub>MgAl-C-R. El equipo utilizado fue microscopio electrónico de transmisión modelo JEOL JEM-2010, con una resolución de 0.19 nm y un voltaje de aceleración de 80kV a 200 kV. El equipo se muestra en la figura 15.

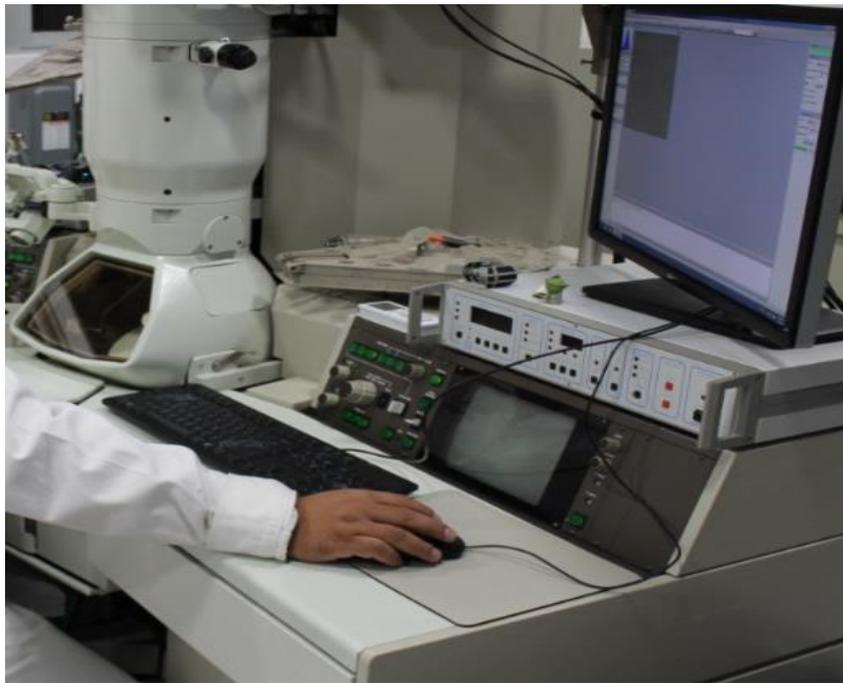


Figura 15. TEM JEOL JEM-2010 (USAI, 2022).

#### 4.6. PRODUCCIÓN DE DIÉSEL VERDE.

En este trabajo se llevó a cabo la reacción de desoxigenación para obtener diésel verde a partir de aceite usado de canola, y como catalizador se usó el Ni<sup>o</sup> obtenido por los tratamientos térmicos de la hidrotalcita ternario Ni<sub>2</sub>-Mg-Al, los catalizadores se muestran en la tabla 4. Para llevar cabo este proceso se necesitó definir ciertas condiciones como la concentración de aceite usado de canola en la alimentación y las condiciones de reacción.

##### 4.6.1. PREPARACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN.

La alimentación del reactor utilizada fue aceite usado canola al 3% p/p en decano. La información utilizada para preparar esta disolución fue la siguiente: masa del disolvente (decano) y la masa del soluto (aceite usado de canola), la cual se calculó de la siguiente forma:

$$Masa_{disolvente} = (V_{Decano})(\rho_{Decano}) = (500ml) \left(0.73 \frac{g}{ml}\right) = 365g \text{ de Decano}$$

$$\%p/p = \frac{Masa_{Soluta}}{Masa_{Disolvente} + Masa_{Soluta}} \times 100 \Rightarrow$$

$$\frac{\%p/p}{100} (Masa_{Disolvente} + Masa_{Soluta}) = Masa_{Soluta} = \frac{3}{100} (365g + Masa_{Soluta})$$

$$10.95g + 0.03Masa_{Soluta} = Masa_{Soluta} \Rightarrow Masa_{Soluta} - 0.03Masa_{Soluta} = 10.95g$$

$$Masa_{Soluta} = \frac{10.95g}{0.97} = 11.2886g \text{ de Aceite usado de canola}$$

#### 4.6.2. REACCIÓN.

La reacción de desoxigenación para obtener diésel verde se llevó a cabo en un reactor intermitente, ver figura 16. La instrumentación y equipos principales que se utilizaron con el reactor fueron: un sistema de agitación, un manómetro, un termómetro, una válvula para tomar muestras y una mantilla de calentamiento. La metodología experimental realizada fue la siguiente: a) se cargó el reactor con el catalizador (la cantidad de catalizador se muestra en la tabla 6), con 60ml de aceite usado de canola al 3% en decano y con  $H_2$  hasta alcanzar una presión 700 psia, b) se montó el sistema que se muestra en la figura 16, c) se inició el calentamiento hasta  $320^{\circ}C$  y la agitación a 3000 RPM, d) se tomó muestra, y se registraron los datos de presión y temperatura y e) por último se tomaron otras muestras a diferentes tiempos, estos se presentan en el anexo 4.



Figura 16. Sistema para producir de diésel verde (foto tomada en el UNICAT).

Las muestras recabadas durante la reacción de desoxigenación se analizaron en un cromatógrafo de gases de marca Agilent Technologies 7890A GC System, ver figura 17. Esta técnica se utilizó con la finalidad de identificar las especies formadas en la reacción de desoxigenación.

Para poder determinar los moles de alcanos obtenidos en la reacción de desoxigenación, fue necesario calibrar el equipo de cromatografía con cantidades conocidas de los diversos alcanos, pues cada uno tiene un factor de respuesta diferente en la columna utilizada Ultra 1 de Agilent. Para ello, se prepararon una serie de disoluciones patrones de n-alcanos (J. L. Sánchez C., 2023). Los compuestos usados, las respectivas concentraciones y factores de respuestas se exponen en el anexo 5.

Otros parámetros que se calcularon con la información obtenida del cromatógrafo es la conversión de reactivos, rendimiento de los productos y la selectividad global del producto principal, las ecuaciones se muestran el anexo 6. En base a la información anterior se planteó un esquema de reacción, se realizó el ajuste cinético de los datos de rendimiento y se calcularon las constantes de velocidad.

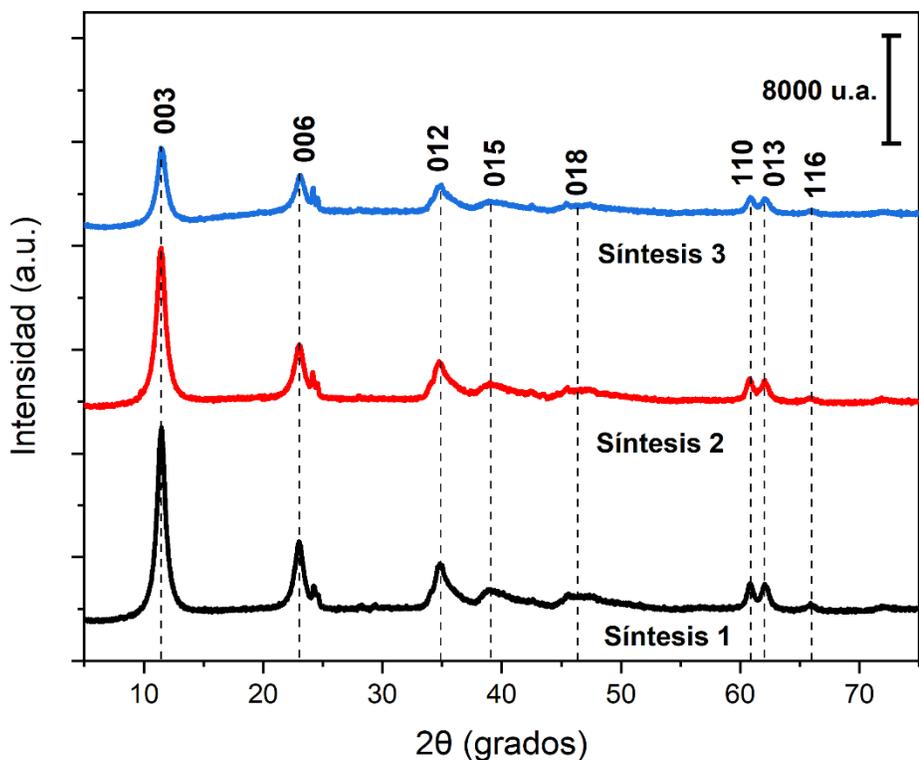


Figura 17. Cromatógrafo de gases (foto tomada en el UNICAT).

## CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1. ANÁLISIS DRX DE LA HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

En la gráfica 2 se muestran los difractogramas de las HT-Ni<sub>2</sub>MgAl sintetizadas. Los tres difractogramas presentan señales en los mismos valores de  $2\theta$ . Los picos se presentan en  $11.4^\circ$ ,  $23.01^\circ$ ,  $34.82^\circ$ ,  $39.05^\circ$ ,  $46.64^\circ$ ,  $60.84^\circ$ ,  $62.01^\circ$  y  $65.90^\circ$  que corresponden a los planos (003), (006), (012), (015), (018), (010), (013) y (116), respectivamente. Los planos mencionados son característicos de materiales tipo hidrotalcita por lo que se considera que el Ni<sup>2+</sup> y Al<sup>3+</sup> se incorporaron con éxito en la estructura de la hidrotalcita. Las HT-Ni<sub>2</sub>MgAl tiene un grupo espacial Romboédrico R-3M (Allmann R. and Jepsen H. P., 1969) (Mills S. J. y colaboradores, 2012) (Montañez M. K. y colaboradores, 2014) (Manikandan M. y colaboradores, 2016) (Zhu Y. y colaboradores, 2016). La señal en  $24.20^\circ$  no pertenece al material y es generada por el equipo.

Gráfica 2. Difractogramas de las HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

Las hidrotalcitas ternarias tienen un sistema cristalino romboédrico, sin embargo, en casi todos los casos se modelan con un sistema cristalino hexagonal, al igual que la mayoría de los materiales. Los parámetros de red de la hidrotalcitas son  $a$ ,  $c$  y  $c'$ . El parámetro “ $a$ ” representa la distancia entre dos cationes adyacentes (divalente o trivalente) en las capas de la hidrotalcita. El parámetro “ $c$ ” representa la distancia entre las capas de la hidrotalcita y es una consecuencia del contenido de agua, del tamaño, de la orientación y carga del anión (E. Oviedo y colaboradores, 2017). El parámetro  $c'$  es el espesor de una capa de hidrotalcita constituida por una capa externa y una capa intermedia (Cavanni F. y colaboradores, 1991). Estos parámetros de red de las hidrotalcitas ternarias tienen valores alrededor de  $3\text{Å}$ ,  $23\text{Å}$  y  $7.7\text{Å}$  para  $a$ ,  $c$  y  $c'$ , respectivamente (E. Oviedo y colaboradores, 2017). A partir de los parámetros de red se puede obtener  $V$ , el cual es el volumen de la celda unitaria y su valor es alrededor de  $179\text{Å}^3$  (Martínez L. G. y colaboradores, 2007). Por otra parte, el tamaño de cristalito ( $D$ ) de las hidrotalcitas ternarias Ni-Mg-Al puede tener valores entre  $60\text{Å}$  a  $100\text{Å}$ , el cual dependerá de la relación de carga metálica y del método de síntesis (Martínez L. G. y colaboradores, 2012) (M. K. Montañez V., 2013). Otro parámetro importante es la cristalinidad o grado cristalización, este hace referencia al orden estructural de un sólido. Se ha reportado que para las hidrotalcitas el grado cristalización es bueno, sin embargo, no se ha reportado los valores exactos (Martínez L. G. y colaboradores, 2012).

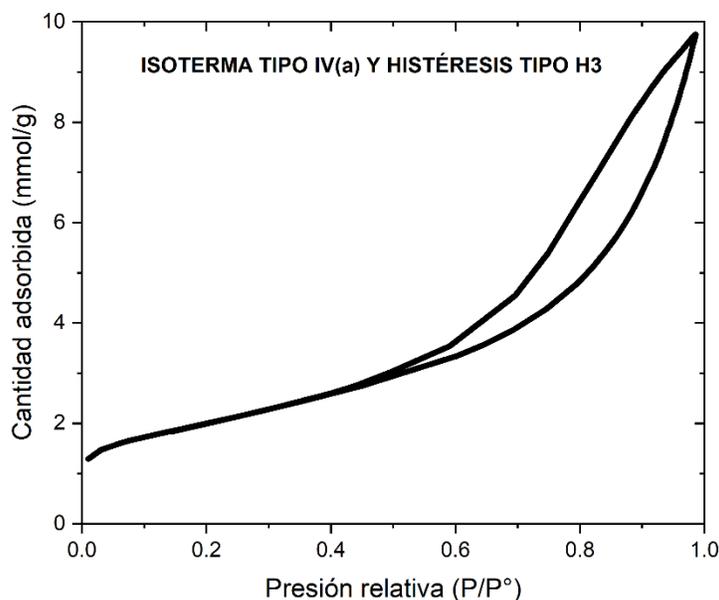
En la tabla 5 se observa los parámetros de red, volumen de celda unitaria y tamaño de cristalito y la cristalinidad de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl, lo cual coincide con lo reportado en la literatura. El procedimiento para calcular los parámetros de red, se observa en el anexo 7, 8 y 9. Por todo lo anterior, se puede afirmar que el material es HT-Ni<sub>2</sub>MgAl y que su síntesis es reproducible.

Tabla 5. Información cristalográfica de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c'$ (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	$D$ (Å)	$X_c$
3.044	23.1369	7.7123	185.65	98.42	86.07%

## 5.2. PROPIEDADES TEXTURALES DE LA HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

En la gráfica 3 se observa la isoterma de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl, en la cual muestra una isoterma de tipo IV(a) con histéresis tipo H3, característica de materiales mesoporosos. La IUPAC en su informe técnico de 2015 ha mencionado que las isotermas de tipo IV están dadas por adsorbentes mesoporosos. El comportamiento de adsorción en mesoporos está determinado por las interacciones adsorbente-adsortiva y también por las interacciones entre las moléculas en estado condensado. Para una isoterma de tipo IV(a), la condensación capilar va acompañada de histéresis. Esto ocurre cuando el ancho de los poros excede un ancho crítico (4nm), que depende del sistema de adsorción y la temperatura. Hay dos características distintivas del bucle de histéresis tipo H3: (i) la rama de adsorción se asemeja a una isoterma de tipo II (ii) el límite inferior de la rama de desorción se encuentra normalmente en la presión relativa inducido por la cavitación. Este tipo de bucles se producen mediante agregados no rígidos de partículas en forma de placas, pero también cuando la red de poros está formada por macroporos que no están completamente llenos de condensado de poros (Thommes M. y colaboradores, 2015). La clasificación IUPAC de las isoterma de fisorción y bucles de histéresis se muestran en el anexo 10.



Gráfica 3. Isooterma de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

Algunas de las propiedades texturales de la hidrotalcitas reportadas en la literatura son área superficial, volumen total de poros, volumen microporoso, volumen mesoporoso y tamaño promedio de poro. Los valores de área superficial para HT-NiMgAl se encuentran entre 15 m<sup>2</sup>/g y 216 m<sup>2</sup>/g (Cesteros Y. y colaboradores, 2001) (Wang Y.-B. y Jehng J.-M., 2011) (Romero A. y colaboradores, 2014) (Abdelsadek Z. y colaboradores, 2021) (Ren J. & Liu Y.-L., 2022). El volumen total de poros para hidrotalcitas ternarias se encuentran entre 0.35 cm<sup>3</sup>/g y 0.65 cm<sup>3</sup>/g (P. Summa y colaboradores, 2021). El volumen microporoso para la HT-NiMgAl se encuentra alrededor de 0.00054 cm<sup>3</sup>/g (Abdelsadek Z. y colaboradores, 2021). El volumen mesoporoso para hidrotalcitas ternarias se encuentra entre 0.33 cm<sup>3</sup>/g y 0.62 cm<sup>3</sup>/g (P. Summa y colaboradores, 2021). Y el tamaño de poro promedio para HT-NiMgAl se encuentra alrededor 10nm (Wang Y.-B. y Jehng J.-M., 2011). Las propiedades texturales de la HT-NiMgAl depende factores como: método de síntesis, relación metálica y pretratamientos térmicos.

En la tabla 6 se muestra la masa inicial y la masa después del pretratamiento térmico a 230°C de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl, este pretratamiento tiene como fin eliminar impurezas adquiridas por la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl. En la tabla 6 también se muestran las propiedades texturales como área superficial, volumen total de poros, volumen microporoso, volumen mesoporoso y tamaño promedio de poro de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl. Todas las propiedades texturales concuerdan con lo reportado en la literatura para estos materiales. Cabe mencionar que el volumen mesoporoso predomina en comparación con volumen microporoso y por lo tanto la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl es un material mesoporoso. Por lo anterior se puede afirmar que el material obtenido de la síntesis es HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

Tabla 6. Propiedades texturales de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

Masa de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl (g)	Masa de la HT-Ni <sub>2</sub> MgAl después del pretratamiento (g)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Volumen microporoso (cm <sup>3</sup> /g)	Volumen mesoporoso (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (nm)
0.2056	0.0611	140	0.3501	0.005113	0.3267	9.9727

5.3. UV-VISIBLE DE LA HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

En la gráfica 4 se representan los espectros UV-vis de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl y HT-MgAl. En el espectro de la HT-MgAl no se presenta ninguna señal, debido a que el Al<sup>3+</sup> tiene una configuración d<sup>0</sup>. Por lo anterior se puede afirmar que ninguna de las señales del espectro de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl corresponden al Mg<sup>+2</sup> y Al<sup>+3</sup>. El principal responsable de los picos de absorción en el espectro HT-Ni<sub>2</sub>MgAl es la transición d-d del Ni<sup>2+</sup> (d<sup>8</sup>). En la literatura se menciona que el espectro HT-NiMgAl tiene una banda de absorción intrínseca se encuentra entre 200-300 nm y es debido a la transferencia de carga del ligando al metal, es decir, O<sub>2</sub>p–Ni 3d t<sub>2g</sub> (Das S. y Parida K., 2020). Las bandas en 380nm y 740nm se atribuyen a las transiciones permitidas por el espín  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  y  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ , respectivamente. Estas transiciones son resultantes de la configuración d<sup>8</sup> de iones Ni<sup>2+</sup> en un campo octaédrico. Las bandas en 420 y 645 nm se atribuyen a las transiciones de espín prohibido  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1T_{1g}(D)$  y  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$ , respectivamente (Tonda S. y colaboradores, 2018).

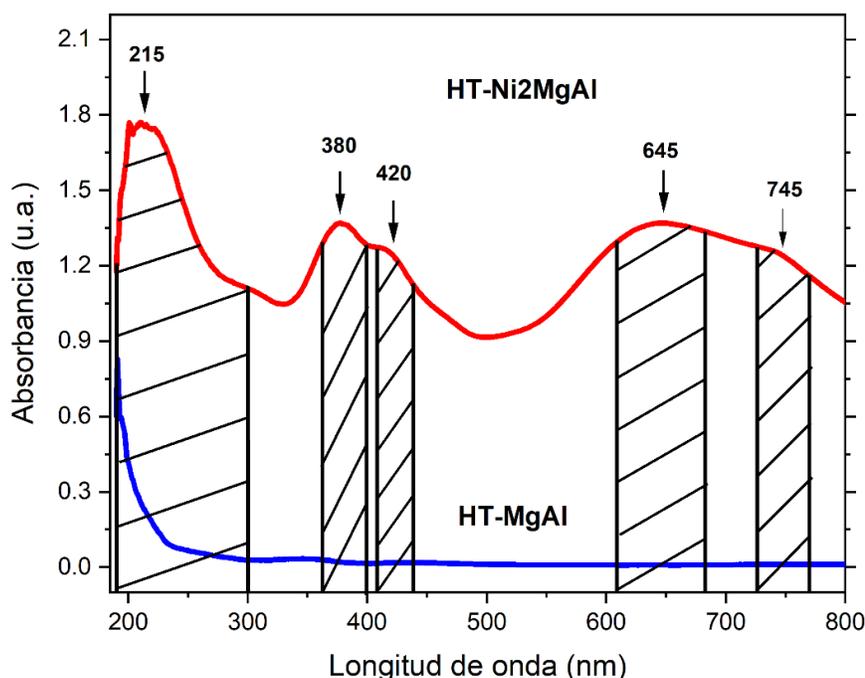
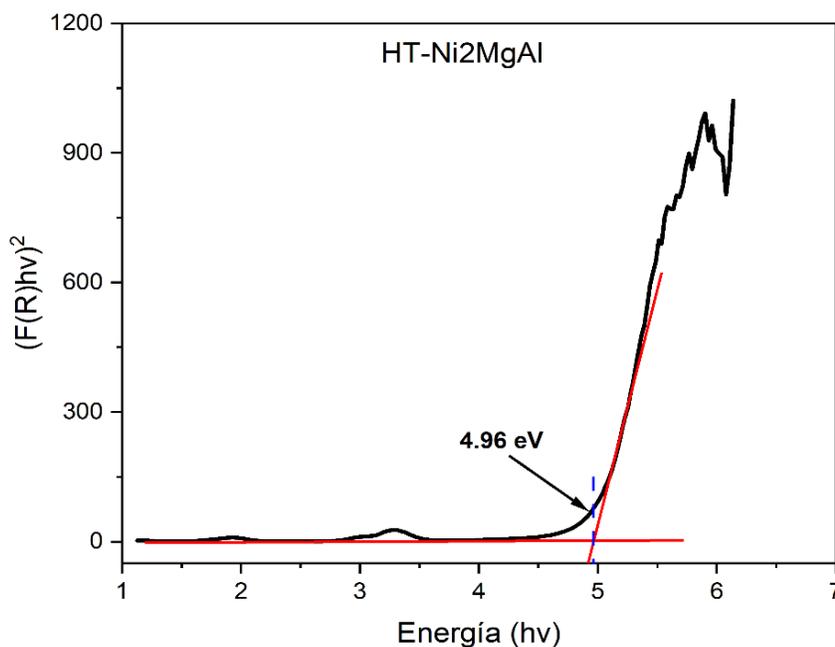
Gráfica 4. Espectros UV-vis de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl y HT-MgAl.

Tabla 7. Bandas de absorción de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl

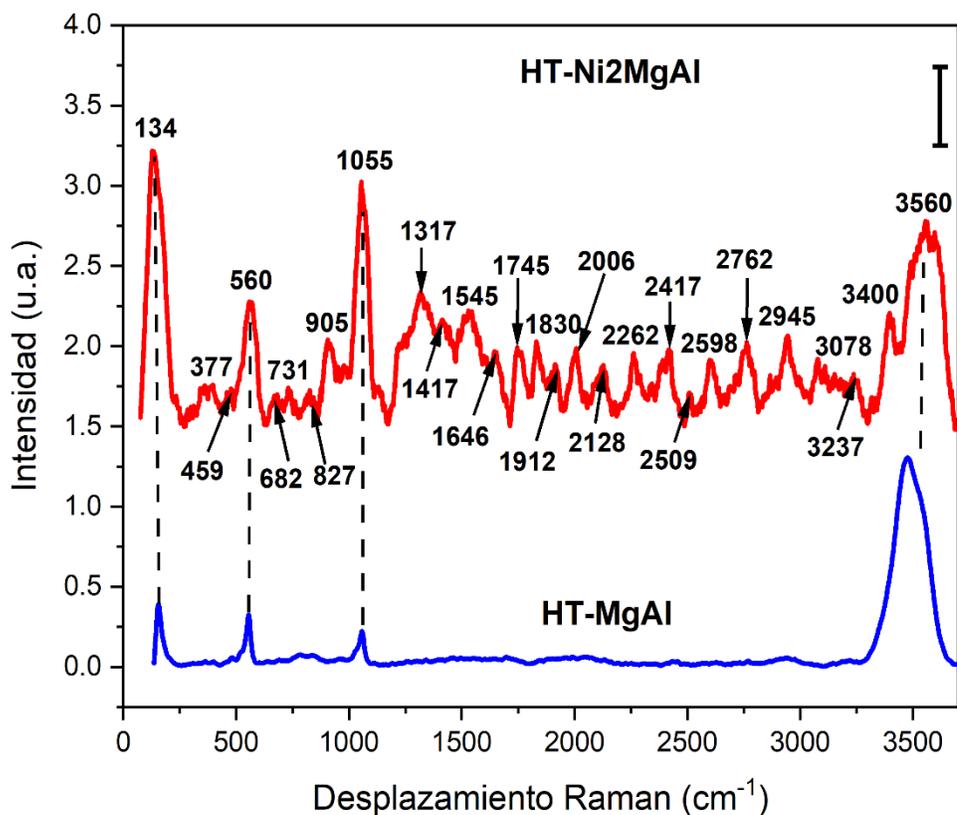
Banda de absorción (nm)	Transición electrónica
215	$02p - Ni\ 3d\ t_{2g}$
380	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
420	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1T_{1g}(D)$
645	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$
745	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$

En la tabla 7 muestran las bandas de absorción y las transiciones electrónicas de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl. Estas transiciones son similares a lo reportado en la literatura. Por otra parte, otro parámetro que se obtiene con la técnica de UV-Visible es el valor de la banda gap o banda prohibida óptica. Esta nos dice la cantidad de energía que se necesita para que el material pueda llevar a cabo la conducción de energía. La literatura menciona que para HT-NiMgAl el valor de la banda gap se encuentra entre 4.21eV y 4.23eV (Birjega R. y colaboradores, 2016). En este trabajo se encontró que el valor de la banda gap para HT-Ni<sub>2</sub>MgAl es de 4.96 eV, esto se muestra en la gráfica 5. Por lo todo anterior mencionado se puede afirmar que el material analizado es HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

Gráfica 5. Grafica Tauc de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

#### 5.4. RAMAN DE LA HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

En la gráfica 6 se muestran los espectros Raman de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl y la HT-MgAl. En ambos espectros se presentan señales en 134 cm<sup>-1</sup>, 560 cm<sup>-1</sup>, 1055 cm<sup>-1</sup> y 3560 cm<sup>-1</sup> (M. Scott., 2023), por lo que se puede descartar que alguna de estas señales corresponda a alguna interacción de níquel, ya que la HT-MgAl no contiene níquel. En la literatura se menciona que la señal en 153 cm<sup>-1</sup> se debe a una vibración de estiramiento del enlace de hidrógeno que involucra las unidades OH de la hidrotalcita y el agua interlamilar (Sara J. Palmer y colaboradores, 2008). Las señales en 320 cm<sup>-1</sup> y 450 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a las vibraciones de los enlaces del Ni(OH)<sub>2</sub> (Grégoire y colaboradores, 2013). La señal en 1750 cm<sup>-1</sup> se debe a la vibración de flexión del agua interlamilar (Pérez R. J., 2001).



Gráfica 6. Espectros Raman de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl y HT-MgAl.

Las vibraciones de deformación del H-O-H comprende en el rango de  $1500\text{ cm}^{-1}$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Estas señales se deben a que el agua tiene fuertes enlaces de hidrógeno (R. L. Frost, 2003).

Por otra parte, las señales comprendidas entre  $1900\text{ cm}^{-1}$  a  $2300\text{ cm}^{-1}$  no se encuentran presente en HT-MgAl por lo que se puede intuir que se deban algún tipo de interacción con el níquel (Ni-X). La señal en  $2240\text{ cm}^{-1}$  se encuentra en la región de estiramiento del hidroxilo (R. L. Frost, 2003). La señal en  $2441\text{ cm}^{-1}$  se debe a los modos de vibración de estiramiento de unidades de Metal-OH (Abdelsadek Z. y colaboradores, 2022). Las señales en  $3165\text{ cm}^{-1}$  y  $3333\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a materiales tipo brucita  $M_3OH$  y a las vibraciones de estiramiento del agua (R. L. Frost y K. L. Erickson, 2005). La señal en  $3445\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a vibraciones de NiOH y a las vibraciones de estiramiento del agua. La señal en  $3614\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a vibraciones de estiramiento de AlOH y MgOH (R. L. Frost, 2003).

Por otra parte, las vibraciones del  $CO_3^{2-}$  son las siguientes: la señal en  $558\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al modo  $V_2$  y la señal en  $687\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al modo de vibración  $V_4$  (R. L. Frost, 2003). Las señales en  $695\text{ cm}^{-1}$  y  $698\text{ cm}^{-1}$  está asociada con el  $CO_3^{2-}$  interlaminar y el Mg/Al-OH de la capa de hidróxido con modo de vibración  $E_{g(T)}$  (J. T. Kloprogge y colaboradores, 2002) (R. L. Frost, 2003). Las señales en  $861\text{ cm}^{-1}$ ,  $867\text{ cm}^{-1}$  and  $873\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de estiramiento antisimétricas del  $CO_3^{2-}$  (R. L. Frost y K. L. Erickson, 2005). La señal en  $1060\text{ cm}^{-1}$  se debe al modo de vibración  $E_{g(R)}$ , tanto del carbonato como del hidroxilo de la capa intermedia. La señal en  $1342\text{ cm}^{-1}$  se debe a las vibraciones del  $CO_3^{2-}$  unido al hidrogeno del agua interlaminar (R. L. Frost y K. L. Erickson, 2005). Las señales en  $1422\text{ cm}^{-1}$  se deben a las vibraciones antisimétricas de carbonato (R. L. Frost, 2003). Las interacciones entre los aniones de carbonato interlaminar y el  $H_2O$  presentan amplias bandas en la región  $2500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  (R. Birjega y colaboradores, 2016).

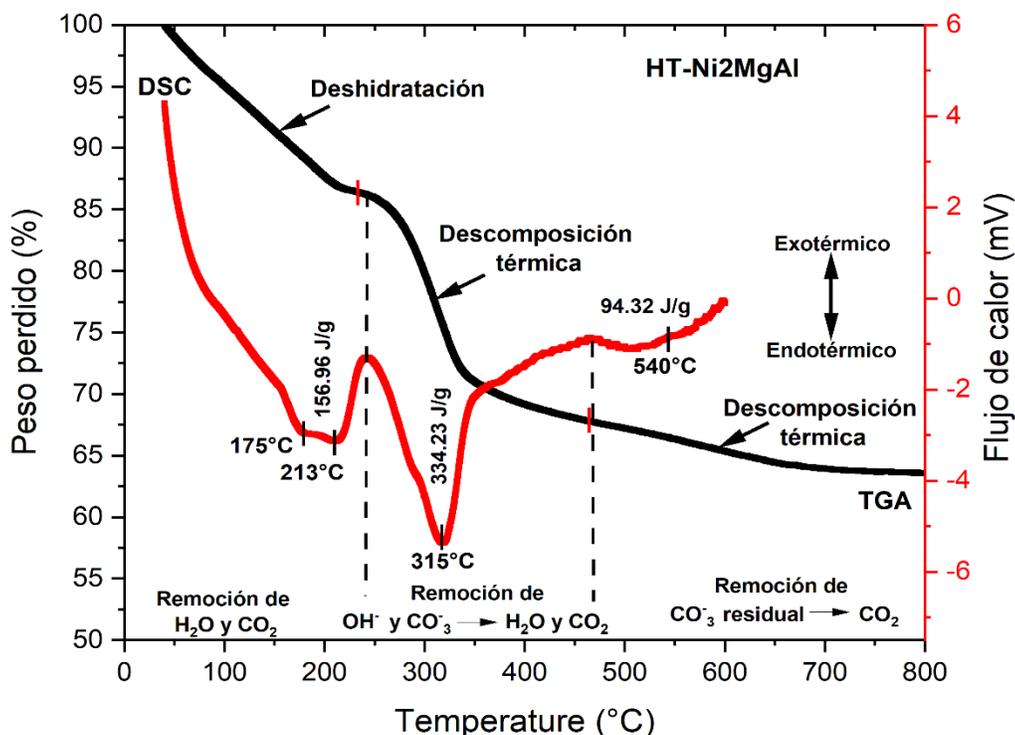
En la tabla 8, se muestran las señales Raman de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl y su respectiva vibración, asignadas en base a la literatura.

Tabla 8. Bandas Raman de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl

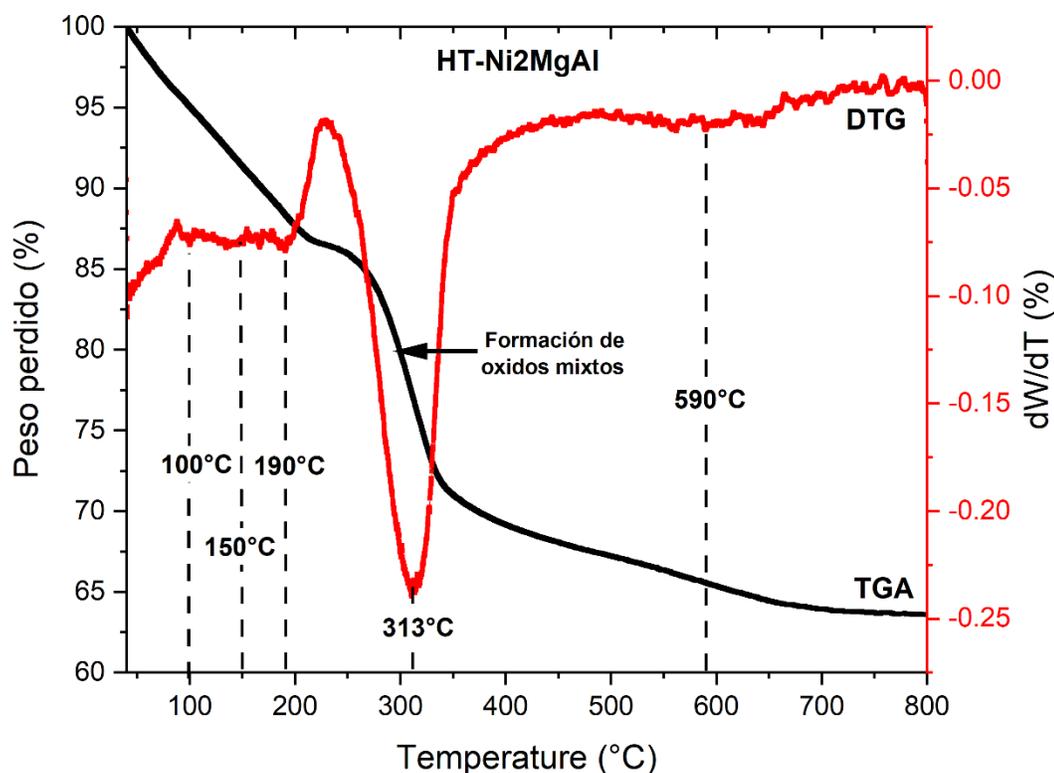
Desplazamiento Raman (cm <sup>-1</sup> )	Descripción
134	Estiramiento del enlace de hidrógeno que involucra las unidades OH de la hidrotalcita y el agua en la capa intermedia.
377	Vibraciones de los enlaces del Ni(OH) <sub>2</sub> .
459	Vibraciones de los enlaces del Ni(OH) <sub>2</sub> .
560	Vibraciones del CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> modo V2.
682	Vibraciones del CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> modo V4.
731	Vibraciones del CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> y Mg/Al-OH modo $E_{g(T)}$ .
905	Vibraciones de estiramiento antisimétricas del CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
1317	Vibraciones del CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> unido al hidrogeno del agua interlaminar.
1417	Vibraciones antisimétricas del CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> .
1545	Vibraciones de los enlaces de agua.
1646	Vibraciones de los enlaces de agua.
1745	Vibración de flexión del agua interlaminar.
1830	Vibraciones de deformación HOH del agua.
1900-2300	Vibraciones del Ni-X.
2417	Vibración de estiramiento de M-OH.
2509	Vibraciones de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> interlaminar y el H <sub>2</sub> O.
1598	Vibraciones de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> interlaminar y el H <sub>2</sub> O.
2762	Vibraciones de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> interlaminar y el H <sub>2</sub> O.
2945	Vibraciones de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> interlaminar y el H <sub>2</sub> O.
3078	Vibraciones de M <sub>3</sub> OH y vibraciones de estiramiento del agua.
3237	Vibraciones de M <sub>3</sub> OH y vibraciones de estiramiento del agua.
3400	Vibraciones de NiOH y vibraciones de estiramiento del agua.
3560	Vibraciones de estiramiento de AlOH y MgOH.

5.5. ANÁLISIS TÉRMICO DE LA HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

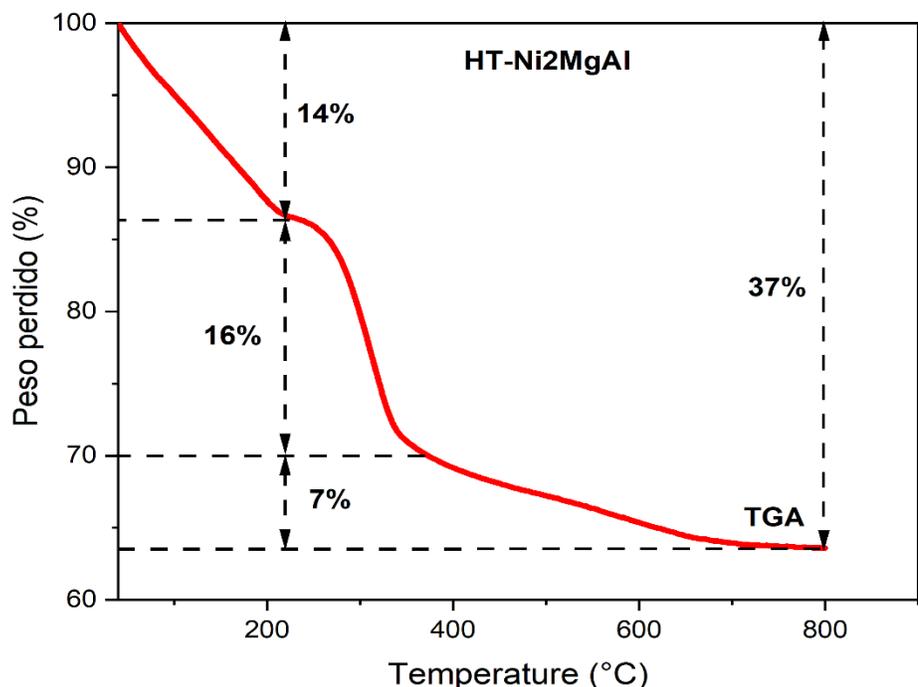
En la gráfica 7, 8 y 9 se muestran los termogramas TGA-DSC, TGA-DTG y TGA de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl. En el TGA se presentan tres señales en forma de rampas, en el DSC se presentan cuatro picos y en el DTG se presentan cuatro picos. El primer evento térmico corresponde a la señal en el rango de 40°C a 230°C en el TGA, a los picos en 175°C y 213°C en el DSC y a los picos de baja intensidad en 100°C, 150°C y 190°C en el DTG. En el TGA-DSC estas señales son características de un proceso de deshidratación de la hidrotalcita, ver anexo 11. En el TGA se muestra que en este evento térmico se pierde 14% de peso de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl, ver figura 9. En el DSC muestra que este evento térmico es un proceso endotérmico con una entalpia de 156.96 J/g, ver figura 7. Durante este proceso hay una remoción de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> fisiorbidos por la hidrotalcita, así también como una remoción de H<sub>2</sub>O interlamilar (Pérez R. y colaboradores, 2001) (Abdelsadek Z. y colaboradores, 2021) (Abdelsadek Z. y colaboradores, 2022).

Gráfica 7. Termograma TGA y DSC de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

El segundo evento térmico corresponde a la señal en el rango de 230°C a 470°C en el TGA, a el pico en 315°C en el DSC y a un pico en 313°C en el DTG. En el TGA-DSC estas señales son características de un proceso de descomposición térmica de la hidrotalcita, ver anexo 11. En el TGA se muestra que en este evento térmico se pierde el 16% del peso de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl, ver figura 9. En el DTG se observa que a temperaturas mayores a 230°C hay mayor velocidad de pérdida peso en la estructura de hidrotalcita, lo que se atribuye al colapso de la estructura de este material, ver figura 8 (Meza F. E. y colaboradores, 2019). El DSC muestra que este evento térmico es un proceso endotérmico con una entalpia de 334.23 J/g, ver figura 7. Y se debe a la descarbonatación, deshidroxilación y deshidratación simultánea de hidrotalcita (Pérez R. y colaboradores, 2001). Es decir, hay una remoción de CO<sub>3</sub><sup>-</sup> interlamilar en forma de CO<sub>2</sub>, hay una remoción de OH<sup>-</sup> de las capas brucitas en forma de H<sub>2</sub>O y se forman óxidos mixtos (Costantino U. y colaboradores, 1998) (Meza F. E. y colaboradores, 2019) (Abdelsadek Z. y colaboradores, 2021) (Ren J. y Liu Y.-L., 2022).



Gráfica 8. Termograma TGA y DTA de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.



Gráfica 9. Termograma TGA de la HT-Ni2MgAl.

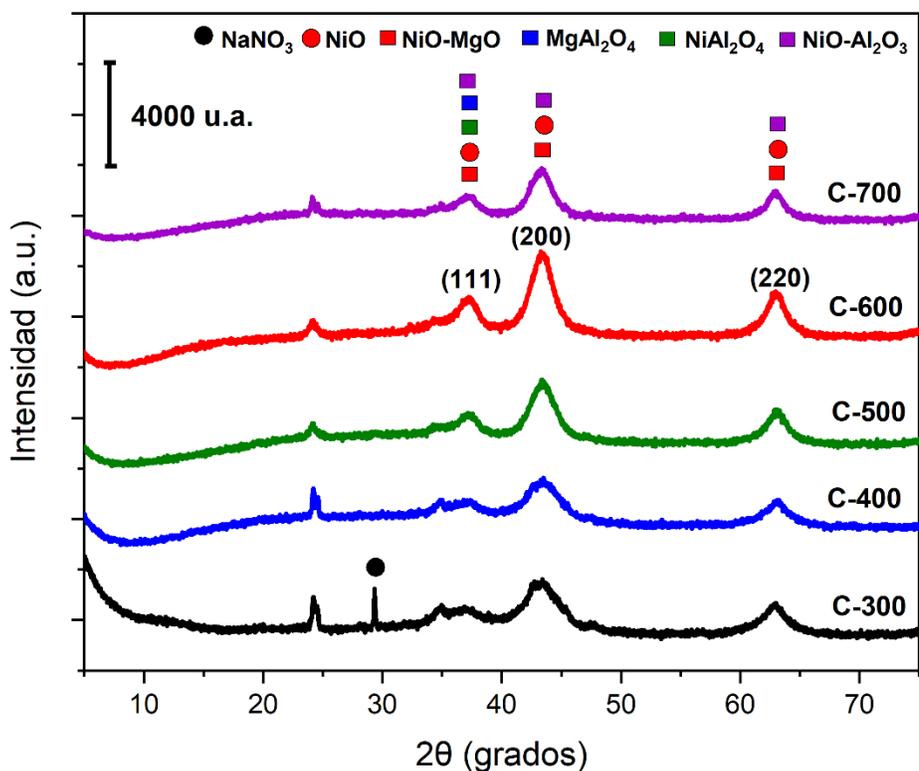
El último evento térmico corresponde a la señal en el rango de 470°C a 800°C en TGA, a una señal ancha con un pico máximo en 540°C en el DSC y a una señal ancha con un pico máximo en 590°C en el DTG. En el TGA-DSC estas señales son características de un proceso de descomposición térmica de la hidrotalcita, ver anexo 11. En el TGA se muestra que en este evento se pierde 7% de peso de la HT-Ni2MgAl, ver figura 9. En el DSC muestra que este evento térmico es un proceso endotérmico con una entalpía de 94.32 J/g. Este evento térmico se debe a la descomposición de carbonato residual (Pérez R. y colaboradores, 2001). Es decir, hay una remoción de los residuos de  $\text{CO}_3^-$  en forma de  $\text{CO}_2$ .

Tabla 9. Información del análisis térmico de la HT-Ni2MgAl.

Evento térmico	Señal en TGA (°C)	Picos en DSC (°C)	Picos en DTG (°C)	Entalpía J/g	Peso perdido (%)	Tipo de proceso
I	40 a 230	175 y 213	100, 150 y 190	156.96	14	Endotérmico
II	230 a 470	315	313	334.23	16	Endotérmico
II	470 a 800°C	540	590	94.32	7	Endotérmico

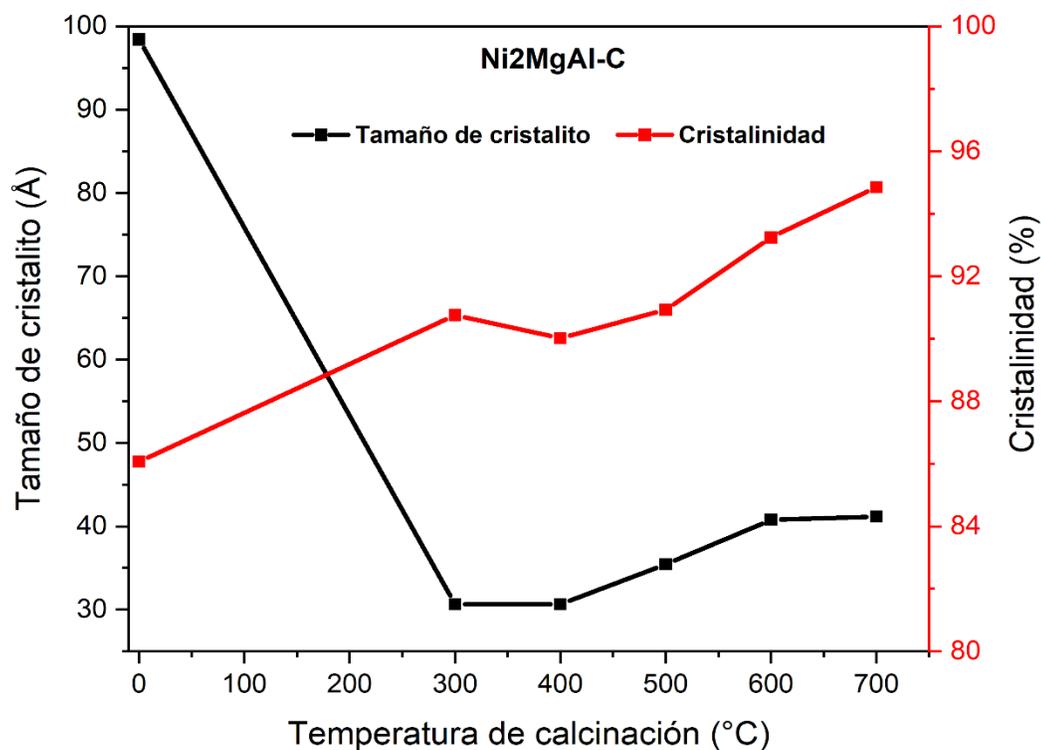
5.6. ANÁLISIS DRX DE LOS Ni<sub>2</sub>MgAl-C.

En la gráfica 10 se muestran los difractogramas de la Ni<sub>2</sub>MgAl-C, la cual es la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl calcinada a 300°C, 400°C, 500°C, 600°C a 700 °C. Se observan picos en 2θ en 29.4°, 37.27°, 43.2° y 62.92°, que corresponden a los planos (104), (111), (200) y (220), respectivamente. Los planos (111), (200), (220) se atribuyen a la presencia de NiO o una mezcla solida de NiO-MgO de acuerdo con las tarjetas PDF#47-1049 y PDF#24-0712. El plano (104) solo está presente cuando el precursor es calcinado a baja temperatura y se atribuye a NaNO<sub>3</sub> de acuerdo a la PDF#36-1474. El plano (111) también se puede deber a la formación de gama alumina (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), aluminato de magnesio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) o aluminato de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (Cherepanova S. V. y colaboradores, 2015). Se podría intuir que el plano (111) corresponde a aluminato de níquel o magnesio solo para la muestra calcinada a 700°C, ya que a temperaturas igual o mayores se obtienen estos tipos de óxidos, a temperaturas menores quedaría descartado que fuera algún tipo de aluminato.

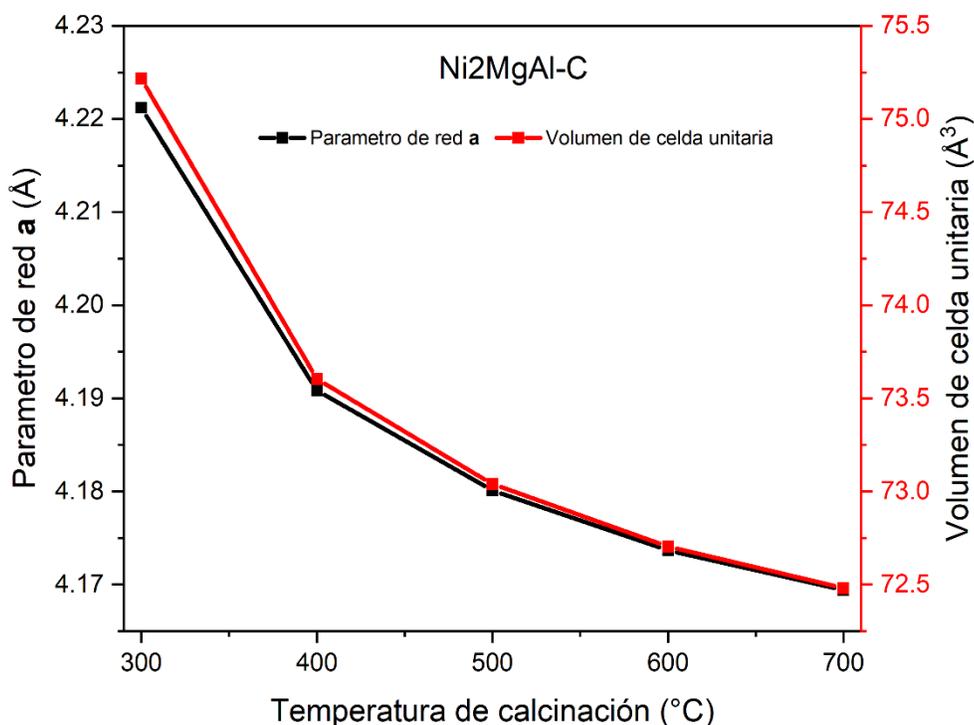
Gráfica 10. Difractogramas de las Ni<sub>2</sub>MgAl-C.

Por otra parte, se ha reportado en la literatura que el plano (111) se puede deber a la presencia de alúmina que se encuentra interactuando con el óxido de níquel ( $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ ) o alúmina interactuando con el óxido de níquel y el óxido de magnesio ( $\text{NiO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ ) (Ding C. y colaboradores, 2015) (Abdelsadek Z. y colaboradores, 2021) (Abdelsadek Z. y colaboradores, 2022). Esta fuerte interacción hace que no se presenten las otras señales de la alúmina. Por último, la señal en  $24.20^\circ$  no pertenece al material y es generada por el equipo.

En la gráfica 11 se observan los tamaños de cristalito y cristalinidad de los óxidos mixtos ( $\text{Ni}_2\text{MgAl-C}$ ). El tamaño de cristalito de la hidrotalcita sin calcinar es de  $98\text{\AA}$  y el tamaño de cristalito de los óxidos aumenta con la temperatura de calcinación, y se encuentra entre  $30\text{\AA}$  hasta  $41\text{\AA}$ . Por otra parte, la cristalinidad aumenta con la temperatura de calcinación, y se encuentra entre 86% a 94%. La hidrotalcita y los óxidos mixtos obtenidos, tienen un alto grado de cristalinidad. Por todo lo anterior se afirma que calcinar a mayores temperaturas genera óxidos con mayor tamaño de cristal y mayor cristalinidad.



Gráfica 11. Tamaño de cristalito y cristalinidad de las  $\text{Ni}_2\text{MgAl-C}$ .

Gráfica 12. Parámetros de red de los Ni<sub>2</sub>MgAl-C.

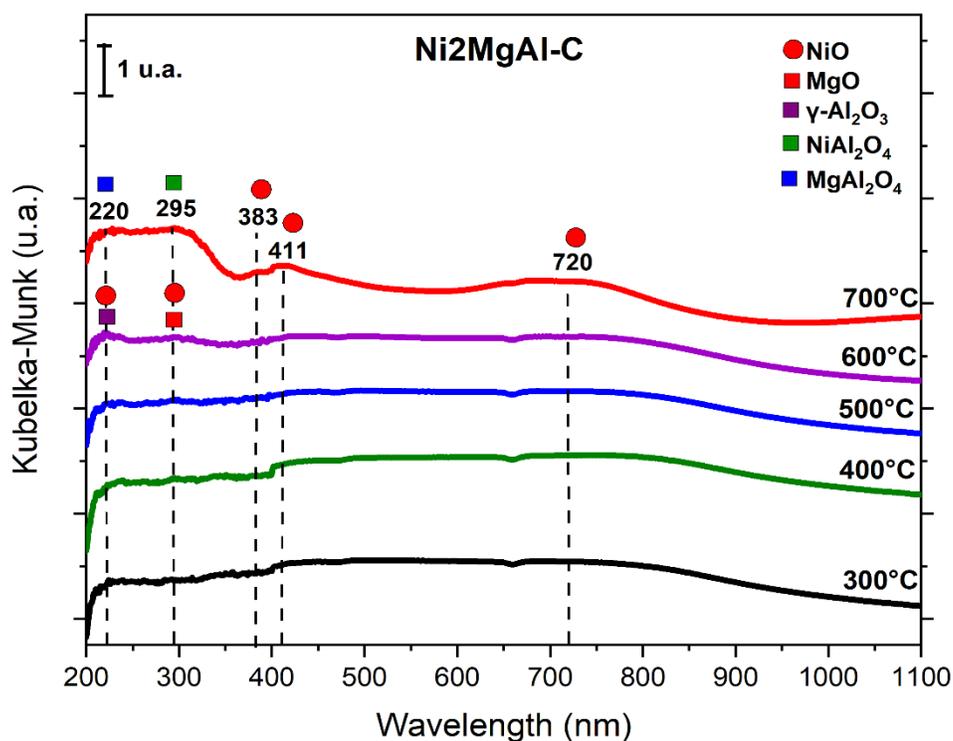
En la figura 12 se observa el parámetro “a” y volumen de celda unitario de los Ni<sub>2</sub>MgAl-C. En la literatura se menciona que el parámetro de red “a” y el volumen de celda unitario se encuentran 4.16Å a 4.19Å para NiO-MgO y 72Å<sup>3</sup> a 74Å<sup>3</sup> para NiO, respectivamente (G. Martínez-Lozano y T. Kryshtab, 2013) (Viky-C y colaboradores, 2018) (E. Meza F. y M. do Carmo R., 2011). Los parámetros de red coinciden con lo reportado en la literatura, por lo que se puede afirmar que entre los óxidos mixtos obtenidos a partir de HT-Ni<sub>2</sub>MgAl se encuentra NiO-MgO. Además, se observa un pequeño descenso en los parámetros de red con el aumento de temperatura de calcinación esto se debe a que se sigue la ley de Vegard.

Tabla 10. Tamaño de cristalito para HT-Ni<sub>2</sub>MgAl y Ni<sub>2</sub>MgAl-C.

Temperatura calcinación (°C)	Sin calcinar	300	400	500	600	700
Tamaño de cristalito D (Å)	98.42	30.66	30.67	35.45	40.79	41.18
Cristalinidad X <sub>c</sub> (%)	86.07	90.75	90.02	90.92	93.24	94.85
Parámetro de red a (Å)	-----	4.22	4.19	4.18	4.17	4.16
Volumen de celda unitaria (Å <sup>3</sup> )	-----	75.21	73.60	73.03	72.70	72.48

5.7. ANÁLISIS UV-VISIBLE-DRS DE LOS Ni<sub>2</sub>MgAl-C.

En la gráfica 13 se muestran los espectros de UV-visible de las Ni<sub>2</sub>MgAl-C, en los que se observan cinco bandas de absorción intensas. En la literatura se menciona que las bandas de absorción en 220nm, 295nm, 379nm, 429nm y 715nm se deben a la presencia de NiO (Qi Y. y colaboradores, 2008) (Sreenavya A. y colaboradores, 2021). Estas señales se deben a las transiciones del Ni<sup>2+</sup> en sitios octaédricos de oxígeno desde el estado fundamental  $^3A_{2g}(F)$  a los estados  $^1T_{2g}(G)$ ,  $^1E_g(G)$ ,  $^1T_{1g}(G)$ ,  $^1T_{2g}(D)$  y  $^3T_{1g}(F)$  (Qi Y. y colaboradores, 2008) (Yang L. & Xia K., 1994). Sin embargo, la banda de absorción en 220nm también se puede deber a la presencia de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Prashanth P. A. y colaboradores, 2015) (Han M. y colaboradores, 2018). La banda de absorción en 295nm también se puede atribuir a la presencia de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o MgO (Pathak N. y colaboradores, 2016) (Han M. y colaboradores, 2018).

Gráfica 13. Espectros UV-visible-DRS de los Ni<sub>2</sub>MgAl-C

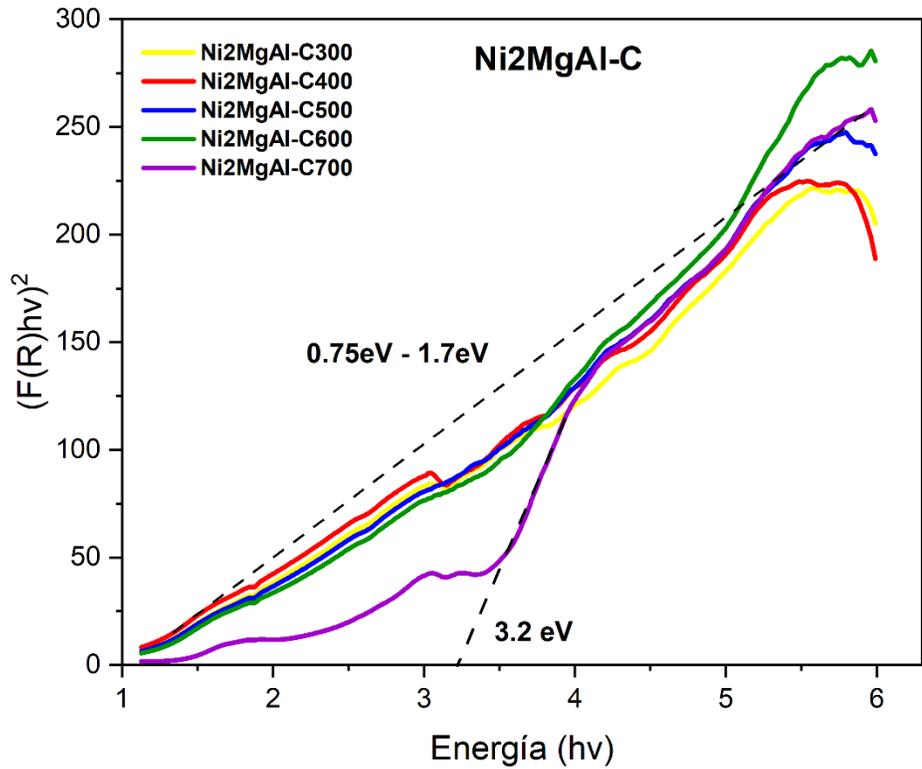
En los espectros UV-visible de los Ni<sub>2</sub>MgAl-C se observa la presencia de diferentes óxidos, principalmente NiO y MgO. Los espectros aparentan la presencia de espinelas o aluminatos, sin embargo, sabemos que a bajas temperaturas estos compuestos no se forman. Las HT-Ni<sub>2</sub>MgAl calcinada a temperaturas igual o superiores a 700°C podrían formar espinelas NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, y esto se observa claramente en las bandas de absorción 220nm y 296nm que se vuelven más intensa a esta temperatura. Por otra parte, a temperaturas igual o inferiores a 600°C, la banda de absorción de baja intensidad en 220nm se atribuye a la presencia de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por lo que se podría intuir que los óxidos (NiO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se encuentren interactuando como periclasa. Esta interacción hace que estos óxidos (NiO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) obtenidos a temperaturas igual o inferiores a 600°C presenten bandas de absorción similares a las espinelas NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Esto se observa claramente en el rango de 200nm a 400nm en donde se presentan pequeñas señales características de espinelas NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

En la tabla 11 se muestran las transiciones electrónicas asignadas al óxido de níquel presente en Ni<sub>2</sub>MgAl-C.

Por otra parte, en la figura 14 se muestran los diagramas de Tauc de los Ni<sub>2</sub>MgAl-C. Las hidrotalcitas calcinadas en el rango de temperatura de 300 a 600°C presentan una tendencia recta con pequeñas curvaturas característica de óxidos mixtos y de espinelas. En la literatura se ha mencionado que esta tendencia se puede presentar en compuestos nanoestructurados de MnNiO y CoNiO (Indulal C. y colaboradores, 2017), en NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Tangcharoen T. y colaboradores, 2019) y óxidos mixtos obtenidos de HT-CoMgAl (Auwalu A. y colaboradores, 2019).

Tabla 11. Transiciones electrónicas de NiO.

Banda de absorción/ Compuesto	220nm	295nm	338nm	411nm	720nm
NiO	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1T_{2g}(G)$	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(G)$	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1T_{1g}(G)$	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1T_{2g}(D)$	${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$



Gráfica 14. Grafica Tauc de los Ni2MgAl-C.

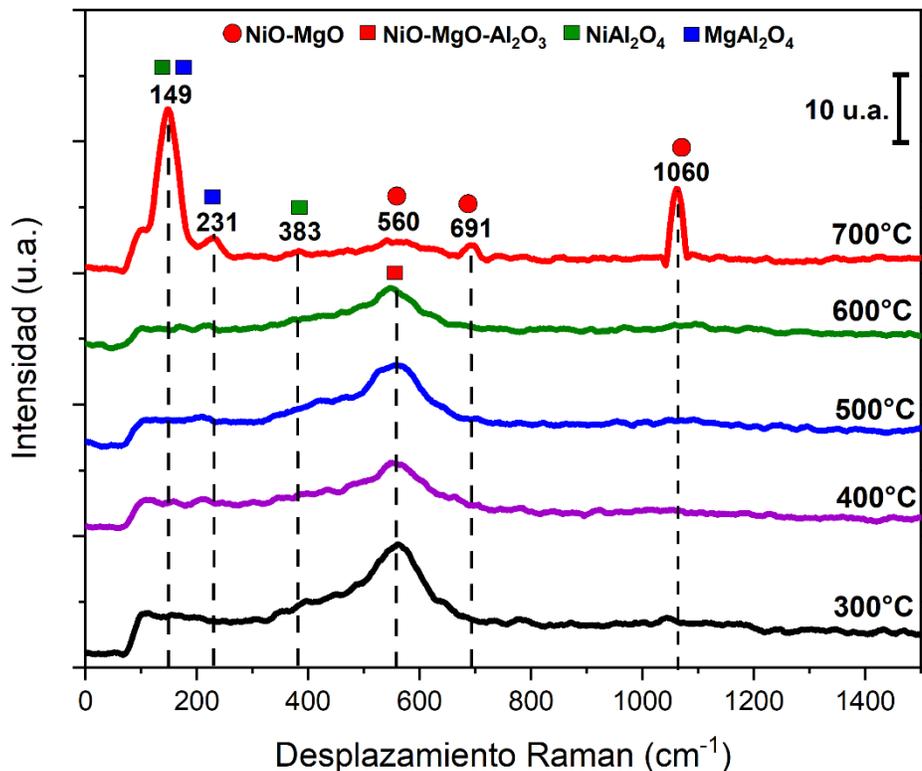
Por lo reportado en la literatura se intuye que las gráficas de Tauc de las HT-Ni2MgAl calcinadas de 300°C a 600°C son óxidos mixtos y estos podrían ser NiO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interactuando entre sí. Y gráfica Tauc de HT-Ni2MgAl calcinada a 700°C, es característica de la NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y su valor de banda de banda gap lo reafirma, el cual es de 3.2 eV. Los valores de banda gap para los Ni2MgAl-C se presentan en la gráfica 14 y la tabla 12, los cálculos se muestran el anexo 12.

Tabla 12. Valores de la Banda Gap de los Ni2MgAl-C.

Temperatura de calcinación (°C)	300	400	500	600	700
Banda Gap (eV)	0.75	1.2	1.4	1.7	3.2

### 5.8. ANÁLISIS RAMAN DE LOS Ni<sub>2</sub>MgAl-C.

En la gráfica 15 se muestran los espectros Raman Ni<sub>2</sub>MgAl-C (óxidos obtenidos por la calcinación de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl a temperaturas de 300°C a 700°C). En la literatura menciona que las señales para el NiO se presentan alrededor de 200cm<sup>-1</sup>, 500cm<sup>-1</sup>, 700cm<sup>-1</sup> y 1050cm<sup>-1</sup> (Chan S., 1987) (Mahendiran C. y colaboradores, 2011). Y que la señal en 500cm<sup>-1</sup> se desplaza a valores mayores cuando se presenta una mezcla de óxidos como NiO-MgO o NiO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mahendiran C. y colaboradores, 2011) (Zhang H. y colaboradores, 2013). Por otra parte, las señales para el MgO se encuentran alrededor de 200cm<sup>-1</sup>, 480cm<sup>-1</sup>, 700cm<sup>-1</sup>, 850cm<sup>-1</sup> y 1050cm<sup>-1</sup>. Las señales de para la NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se encuentran alrededor de 190cm<sup>-1</sup>, 375cm<sup>-1</sup> y 600cm<sup>-1</sup> (Chan S., 1987) (Zhang S. y colaboradores, 2021). Las señales de para la MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se encuentran alrededor de 200cm<sup>-1</sup>, 251cm<sup>-1</sup>, 303cm<sup>-1</sup>, 405cm<sup>-1</sup>, 667cm<sup>-1</sup>, 721cm<sup>-1</sup> y 764cm<sup>-1</sup> (L. Basyrova, 2019).



Gráfica 15. Espectros Raman del Ni<sub>2</sub>MgAl-C.

En la gráfica 15 se muestra que la señal en  $560\text{ cm}^{-1}$  para los espectros de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl calcinada a temperaturas de  $300^{\circ}\text{C}$  a  $600^{\circ}\text{C}$ , se atribuye a la presencia de una mezcla de NiO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las señales  $560\text{ cm}^{-1}$ ,  $691\text{ cm}^{-1}$  y  $1060\text{ cm}^{-1}$  para la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl calcinada a temperaturas  $700^{\circ}\text{C}$  se atribuye a la presencia de NiO-MgO. Y las señales en  $231\text{ cm}^{-1}$  y  $383\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la presencia de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente. La señal en  $149\text{ cm}^{-1}$  presente en la hidrotalcita calcinada a  $700^{\circ}\text{C}$  se atribuye a la presencia de los aluminatos de níquel y magnesio, ya que a estas temperaturas se forman estos tipos de óxidos. Sin embargo, esta señal se presenta en valores por debajo de los esperados, esto puede deberse a una interacción de estas espinelas con otros óxidos o las altas concentraciones de níquel y aluminio.

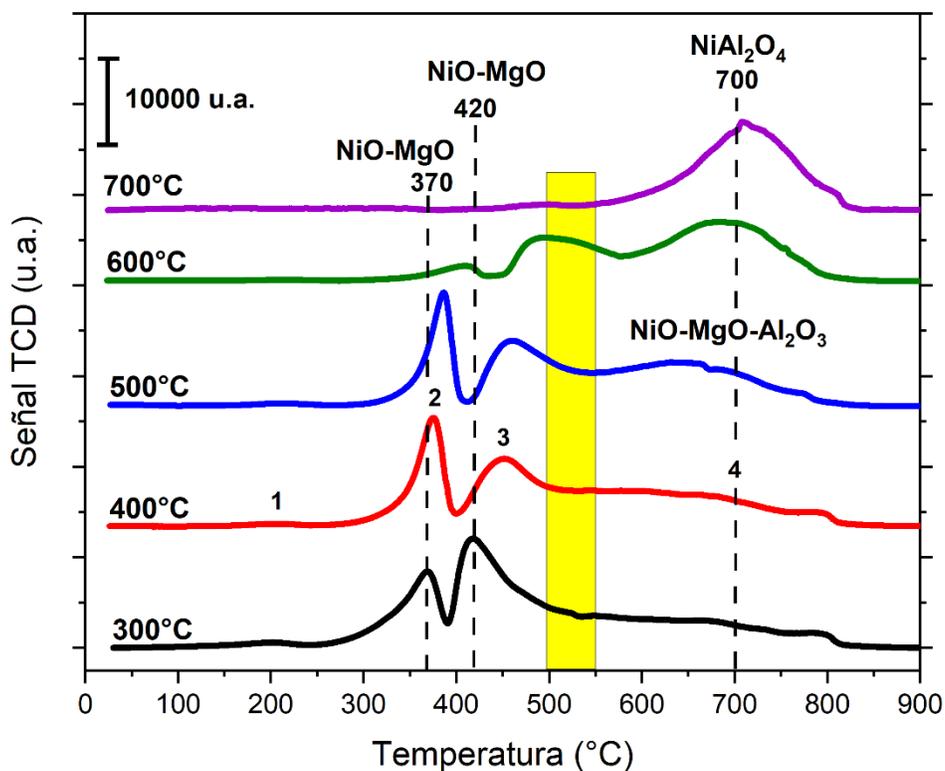
En la literatura se menciona que el espectro Raman del óxido de níquel tiene cinco bandas originadas a partir de vibraciones ópticas producidas por un fonón (1P) de los tipos ópticos transversal (TO) en  $440\text{ cm}^{-1}$  y óptico longitudinal (LO) en  $560\text{ cm}^{-1}$  y por dos fonones (2P) que son el resultado del acoplamiento de los modos TO + TO en  $730\text{ cm}^{-1}$ , TO+LO en  $930\text{ cm}^{-1}$  y LO + LO  $1080\text{ cm}^{-1}$  (Meza Fuentes E. y colaboradores, 2019). Por otra parte, el espectro Raman del MgO muestra una banda originada por un fonón TO en  $443\text{ cm}^{-1}$  y una banda en  $1088\text{ cm}^{-1}$  acompañada de una torcedura a  $1120\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a los modos de fonones de superficie en una brecha de fonones TO-LO (Yadav P. y colaboradores, 2023). En base a lo anterior se puede se asigna la vibración al NiO y MgO presente en Ni<sub>2</sub>MgAl-C, ver tabla 13.

Tabla 13. Vibraciones del NiO y MgO en Ni<sub>2</sub>MgAl-C.

Desplazamiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	560	691	1060
Vibraciones del NiO	LO	TO-TO	LO+LO
Vibraciones del MgO	TO	-----	TO-LO

### 5.9. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE LAS Ni<sub>2</sub>MgAl-C-R.

En la gráfica 16 se muestran los termogramas de Ni<sub>2</sub>MgAl-C-R obtenidos por la reducción de los óxidos previamente obtenidos por la calcinación de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl a temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C, 600°C y 700°C. Y en la tabla 14 se presentan las temperaturas de reducción reportadas en la literatura para los óxidos identificados anteriormente con las técnicas DRX, UV-visible y Raman. En base a lo mostrado en la gráfica 16 y tabla 14 se puede afirmar que los picos presentados en los perfiles de TPR corresponden a la presencia de NiO y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ya que en el rango de temperaturas de 0°C a 900°C solo se reducen estos óxidos. En los termogramas los dos picos que se encuentran en el rango de temperatura de 300°C a 500°C se deben a la reducción de NiO y el pico que se encuentra en el rango de temperatura de 600°C y 800°C se debe a la presencia de aluminato de níquel o espinela de níquel.



Gráfica 16. Termogramas de los Ni<sub>2</sub>MgAl-C-R.

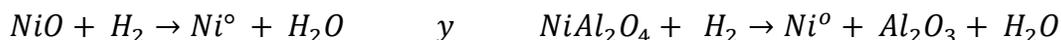
En la gráfica 16 se observan las tres especies de Ni susceptibles de reducción. De acuerdo a su máximo, el Tr~370°C se asigna al NiO con baja interacción con otros óxidos (NiO-MgO), el Tr~420°C se asigna al NiO con interacción fuerte con otros óxidos (NiO-MgO) y el Tr~700°C se asigna a la espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, solo para hidrotalcita calcinada a 700°C. Los perfiles de TPR presentados en la gráfica 16 muestran que el NiO se comporta como NiO bulk soportado en MgO o materiales impregnados de níquel, esto se debe a la interacción del NiO con su entorno, resultado de una solución fase sólida térmicamente estable de NiO-MgO y/o NiO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Parmaliana A. y colaboradores, 1990) (Zhang H. y colaboradores, 2013) (Wierzbicki D. y colaboradores, 2017). Por otra parte, en los perfiles de TPR se observa desfases de los picos hacia temperaturas más altas, esto se debe a que a temperaturas de calcinación más altas aumenta la interacción entre los óxidos presentes, esto probablemente se debe a la formación de la fase periclasa (Touahra F. y colaboradores, 2015). Las interacciones más fuertes conducen a formas de NiO más difíciles de reducir (Parmaliana A. y colaboradores, 1990).

Por otra parte, en la gráfica 16 se muestra una franja amarilla que corresponde al rango de temperatura de 490 a 550°C, y donde se intuye que se habrá reducido la mayor cantidad de NiO y por lo tanto se podrían obtener mayor actividad catalítica.

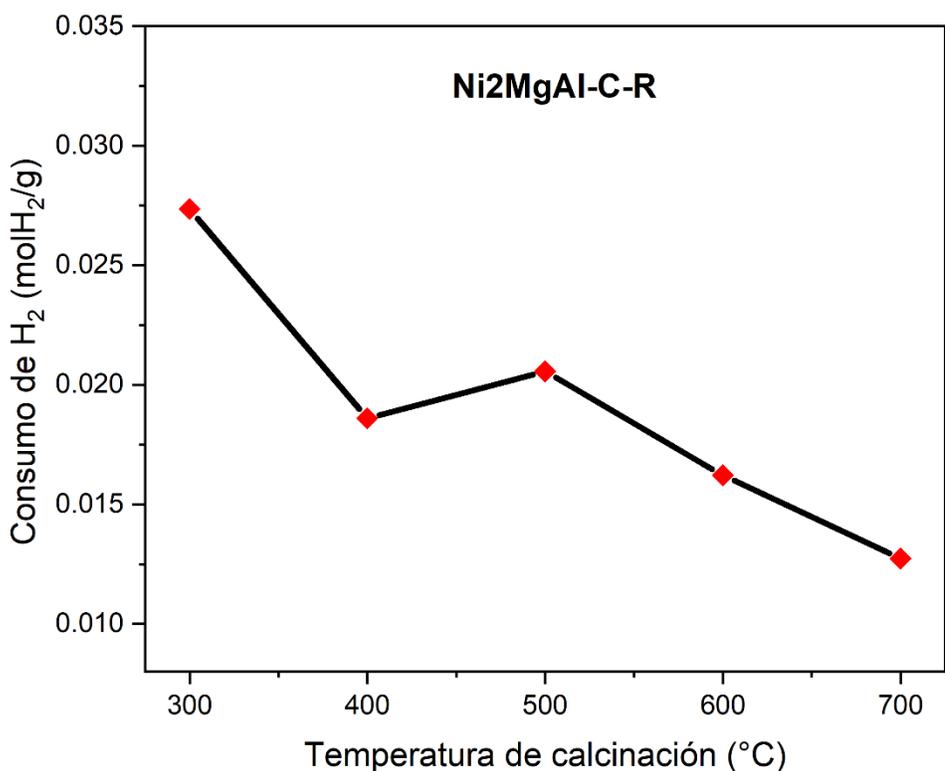
Tabla 14. Temperaturas de reducción de óxidos reportado en la literatura.

Especie	Temperaturas de reducción reportado en la literatura.
NiO	$T_{inicial} = 318^{\circ}\text{C}$ , $T_{máxima} = 418^{\circ}\text{C}$ , $T_{final} = 520^{\circ}\text{C}$ con H <sub>2</sub> a una velocidad 6°C/min (Fedorov A. V. y colaboradores, 2020).
MgO	No se reduce a temperaturas menores de 1000°C con H <sub>2</sub> /Ar a una velocidad de 10°C/min (Kumar M. y colaboradores, 2004).
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	No se reduce a temperaturas menores de 800°C con H <sub>2</sub> /Ar a una velocidad de 5°C/min (Sun G. y colaboradores, 2021).
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Se reduce a temperaturas entre 700°C a 850°C con H <sub>2</sub> (S. Iglesias V. y colaboradores, 2022).
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	No se reduce a temperaturas menores de 1200°C con H <sub>2</sub> Y. Jeong Y. y colaboradores, 2022).

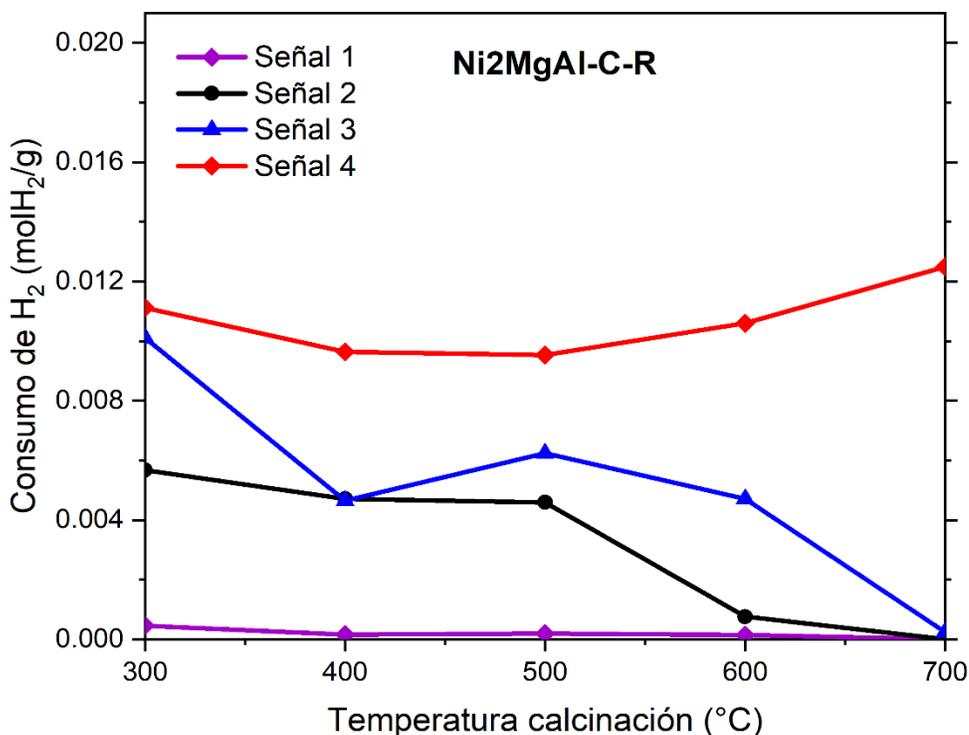
Por otra parte, durante el proceso de reducción NiO con hidrogeno se genera níquel metálico y agua (Montañez M. K. y colaboradores, 2014). Y durante el proceso de reducción de aluminato de níquel con hidrogeno se genera níquel metálico, alúmina y agua (Zhang S. y colaboradores, 2021). Por lo anterior se plantean las siguientes reacciones:



En la figura 17 se muestra consumo total de H<sub>2</sub> durante la técnica de TPR, en donde se observa una disminución en el consumo de total de H<sub>2</sub> cuando se calcina la hidrotalcita a mayores temperaturas, esto indica que gran parte del níquel esta como NiO y se puede reducir a temperaturas menores a 490°C a 550°C.



Gráfica 17. Consumo total H<sub>2</sub> de Ni<sub>2</sub>MgAl-C obtenidos del TPR.

Gráfica 18. Consumo H<sub>2</sub> por señal de Ni<sub>2</sub>MgAl-C-R.

En la gráfica 18 se observa el consumo de H<sub>2</sub> por señal. Las señales 1, 2, 3 y 4 corresponde a NiO para hidrotalcitas calcinadas a una temperatura menor o igual 600°C y solo la señal 4 corresponde a NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, cuando la hidrotalcita se calcino a una temperatura de 700°C. En señal 1 el consumo de H<sub>2</sub> es pequeño como se observa en la gráfica 18 y es difícil de observar en la gráfica 16, pero esta señal se puede observar claramente en el anexo 13, donde se muestran las devoconclusiones.

Tabla 15. Consumo de hidrogeno.

Temperatura de calcinación	Consumo de hidrogeno (molH <sub>2</sub> /g <sub>catalizador</sub> )				
	1 (Tr~200)	2 (Tr~370)	3 (Tr~420)	4 (Tr~700)	Total
300	4.55082E-4	0.00567	0.0101	0.01112	0.02735
400	1.5954E-4	0.00471	0.00465	0.00965	0.0186
500	1.93E-04	0.0046	0.00624	0.00953	0.02056
600	1.42E-04	7.60294E-4	0.00471	0.0106	0.01621
700	0	0	2.41171E-4	0.01249	0.01273

### 5.10. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM) DE Ni<sub>2</sub>MgAl-C-R.

En la figura 18 se muestran las micrografías e histogramas de los catalizadores Ni<sub>2</sub>MgAl-SC-R300, Ni<sub>2</sub>MgAl-C300-R490, Ni<sub>2</sub>MgAl-C400-R490 y Ni<sub>2</sub>MgAl-C600-R490, obtenidos a partir de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl sometida a diferentes tratamientos térmicos. En las micrografías se observa una disminución en el tamaño de las partículas de níquel metálico cuando se aumenta la temperatura de calcinación y esto se confirma con los histogramas. Estos presentan una distribución normal de los diámetros de las partículas los cuales son 19.40nm, 14.40nm, 14.97nm y 6.63nm para los catalizadores Ni<sub>2</sub>MgAl-SC-R300, Ni<sub>2</sub>MgAl-C300-R490, Ni<sub>2</sub>MgAl-C400-R490 y Ni<sub>2</sub>MgAl-C600-R490, respectivamente.

En las micrografías del catalizador Ni<sub>2</sub>MgAl-SC-R300, se observa una gran cantidad material en forma de fibras, que hace difícil la visualización de las partículas de níquel metálico. Además, las partículas parecen estar aglomeradas. Lo anterior se debe a que este catalizador no se calcino y se llevó una baja temperatura de reducción en comparación con los otros catalizadores.

Aunque no hay una diferencia amplia entre los diámetros promedios de los catalizadores, si se espera que el catalizador Ni<sub>2</sub>MgAl-C600-R490 presente mayor actividad catalítica en la reacción de desoxigenación, ya que ah menor diámetro promedio de la fase activa, se espera tener mayor dispersión del níquel.

Por otra parte, se puede calcular la dispersión de la fase metálica, esto siguiendo modelo propuesto por Bergeret G. y Gallezot P. (2008). Este modelo establece relaciones entre la dispersión del metal, el área superficial y el diámetro medio de la partícula haciendo suposiciones sobre la naturaleza de los planos cristalinos expuestos en la superficie del metal. Por lo tanto, suponiendo proporciones iguales de los tres planos de bajo índice (111), (100) y (110) en la superficie policristalina de un metal cúbico centrado en las caras (fcc), es fácil calcular, a partir de datos del cristal el número medio de átomos como se presenta en la tabla 16.

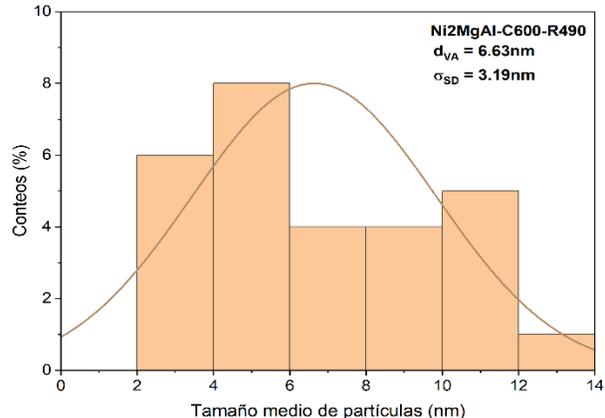
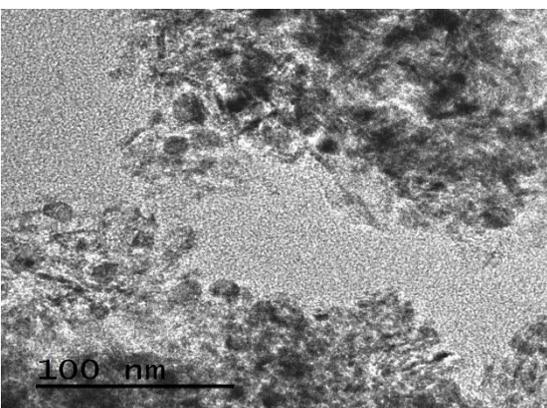
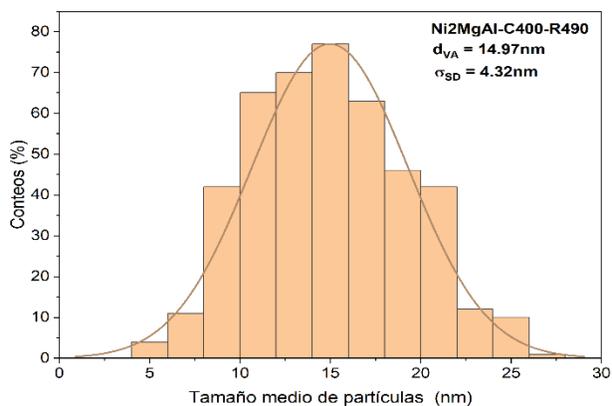
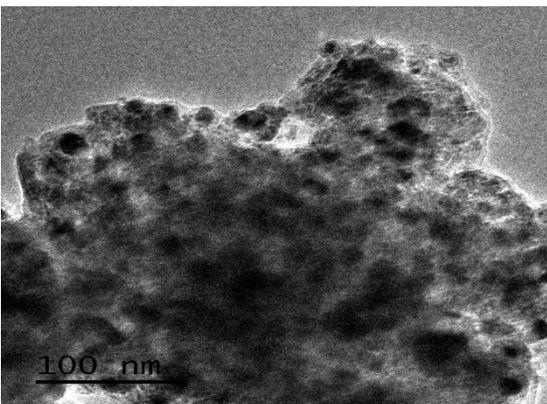
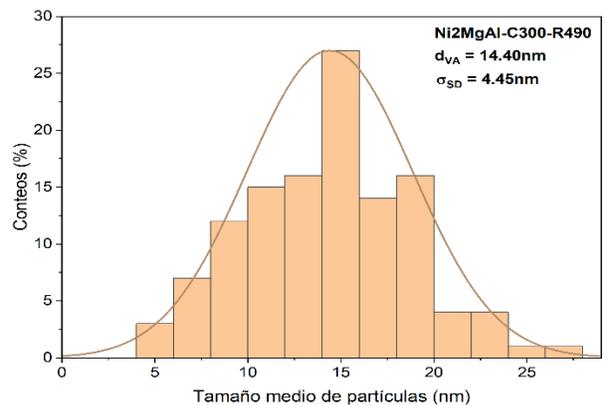
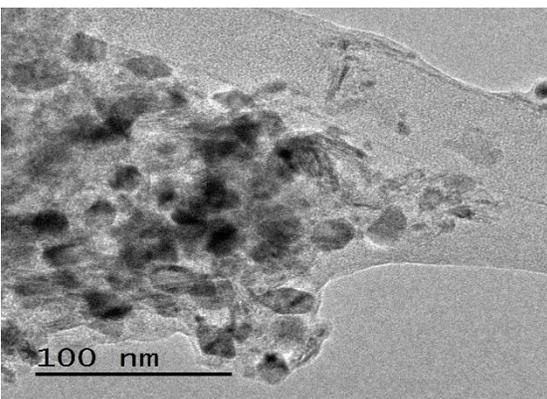
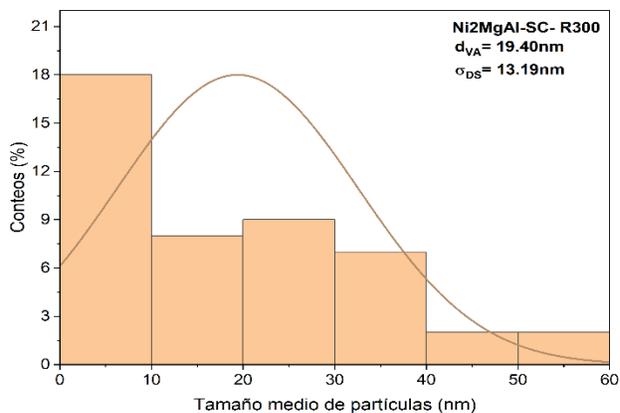
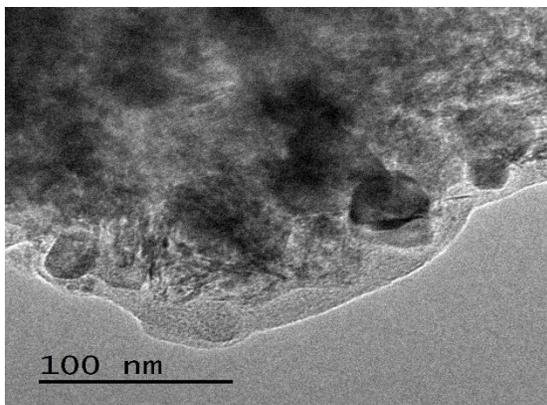


Figura 18. Micrografías e histogramas de los catalizadores Ni<sub>2</sub>MgAl-C-R

Tabla 16. Número de átomos por unidad de área en los tres planos de bajo índice del níquel (estructura cubica centrada en las caras (fcc) con constante de celda unitaria  $a = 3.52\text{Å} = 3.52 \times 10^{-10}\text{m}$ ) y número medio átomos (ns) para proporciones iguales de planos en la superficie de las partículas.

Plano	Superficie de la celda	Área	Átomos por celda	$\frac{\text{Átomos por celda}}{\text{Área}} = \text{Átomos por } 10^{19}\text{m}^2$
(111)	Triangular	$(a^2\sqrt{3})/2$	2	1.8638
(100)	Cuadrada	$a^2$	2	1.6141
(110)	Rectangular	$a^2\sqrt{2}$	2	1.1413
Promedio = ns =				$1.5397 = 1.54 \times 10^{19}\text{m}^2$

El área superficial  $a_m$  ocupada por un átomo m sobre una superficie policristalina se calcula de la siguiente forma:

$$a_m = \frac{1}{ns} = \frac{1}{1.54 \times 10^{19}\text{m}^2} = 6.4935 \times 10^{-20}\text{m}^2 = 6.4935\text{Å}^2$$

El volumen  $v_m$  ocupado por un átomo m de un metal bulk viene dado por:

$$v_m = \frac{PM}{\rho N_A} = \frac{58.6934 \text{ g/mol}}{(8.9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3})(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})} = 1.0951 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 = 10.9511\text{Å}^3$$

$PM = \text{Peso molecular del níquel} = 58.6934 \text{ g/mol}$

$\rho = \text{Densidad del níquel} = 8.9 \text{ g/cm}^3$

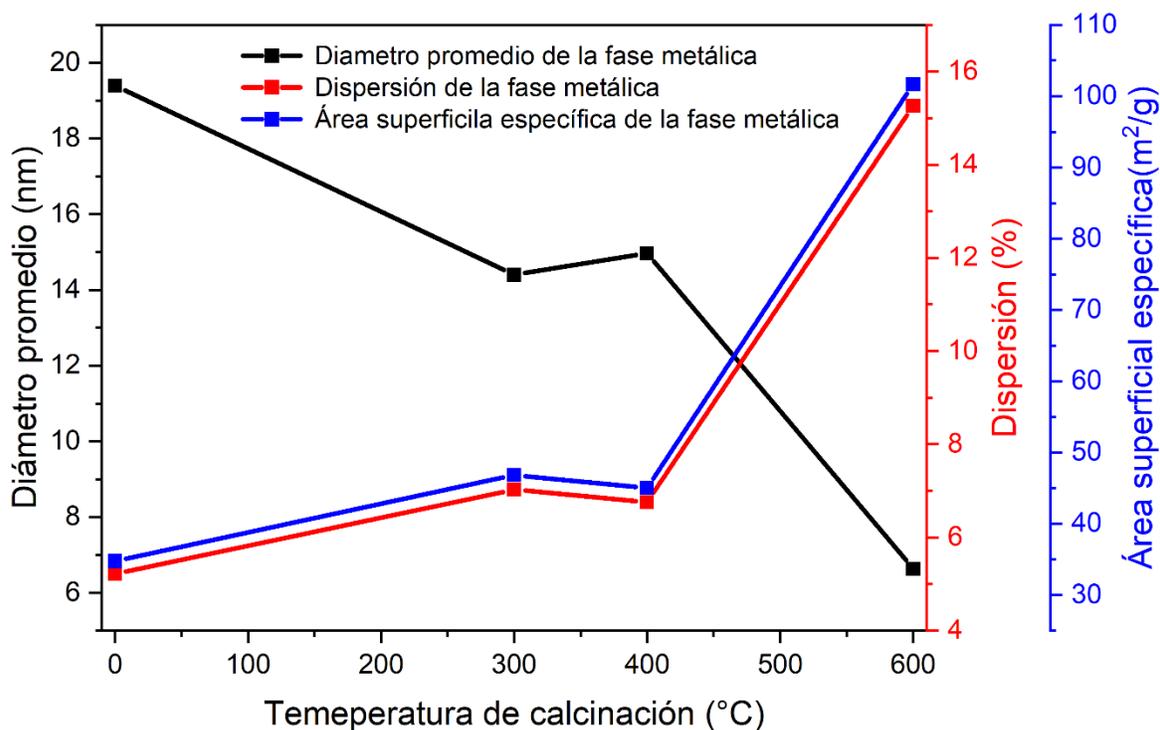
$N_A = \text{Número de avogadro} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}$

La relación entre la dispersión del metal (D) y tamaño medio de partícula ( $d_{VA}$ ) está dado por:

$$D = 6 \frac{(v_m/a_m)}{d_{VA}} = 6 \frac{(10.9511\text{Å}^3/6.4935\text{Å}^2)}{d_{VA}} = \frac{(10.1188\text{Å})}{d_{VA}}$$

La relación entre el área de superficie específica ( $S_{sp}$ ) y la dispersión (D) es:

$$S_{sp} = a_m \left( \frac{N_A}{PM} \right) D = (6.4935 \times 10^{-20} \text{m}^2) \left( \frac{6.022 \times 10^{23} \text{mol}}{58.6934 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) D = 666.2394D$$



Gráfica 19. Diámetro promedio, dispersión y área superficial de la fase metálica.

En base a lo presentado en la gráfica 19 y tabla 17 se puede afirmar que cuando mayor es la temperatura de calcinación del precursor HT-Ni<sub>2</sub>MgAl se obtiene menores diámetros promedio, mayor dispersión y mayor área específica de la fase metálica.

Tabla 17. Datos del catalizador.

Temperatura de calcinación (°C)	SC-R300	C300-R490	C400-R490	C600-R490
Diámetro promedio del Ni° (nm)	19.4	14.4	14.97	6.63
Dispersión Ni° (%)	5.21588	7.02694	6.75939	15.26214
Área superficial específica Ni° (m²/g)	34.75022	46.81627	45.03369	101.6824

### 5.11. ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Los catalizadores probados en la reacción de desoxigenación se muestran en la tabla 18. Las condiciones reacción son las siguientes: temperatura 320°C, presión 700 psia y a una concentración de aceite usado de canola del 3% (0.08 mol/L) en decano.

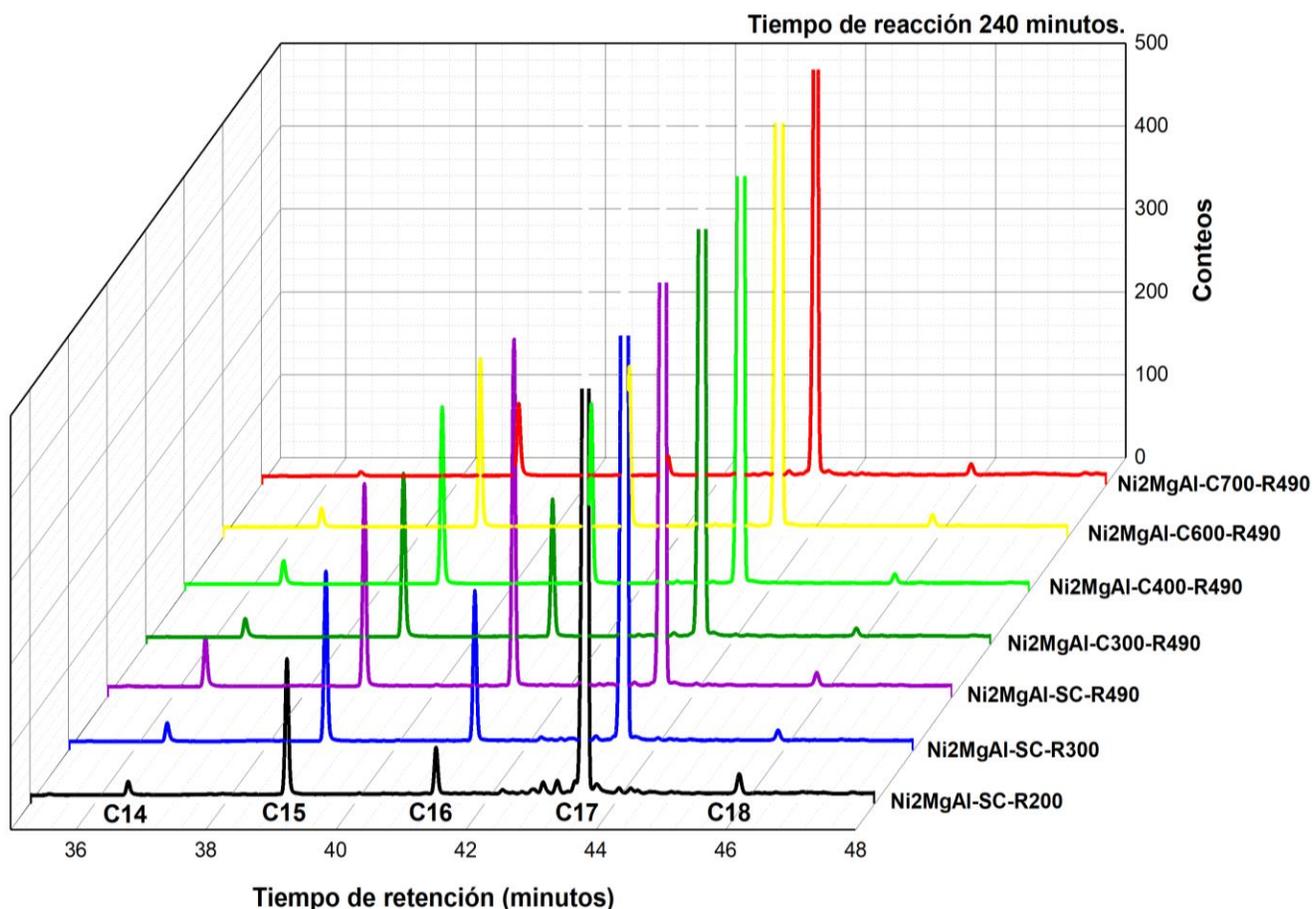
En la tabla 18, se muestra la masa (0.6 gramos) y los tratamientos térmicos realizados al precursor de catalizador la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl, la cantidad de catalizador obtenido (0.37 gramos) y su nombre respectivo. Y para HT-Ni<sub>2</sub>MgAl reducida a una temperatura de 200°C la cantidad de masa de catalizador obtenida fue alrededor de 0.5 gramos, una masa mayor en comparación con los otros catalizadores. Por lo anterior se puede afirmar que la calcinación, reducción o ambos procesos a una temperatura mayor o igual 300°C generan la misma masa de catalizador, si la masa de precursor inicial es constante. Todo lo anterior concuerda con lo presentado anteriormente en el TGA de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl, que nos menciona que a temperaturas mayores a 230°C se inicia la etapa principal de descomposición térmica del material. Así también concuerda con lo presentado en el anexo 3, que, a una temperatura de reducción directa de 200°C, la apariencia física del catalizador es igual al del precursor de catalizador, posiblemente porque no ocurrió una descomposición térmica del material.

Tabla 18. Catalizadores evaluados en la producción de diésel verde.

Precursor	Tratamiento térmico		Masa de catalizador (gr)	Nombre del catalizador Ni <sub>2</sub> MgAl-C-R
	HT-Ni <sub>2</sub> MgAl	Ni <sub>2</sub> MgAl-C		
Masa (gr)	Calcinación con aire (°C)	Reducción con H <sub>2</sub> (°C)		
0.6021	Sin calcinar	200	0.5108	Ni <sub>2</sub> MgAl-SC-R200
0.6019	Sin calcinar	300	0.3777	Ni <sub>2</sub> MgAl-SC-R300
0.6009	Sin calcinar	490	0.377	Ni <sub>2</sub> MgAl-SC -R490
0.6079	300	490	0.373	Ni <sub>2</sub> MgAl-C300-R490
0.6034	400	490	0.3716	Ni <sub>2</sub> MgAl-C400-R490
0.6000	600	490	0.3715	Ni <sub>2</sub> MgAl-C600-R490
0.6039	700	490	0.3713	Ni <sub>2</sub> MgAl-C700-R490

### 5.11.1. ESPECIES OBTENIDAS EN LA REACCIÓN DE DESOXIGENACIÓN.

En la gráfica 20 se muestran los cromatogramas con las especies formadas en las reacciones de desoxigenación con los diferentes catalizadores. La identificación muestra la presencia de hidrocarburos que van desde C5 hasta C18. Sin embargo, se descartan los hidrocarburos de C5 hasta C13, porque estos están presentes como impurezas en la alimentación o porque se producen del craqueo del disolvente (decano), ver anexo 5. Los alcanos de interés en este trabajo son el C18, C17, C16, C15 y C14, pero nos centramos principalmente en el C17, el cual se produce en mayor cantidad en comparación de los otros alcanos, ver gráfica 20.



Gráfica 20. Cromatogramas con las especies formadas en la reacción de desoxigenación.

### 5.11.2. CONVERSIÓN, SELECTIVIDAD Y RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN DE DESOXIGENACIÓN.

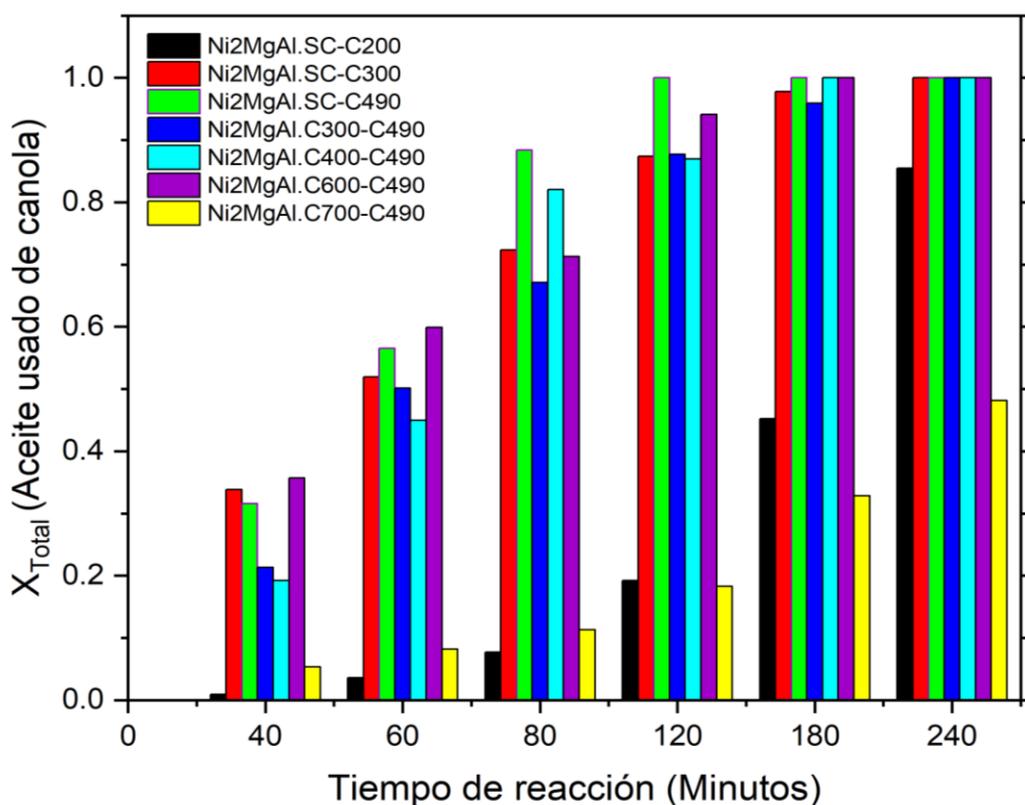
En la gráfica 21, se muestran las conversiones globales del aceite usado de canola en función del tiempo de reacción para los diferentes catalizadores. En esta se observa que en la mayoría de las reacciones la conversión máxima se logra en el rango de 120 minutos a 240 minutos de reacción.

De los catalizadores sin calcinar y llevados a reducción directa, el que alcanzo una conversión máxima de aceite usado en menor tiempo de reacción (120 minutos) fue el catalizador reducido a mayor temperatura (Ni<sub>2</sub>MgAl-SC-R490) lo que podría suponer que la temperatura de reducción disminuye el diámetro promedio, aumenta la cristalinidad y aumenta la dispersión de la fase metálica al igual que la calcinación. Por otra parte, aunque el catalizador Ni<sub>2</sub>MgAl-SC-R300 alcanza la conversión máxima de aceite usado hasta los 240 minutos de reacción, el resultado es favorable ya que es equiparable con la conversión de los catalizadores calcinados. Por otra parte, el catalizador Ni<sub>2</sub>MgAl-SC-R200 no alcanza la conversión máxima de aceite usado a los 240 minutos de reacción, esta baja conversión se debe a que la temperatura de reducción a 200°C, no logra descomponer la estructura de la hidrotalcita y no es suficiente para reducir la brucita de níquel presente en su estructura, esto concuerda con lo presentado en el TGA, el cual nos dice que a temperatura mayores a 230°C se inicia la descomposición de la hidrotalcita. Lo anterior se reafirma con el aspecto físico de la hidrotalcita reducida a 200°C, su coloración verde claro es similar a la de hidrotalcita que no se sometió a ningún tratamiento térmico, ver anexo 3. En cambio, los catalizadores reducidos a temperaturas mayores de reducción cambiaron su coloración de verde claro a negro.

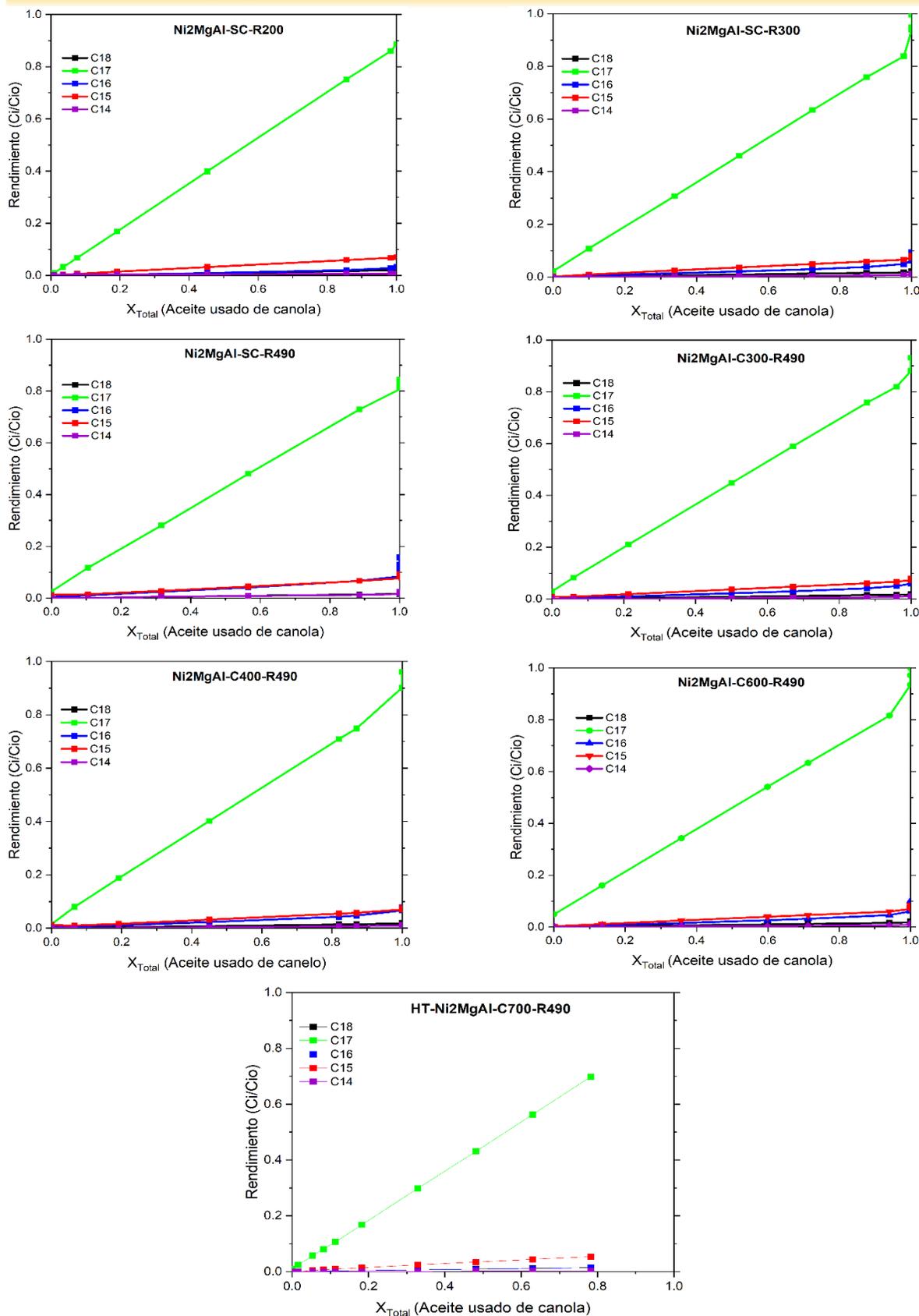
De los catalizadores calcinados y reducidos el que alcanzo una conversión máxima de aceite usado en menor tiempo de reacción (180 minutos) fue el catalizador Ni<sub>2</sub>MgAl-C600-R490, esto se debe a que a mayores temperaturas de calcinación disminuye el diámetro promedio, aumenta la cristalinidad y aumenta la dispersión

de la fase metálica, como se presenta en la Microscopía Electrónica de Transmisión. Lo anterior debería suponer que el catalizador Ni<sub>2</sub>MgAl-C700-R490 el cual fue calcinado a 700°C debería presentar una conversión máxima en menor tiempo reacción, lo cual no es así. Esto debido que ha esta temperatura calcinación tenemos en su mayoría especies de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y la temperatura de reducción a 490°C utilizada, no fue suficiente para reducir esta especie. En cambio, en lo otros catalizadores calcinados a temperaturas menores a 700°C la especie que predomina es NiO y la temperatura de 490°C utilizada si es suficientes para reducir estas especies. Por otra parte, el catalizador Ni<sub>2</sub>MgAl-C300-R490 y Ni<sub>2</sub>MgAl-C400-R490 alcanzan la conversión máxima de aceite usado hasta los 240 minutos reacción y 180 minutos reacción, respectivamente.

Por otra parte, en la gráfica 22 se muestran las gráficas de conversión global contra rendimiento para las diferentes reacciones, en el cual se muestra un comportamiento lineal.



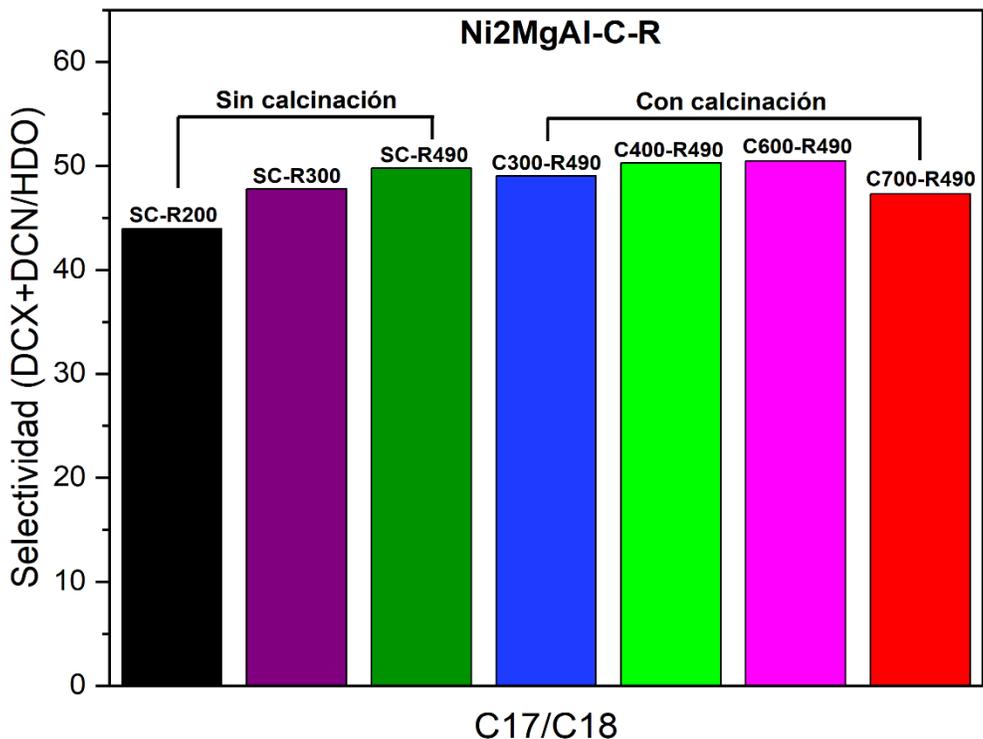
Gráfica 21. Conversión del global del aceite usado de canola.



Gráfica 22. Rendimiento en función de la conversión global.

En la gráfica 22 se puede observar que el rendimiento en función de la conversión global aumenta para todos los hidrocarburos. Y también se puede observar que el rendimiento en función de conversión global es mayor para el C17, el cual es el principal componente obtenido en la reacción de desoxigenación.

Por otra parte, en la gráfica 23, se muestra la selectividad global de la reacción de desoxigenación. La selectividad global se obtuvo dividiendo la concentración del producto de interés (C17) entre la concentración del producto no deseado (C18), esta fórmula se encuentra en el anexo 6. Por otra parte, podemos observar en la gráfica 23 que la selectividad global es ligeramente mayor cuando se utilizan los catalizadores Ni2MgAl-SC-R490, Ni2MgAl-C400-R490 y Ni2MgAl-C600-R490 por lo que podemos afirmar que en las reacciones en las que se utilizan estos catalizadores habrá mayor selectividad hacia el C17 y por ende se sigue la ruta de DCX y DCN. Así también se puede observar que los catalizadores a reducción directa tienden a aumentar la selectividad hacia el C17 en reacciones de desoxigenación cuando se reducen a mayores temperaturas.



Gráfica 23. Selectividad en la reacción de desoxigenación.

Aunque los valores de selectividad en las reacciones de desoxigenación son diferentes, no hay diferencia amplia entre estos valores, como se muestra en la tabla 19.

En base a la información anteriormente mencionada se propone el esquema de reacción del proceso de desoxigenación, ver figura 19. La materia prima son el ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico y ácido esteárico, los cuales representan alrededor del 96% del aceite usado de canola. Estos ácidos grasos se hidrogenan y forman ácido esteárico. Posteriormente el ácido esteárico se hidrogena y puede seguir las siguientes rutas de reacción DCX, DCN o HDO. En la HDO se genera C18 y se elimina H<sub>2</sub>O. Mientras que en rutas de DCX y DCN se genera C17 y eliminan CO<sub>2</sub> y CO, respectivamente. Es difícil distinguir entre DCX y DCN, cual se está llevando a cabo, ya que ambas generan el mismo hidrocarburo. Después de generarse el C17 por craqueo se obtienen el C16, C15 y C14.

En base a lo presentado en el esquema de reacción se plantea las siguientes ecuaciones cinéticas:

$$\frac{dC_1}{dt} = -K_1C_1 - K_2C_1 \quad (1)$$

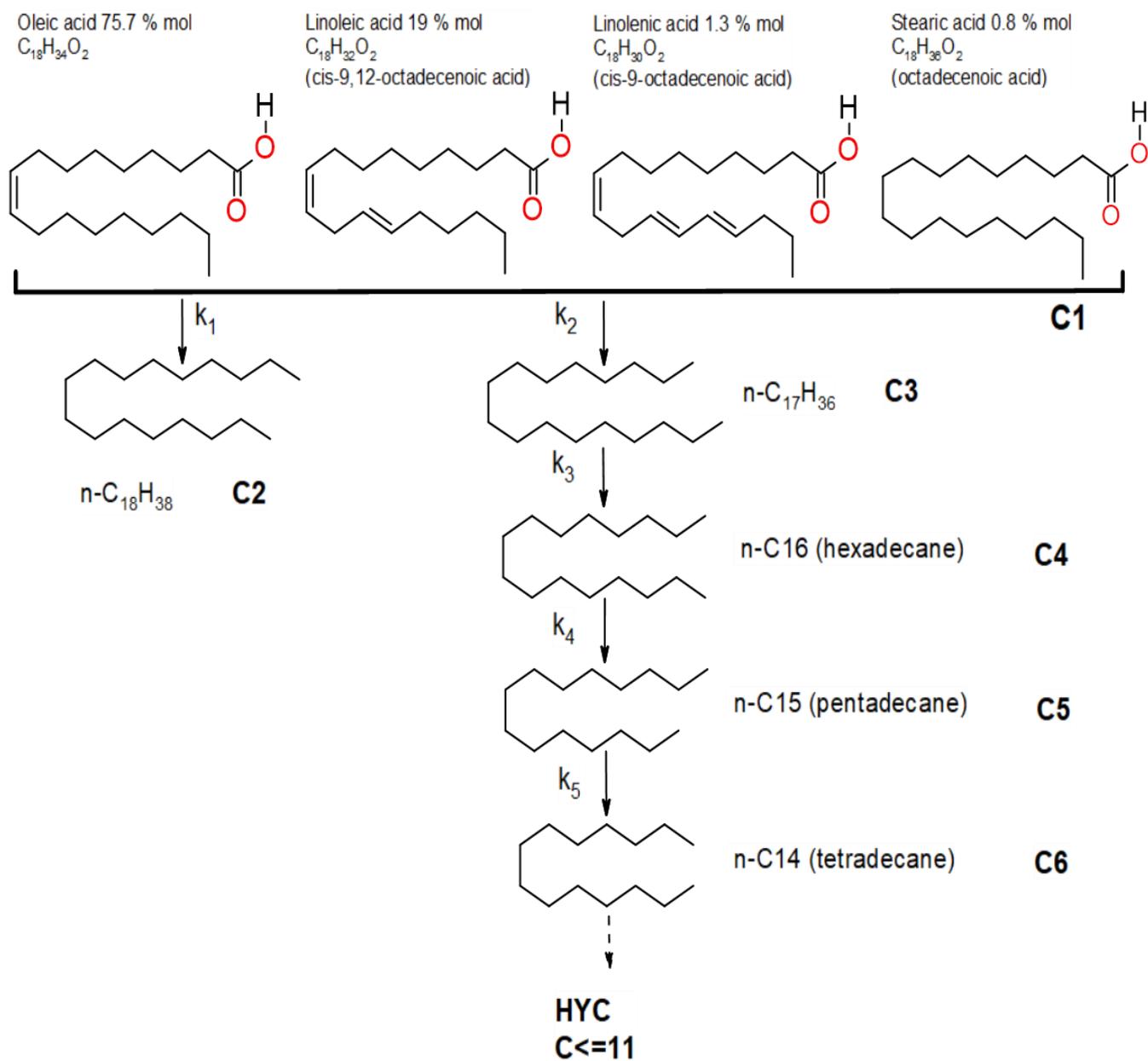
$$\frac{dC_2}{dt} = K_1C_1 \quad (2)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = K_2C_1 - K_3C_3 \quad (3)$$

$$\frac{dC_4}{dt} = K_3C_3 - K_4C_4 \quad (4)$$

$$\frac{dC_5}{dt} = K_4C_4 - K_5C_5 \quad (5)$$

$$\frac{dC_6}{dt} = K_5C_5 \quad (6)$$

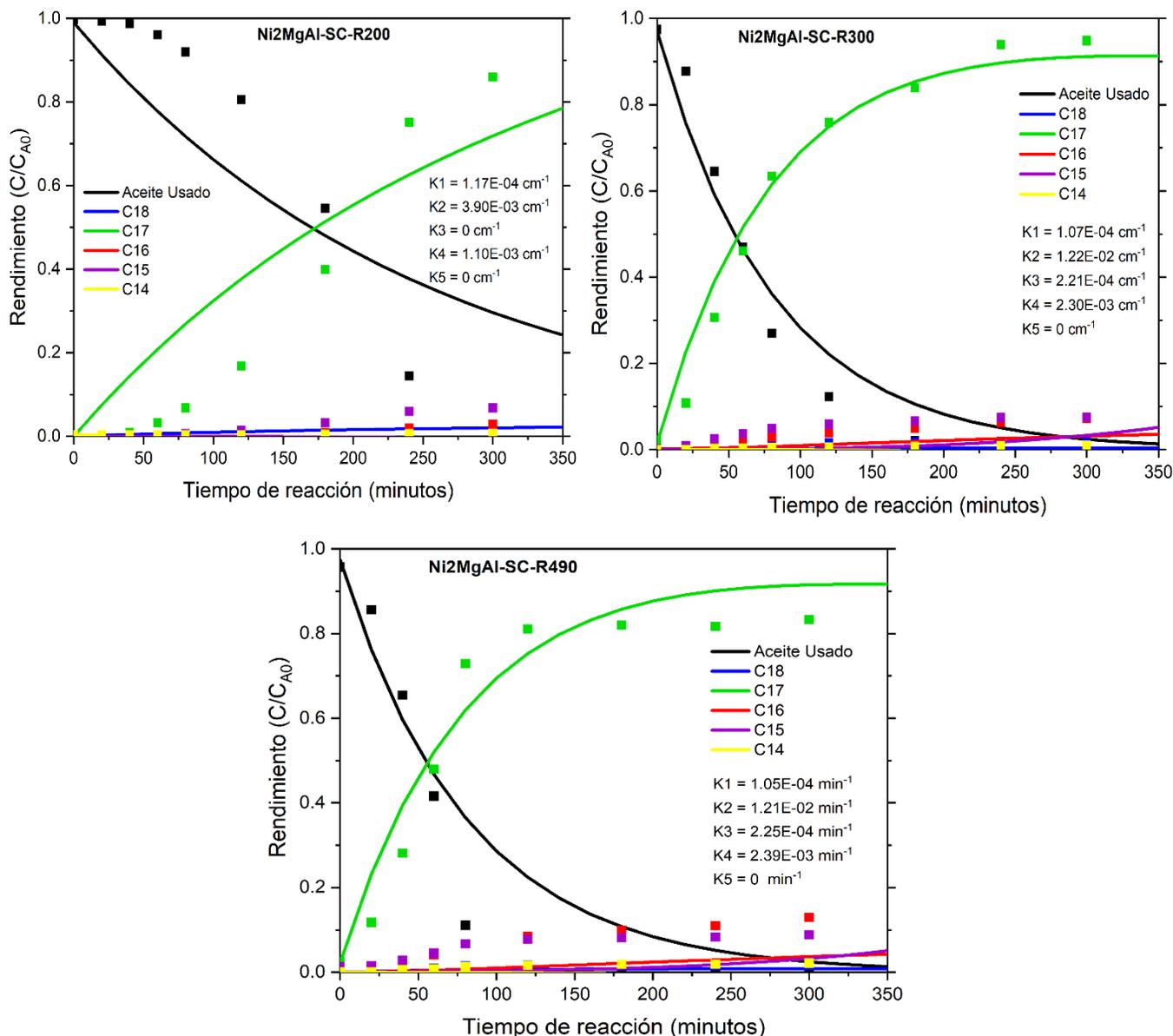


n-C10 (Decane) Solvent

C<sub>0</sub> = 5.13 mol/L

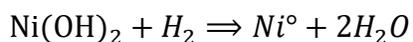
Figura 19. Esquema de la reacción de desoxigenación.

En base a las ecuaciones cinéticas planteadas anteriormente se realizó un ajuste cinético de los datos de rendimiento de las reacciones de desoxigenación. Para esto se utilizó el software Wolfram Mathematica. El rendimiento se definió como la concentración del producto de interés (hidrocarburo) entre concentración de reactivo clave (aceite usado de cocina), ver anexo 6. En la graficas 24 y 25 se muestran los datos rendimientos experimentales y ajustados.



Gráfica 24. Rendimiento de las reacciones de desoxigenación que utilizaron catalizadores sometidos a reducción directa.

En la gráfica 24 se muestra los rendimientos de las reacciones de desoxigenación, las cuales utilizaron catalizadores que fueron sometidos a reducción directa sin pasar por el proceso de calcinación. El hidrocarburo con mayor rendimiento fue el C17. La reacción que utilizó el catalizador Ni2MgAl-SC-R200 presentó el menor rendimiento de C17. Las reacciones que utilizaron los catalizadores Ni2MgAl-SC-R300 y Ni2MgAl-SC-R490 presentaron un alto rendimiento de C17. El bajo rendimiento y alto rendimiento de C17 en las reacciones de desoxigenación, está relacionado con el catalizador. El precursor de catalizador HT-Ni2MgAl está compuesta por brucitas de níquel Ni(OH)<sub>2</sub>, el cual se reduce en el rango de 300°C a 420°C, con pico máximo en 378°C (Sreenavya A. y colaboradores, 2018) (Neethu PP y colaboradores, 2022). La reacción que se presenta en el proceso de reducción de la brucita de níquel presente en la estructura de la hidrotalcita es la siguiente:



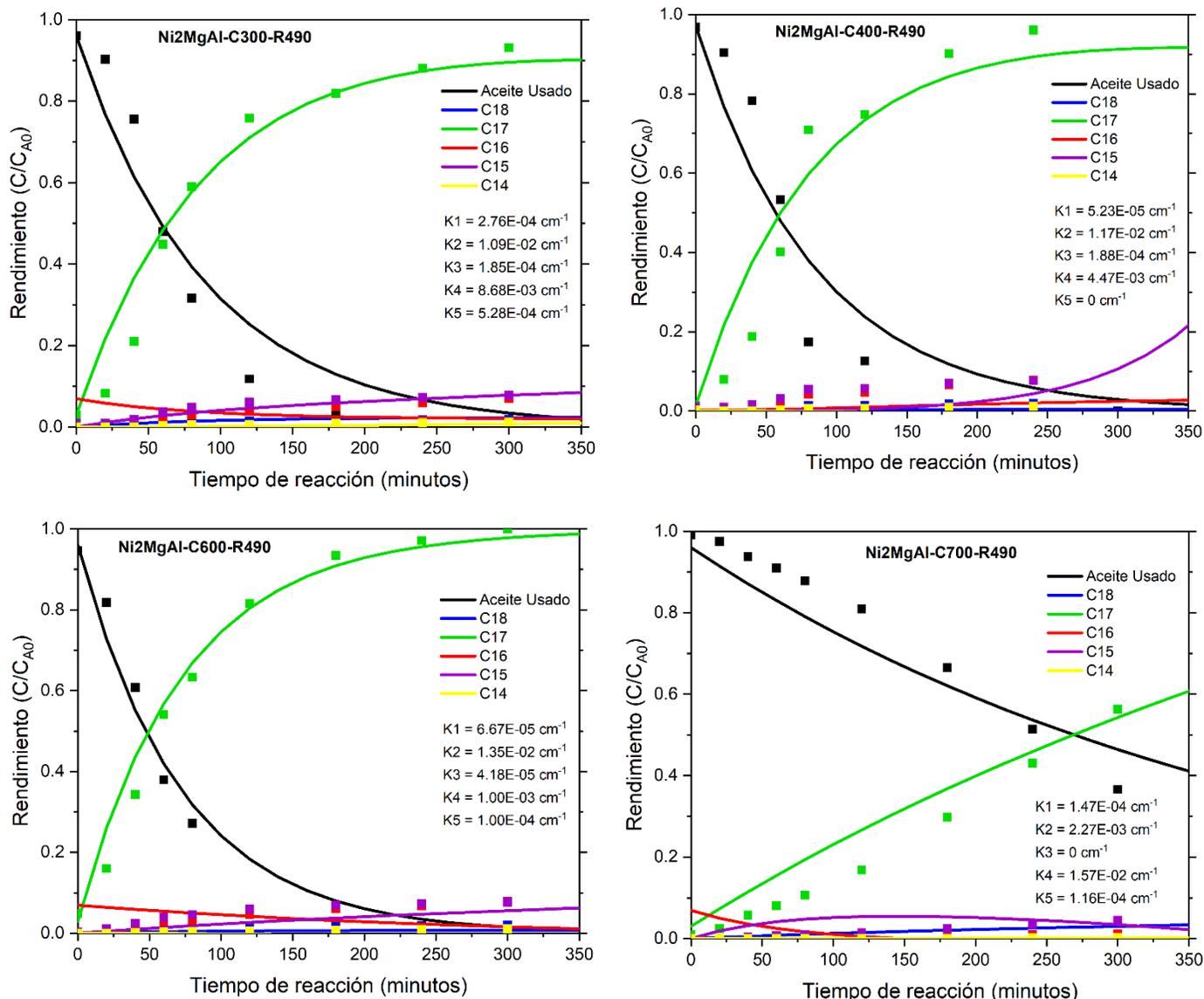
Por lo tanto el catalizador Ni2MgAl-SC-R200 que fue sometido a una temperatura de reducción de 200°C, no logró reducir la Ni(OH)<sub>2</sub>, y por ende se presentó un bajo rendimiento de C17 en la reacción de desoxigenación. Por otra parte, los catalizadores Ni2MgAl-SC-R300 y Ni2MgAl-SC-R490 sometidos a temperaturas de reducción de 300°C y 490°C, logran reducir la Ni(OH)<sub>2</sub> y por ende generan un alto rendimiento de C17 en la reacción de desoxigenación.

Por otra parte, el alto rendimiento de C17 en la reacción desoxigenación y el corto tiempo de conversión de aceite usado, cuando se utiliza el catalizador Ni2MgAl-SC-R490, podría intuir que a mayor temperatura de reducción hay menor tamaño de partícula, mayor cristalinidad y mayor dispersión.

El proceso de reducción directa de HT-Ni2MgAl, tiene la ventaja de que todo el níquel se encuentra presente en forma de brucita y no es necesario de un proceso de calcinación para poder reducir el níquel.

En la gráfica 25 se muestra los rendimientos de las reacciones de desoxigenación, las cuales utilizaron catalizadores que fueron sometidos a calcinación y reducción. El hidrocarburo con mayor rendimiento fue el C17.

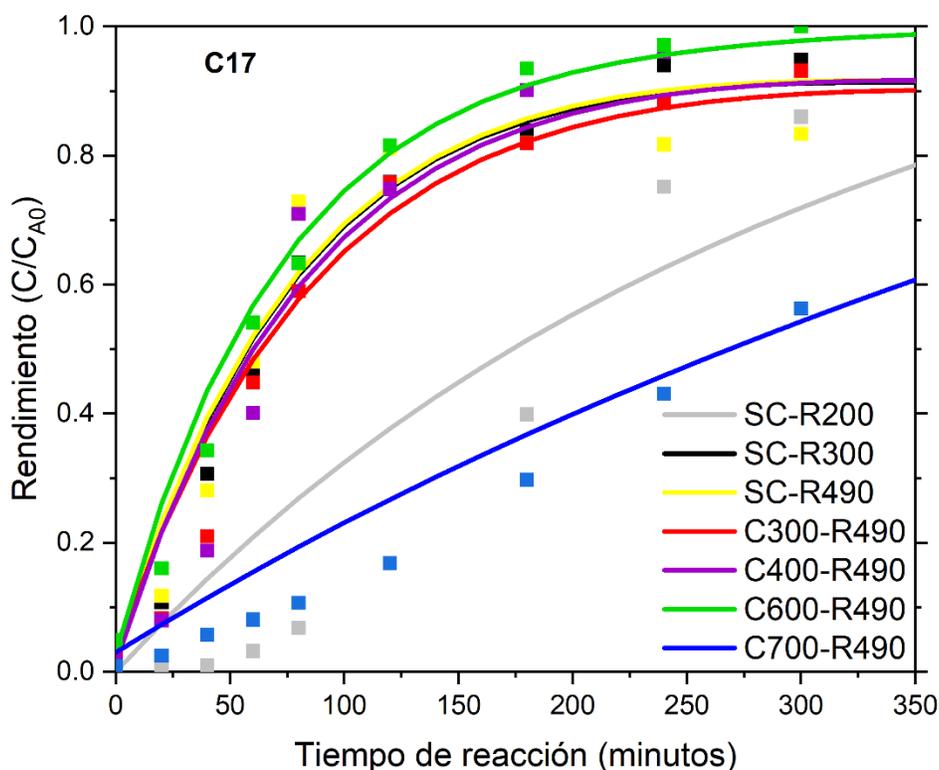
Las reacciones de desoxigenación en donde se utilizaron los catalizadores Ni2MgAl-C300-R490 y Ni2MgAl-C400-R490 presentan un rendimiento de C17 similar, esto concuerda con lo presentado en la técnica de microscopía electrónica de transmisión, en donde estos catalizadores presentaron un diámetro promedio y dispersión de la fase metálica (Ni<sup>0</sup>) similar.



Gráfica 25. Rendimiento de las reacciones de desoxigenación que utilizaron catalizadores sometidos a reducción y calcinación.

Por otra parte, la reacción de desoxigenación en donde se utilizó el catalizador Ni<sub>2</sub>MgAl-C600-R490 presento el mayor rendimiento de C17, esto debido a que tiene menor diámetro promedio y mayor dispersión de la fase metálica (Ni<sup>0</sup>). Por otra parte, la reacción de desoxigenación en donde se utilizó el catalizador Ni<sub>2</sub>MgAl-C700-R490 presento el menor rendimiento de C17, esto debido a que la temperatura de reducción de 490°C, a la que fue sometida el catalizador no logro reducir la especie aluminato de níquel generadas por la calcinación, esto concuerda con lo presentado en el TPR.

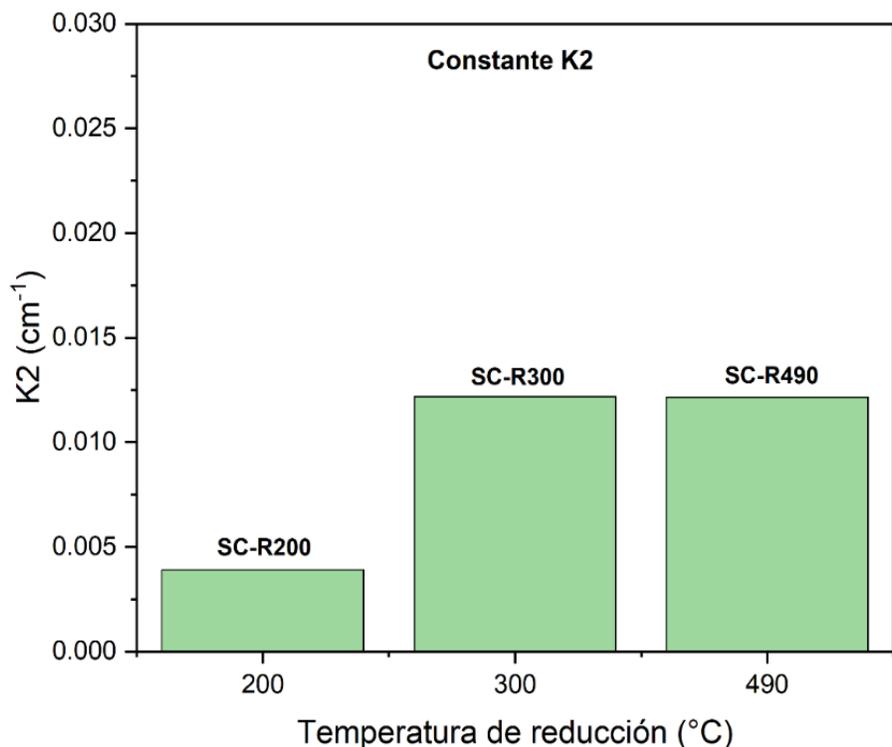
En la gráfica 26 se comparan los rendimientos de C17 para las reacciones de desoxigenación con diferente catalizador. Observamos que los valores de rendimiento para C17 son equiparables tanto cuando si se utilizan catalizadores calcinados como sin calcinar. Aunque si bien el catalizador calcinado a 600°C tiene un rendimiento C17 un poco mayor, debido al menor diámetro promedio de partícula y mayor dispersión metálica que tiene la fase activa (Ni<sup>0</sup>).



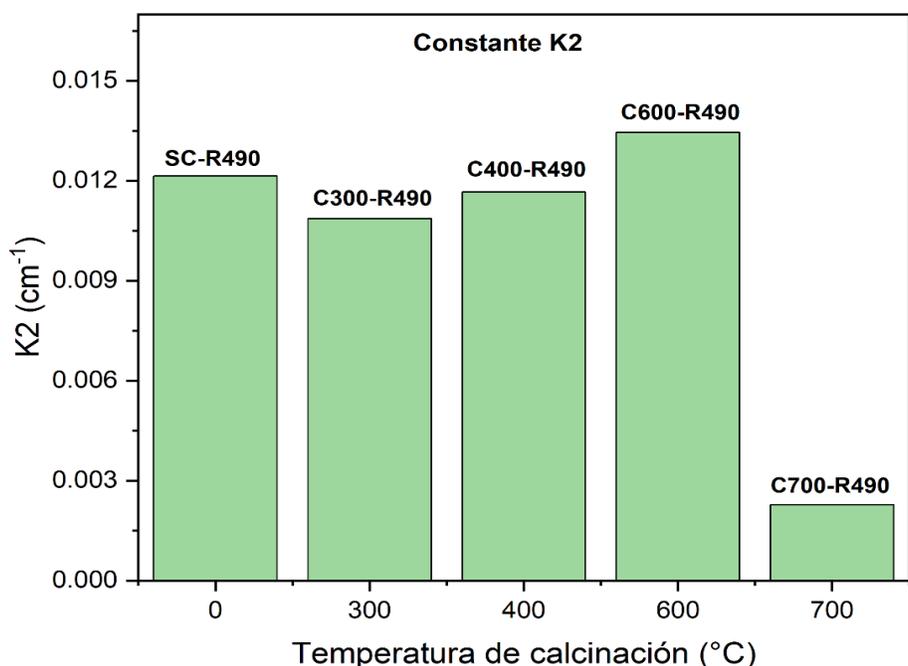
Gráfica 26. Comparación del rendimiento de C17.

En la gráfica 27 se muestra la comparación de la constante de velocidad  $K_2$  del C17, para las reacciones donde se utilizaron catalizadores sin calcinar y llevados a reducción directa. Las reacciones DCX y DCN se llevan a cabo más rápido cuando se utilizan catalizadores previamente sometidos a una temperatura de reducción de 300°C y 490°C. Las reacciones DCX y DCN se llevan a cabo más lento cuando se utilizan catalizadores previamente sometidos a una temperatura de reducción de 200°C.

En la gráfica 28 se muestra la comparación de la constante de velocidad  $K_2$  del C17, para las reacciones donde se utilizaron catalizadores calcinados y reducidos. Las reacciones DCX y DCN se llevan a cabo más rápido cuando se utilizan catalizadores previamente sometidos a una temperatura de calcinación de 600°C y a una temperatura de reducción de 490°C. Las reacciones DCX y DCN se llevan a cabo más lento cuando se utilizan catalizadores previamente sometidos a una temperatura de calcinación de 700°C y a una temperatura de reducción de 490°C



Gráfica 27. Comparación de las constantes de velocidad para el C17 en función de la temperatura de reducción.



Gráfica 28. Comparación de las constantes de velocidad para el C17 en función de la temperatura de calcinación.

En la tabla 19 se muestran los datos de actividad catalítica de las reacciones de desoxigenación, en la que se utilizaron diferentes catalizadores.

Tabla 19. Valores de conversión global, selectividad global y rendimiento tomados a los 240 minutos de reacción

Catalizadores	Conversión de Aceite usado (x)	Selectividad (C17/C18)	Rendimiento del C17	K2 (cm <sup>-1</sup> )
Ni2MgAl-SC-R200	0.85491	43.93628	0.75194	0.0039
Ni2MgAl-SC-R300	1	47.79994	0.93984	0.01217
Ni2MgAl-SC-R490	1	49.77343	0.81717	0.01214
Ni2MgAl-C300-R490	1	49.0234	0.88081	0.01087
Ni2MgAl-C400-R490	1	50.26798	0.96085	0.01166
Ni2MgAl-C600-R490	1	50.47289	0.97101	0.01345
Ni2MgAl-C700-R490	0.48115	47.31357	0.43101	0.00227

---

**CONCLUSIÓN.**

En este trabajo se concluye que la mayoría de los catalizadores de Ni obtenidos a partir de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl mostraron una alta actividad en la producción de diésel verde. Y todas las reacciones presentaron mayor selectividad hacia a rutas de reacción de DCX y DCN, y por lo tanto el principal componente obtenido fue el C17. En la mayoría de las reacciones de desoxigenación se logra la conversión máxima del aceite usado entre 2 y 3 horas de reacción, un rendimiento entre 0.8 y 1.

Los catalizadores Ni<sub>2</sub>MgAl-SC-R200, Ni<sub>2</sub>MgAl-SC-R300 y Ni<sub>2</sub>MgAl-SC-R490, sin calcinar y llevados a una reducción directa presentaron altos valores de actividad de lo esperado, que son equiparables con los catalizadores calcinados. Los altos valores de rendimiento y el bajo tiempo de reacción en el que se logra la conversión máxima de aceite usado, podrán intuir que la temperatura de reducción disminuye el diámetro promedio, aumenta la cristalinidad y aumenta la dispersión de la fase metálica (Ni<sup>0</sup>). El catalizador Ni<sub>2</sub>MgAl-SC-R200 no presentó una alta actividad catalítica debido a la baja temperatura de reducción a la que se sometió (200°C), la cual no es suficiente para reducir la especie de brucita de níquel y generar níquel metálico.

Los catalizadores Ni<sub>2</sub>MgAl-C300-R490, Ni<sub>2</sub>MgAl-C400-R490 y Ni<sub>2</sub>MgAl-C600-R490, los cuales fueron calcinados y reducidos muestran altos valores de actividad catalítica. Esto debido a que la temperatura de calcinación disminuye el diámetro promedio, aumenta la cristalinidad y dispersión de la fase metálica (Ni<sup>0</sup>), esto fue demostrado con los TEM. Cabe mencionar que la especie principal generada con la calcinación a temperatura igual o menor 600°C es NiO y que la temperatura de reducción a 490°C es suficiente para generar especies de níquel metálico. El catalizador Ni<sub>2</sub>MgAl-C700-R490 presenta una baja actividad catalítica debido a que la temperatura de reducción (490°C) no fue suficiente para reducir las especies de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, las cuales se generaron por la calcinación a 700°C.

Desde el punto de vista de la actividad catalítica los mejores catalizadores son los catalizadores Ni<sub>2</sub>MgAl-C600-R490 y Ni<sub>2</sub>MgAl-SC-R490, por presentan mayores valores de rendimiento de C17, conversión máxima de aceite usado en menor tiempo y mayor selectividad hacia C17. Pero desde el punto de vista económico el mejor catalizador es el de Ni<sub>2</sub>MgAl-SC-300 por que la temperatura de reducción es relativamente baja en comparación con otros catalizadores, no utiliza el proceso de calcinación y los valores de actividad catalítica no varían significativamente con los catalizadores anteriormente mencionados.

Por último, se puede afirmar que la calcinación y reducción la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl mejoran la actividad catalítica de los catalizadores de Ni, ya que disminuyen el diámetro promedio, aumentan la cristalización y aumentan la dispersión de la fase metálica (Ni<sup>0</sup>). Sin embargo, la calcinación no es proceso primordial para obtener altas actividades, ya que si se omite este proceso se pueden obtener los mismos resultados con solo el proceso de reducción. Además, el proceso de calcinación genera diferentes óxidos de níquel (NiO y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), por lo que proceso de reducción tendría que ser a temperaturas altas para poder reducir las dos especies de óxidos de níquel y obtener la mayor cantidad de níquel metálico.

---

**BIBLIOGRAFÍA**

- [1] OMS (2021). Cambio climático y salud. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/climate-change-and-health>
- [2] OMM (2023). Julio de 2023 será el mes más cálido registrado. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://public.wmo.int/en/media/press-release/july-2023-set-be-hottest-month-record>
- [3] ONU (2023). ¿Qué es el cambio climático?. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://www.un.org/es/climatechange/what-is-climate-change>
- [4] M. Letcher T. (2021). Global warming-a complex situation. *Climate Change*. Third Edition, 3-17. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/B978-0-12-821575-3.00001-3
- [5] Statistical Review of World Energy (2022). 6. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>
- [6] Cabrera J., Monteo S., Gavalda J., Jiménez L. & Pozo C. (2021). Comparing biofuels through the lens of sustainability: A data envelopment analysis approach. *Applied Energy*, 307. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.apenergy.2021.118201
- [7] Rodionova M., Bozieva A., Zharmukhamedov S., Leong Y., Chi-Wei L., Veziroglue A., Nejat V., Tomo T., Chang J. & Allakhverdiev S. (2021) A comprehensive review on lignocellulosic biomass biorefinery for sustainable biofuel production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(3). Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.ijhydene.2021.10.122
- [8] Oxford Martin School (2023). CO<sub>2</sub> and Greenhouse Gas Emissions. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>
- [9] Agencia internacional de energía (2023). Report extract Biofuels. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://www.iea.org/reports/renewables-2021/biofuels?mode=transport&region=World&publication=2021&flow=Consumption&product=Ethanol>
- [10] Agencia internacional de energía (2023). México. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://www.iea.org/countries/mexico>
- [11] INEEL (2013). Jatrofa: Una alternativa para generar biocombustibles. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://www.gob.mx/ineel/prensa/jatrofa-una-alternativa-para-generar-biocombustibles>

- [12] SAGARPA (2017). Promueve SAGARPA generación de biocombustibles. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://www.gob.mx/agricultura/prensa/promueve-sagarpa-generacion-de-biocombustibles>
- [13] SAGARPA (2017). Impulsa SAGARPA producción de biocombustibles en México. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://www.gob.mx/agricultura/prensa/impulsa-sagarpa-produccion-de-biocombustibles-en-mexico>
- [14] Srivastava A. & Prasad R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(2), 111–133. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/s1364-0321(99)00013-1
- [15] Arun N., Sharma V. R. & Dalai A. K. (2015). Green diésel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 240-255. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.rser.2015.03.074
- [16] No S. Y. (2014). Application of hydrotreated vegetable oil from triglyceride based biomass to CI engines - A review. *Fuel*, 115, 88-96. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.fuel.2013.07.001
- [17] Girish C.R. (2019). Review of various technologies used for biodiesel production. *International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development*, 9(3), 1379–1392. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <http://www.tjprc.org/publishpapers/2-67-1559629179-144.IJMPERDJUN2019144.pdf>
- [18] Roh H. S., Eum I. H., Jeong D. W., Yi B. E., Na J. G. & Ko C. H. (2011). The effect of calcination temperature on the performance of Ni/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for decarboxylation of oleic acid. *Catalysis Today*, 164(1), 457–460. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.cattod.2010.10.048
- [19] Hongloi N., Prapainainara P. & Prapainainar C. (2022). Review of green diesel production from fatty acid deoxygenation over Ni-based catalysts. *Molecular Catalysis*, 523, 111-696. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.mcat.2021.111696
- [20] Foo W. H., Chia W. Y., Tang D. Y. Y., Koay S. S. N., Lim S. S. & Chew K. W. (2021). The conundrum of waste cooking oil: Transforming hazard into energy. *Journal of Hazardous Materials*, 417, 126-129. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.jhazmat.2021.126129
- [21] Doğan, T. H. (2016). The testing of the effects of cooking conditions on the quality of biodiesel produced from waste cooking oils. *Renewable Energy*, 94, 466–473. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.renene.2016.03.088
- [22] Iglesias L., Laca A., Herrero M. & Díaz M. (2012). A life cycle assessment comparison between centralized and decentralized biodiesel production from raw

sunflower oil and waste cooking oils. *Journal of Cleaner Production*, 37, 162–171. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.jclepro.2012.07.002

[23] Chung T. Y., Eiserich J. P. & Shibamoto T. (1993). Volatile compounds identified in headspace samples of peanut oil heated under temperatures ranging from 50 to 200 °C. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41(9), 1467–1470. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1021/jf00033a022

[24] Wu C.-M. & Chen S.-Y. (1992). Volatile compounds in oils after deep frying or stir frying and subsequent storage. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69(9), 858–865. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1007/bf02636333

[25] Nayak P. K., Dash U., Rayaguru K., & Krishnan K. R. (2015). Physio-Chemical Changes During Repeated Frying of Cooked Oil: A Review. *Journal of Food Biochemistry*, 40(3), 371–390. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1111/jfbc.12215

[26] Khodadadi M. R., Malpartida I., Tsang C.-W., Lin C. S. K. & Len C. (2020). Recent advances on the catalytic conversion of waste cooking oil. *Molecular Catalysis*, 494, 111-128. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.mcat.2020.111128

[27] Homa H-B., A-S. Nizami, S. A. Kalogirou, V. K. Gupta, Y-K. Park, A. Fallahi, A. Sulaiman, M. Ranjbari, H. Rahnama, M. Aghbashlo, W. Peng & M. Tabatabaei (2022). Environmental life cycle assessment of biodiesel production from waste cooking oil: A systematic review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 161, 112-411. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.rser.2022.112411

[28] Sahar, Sadaf S., Iqbal J., Ullah I., Bhatti H. N., Nouren S., H. ur-Rehmanf, J. Nisarg & M. Iqbal (2018). Biodiesel production from waste cooking oil: An efficient technique to convert waste into biodiesel. *Sustainable Cities and Society*, 41, 220–226. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.scs.2018.05.037

[29] FAOSTAT (2023). Food and Agriculture Organization of the United Nations. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>

[30] M. A. Secchi, A. A. Correndo, M. J. Stamm, T. Durrett, P. V. V. Prasad, C. D. Messina & I. A. Ciampittia (2022) Suitability of different environments for winter canola oil production in the United States of America. *Field Crops Research*, 287, 108-658. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.fcr.2022.108658

[31] Ge J., Yoon S. & Choi N. (2017). Using Canola Oil Biodiesel as an Alternative Fuel in Diesel Engines: A Review. *Applied Sciences*, 7(9), 881. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.3390/app7090881

- [32] Sotelo-Boyas R., Trejo-Zarraga F. & J. Hernandez-Loyo F. (2012). Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. *Hydrogenation*, 187-216. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.5772/48710](https://doi.org/10.5772/48710)
- [33] Mohammad M., Kandaramath Hari T., Yaakob Z., Chandra Sharma Y. & Sopian K. (2013). Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 121–132. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1016/j.rser.2013.01.026](https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.026)
- [34] Bezergianni S. & Dimitriadis A. (2013). Comparison between different types of renewable diesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 110–116. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1016/j.rser.2012.12.042](https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.042)
- [35] Janampelli S. & Darbha S. (2019). Hydrodeoxygenation of Vegetable Oils and Fatty Acids over Different Group VIII Metal Catalysts for Producing Biofuels. *Catalysis Surveys from Asia*. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1007/s10563-019-09266-4](https://doi.org/10.1007/s10563-019-09266-4)
- [36] Kumar P., Yenumala S. R., Maity S. K. & Shee D. (2014). Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: Effects of supports. *Applied Catalysis A: General*, 471, 28–38. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1016/j.apcata.2013.11.021](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.021)
- [37] Raut R., Banakar V. V. & Darbha S. (2016). Catalytic decarboxylation of non-edible oils over three-dimensional, mesoporous silica-supported Pd. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 417, 126–134. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1016/j.molcata.2016.03.023](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.03.023)
- [38] Patil S. J. & Vaidya P. D. (2018). On the production of bio-hydrogenated diesel over hydrotalcite-like supported palladium and ruthenium catalysts. *Fuel Processing Technology*, 169, 142–149. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1016/j.fuproc.2017.09.026](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.09.026)
- [39] H. Zhu, X. Wang, J-H. Fan, J. Ma, X-M. Liu, H-Q Xia & Y-T. Liu (2022). A theoretical study on hydrodeoxygenation of phenol over MoS<sub>2</sub> supported single-atom Fe catalyst. *Molecular Catalysis*, 530, 112-650. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1016/j.mcat.2022.112650](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112650)
- [40] A. V. Vutolkina, I. G. Baigildin, A. P. Glotova, Al. A. Pimerzina, A. V. Akopyan, A. L. Maximov & E. A. Karakhanov (2022). Hydrodeoxygenation of guaiacol via in situ H<sub>2</sub> generated through a water gas shift reaction over dispersed NiMoS catalysts from oil-soluble precursors: Tuning the selectivity towards cyclohexene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 312, 121-403. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1016/j.apcatb.2022.121403](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121403)
- [41] X. Liu, X. Fan, Q. Wei & Y. Zhou (2022). Theoretical investigation of the edge substitution of Co-(Ni-)MoS<sub>2</sub> by water during hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis*

A: General, 648, 118-919. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.apcata.2022.118919

[42] J. Cao, Y. Zhang, X. Liu, C. Zhang & Z. Lib (2023). Comparison of Co-Mo-S and remote control model for designing efficient Co-doped MoS<sub>2</sub> hydrodeoxygenation catalysts. *Fuel*, 334(2), 126-640. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126640>

[43] Bjelić A., Grilc M., Huš M. & Likozar B. (2019). Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Cu/C, Ni/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C and Ru/C catalysts: mechanisms, reaction micro-kinetic modelling and quantitative structure–activity relationships. *Chemical Engineering Journal*, 359, 305-320. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.cej.2018.11.107

[44] Xie S., Jia C., Prakash A., Palafox M. I. Pfaendtner J. & Lin H. (2019). A generic biphasic catalytic approach for producing renewable diesel from fatty acids and vegetable oils. *ACS Catalysis*, 9(4), 3753-3763. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1021/acscatal.9b00215

[45] V. P. Ananikov (2015). Nickel: The “Spirited Horse” of Transition Metal Catalysis. *ACS Catal*, 5(3), 1964–1971. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1021/acscatal.5b00072

[46] Dębek R., Zubek K., Motaka M., Galvez M. E., Costa P. D. & Grzybek T. (2016). Ni-Al hydrotalcite-like material as the catalyst precursors for the dry reforming of methane at low temperature. *Comptes Rendus Chimie*, 11(18), 1205-1210. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.crci.2015.04.005

[47] Świrk K., Grams J., Motak M., Costa P. D. & Grzybek T. (2020). Understanding of tri-reforming of methane over Ni/Mg/Al hydrotalcite-derived catalyst for CO<sub>2</sub> utilization from flue gases from natural gas-fired power plants. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 42. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.jcou.2020.101317

[48] Jiang Z., Su J., Jones M. O., Shi H., Xiao T. & Edwards P. P. (2009). Catalytic Partial Oxidation of Methane over Ni-Based Catalysts Derived from Ni–Mg/Al Ternary Hydrotalcites. *Energy & Fuels*, 23(3), 1634–1639. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1021/ef800933j

[49] Hachemi I., Kumar N., Mäki-Arvela P., Roine J., Peurla M., Hemming J. & Murzin D. Y. (2017). Sulfur-free Ni catalyst for production of green diesel by hydrodeoxygenation. *Journal of Catalysis*, 347, 205–221. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.jcat.2016.12.009

[50] Li X., Luo X., Jin Y., Li J., Zhang H., Zhang A., & Xie J. (2018). Heterogeneous sulfur-free hydrodeoxygenation catalysts for selectively upgrading the renewable bio-oils to second generation biofuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,

82, 3762–3797. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.rser.2017.10.091

[51] Cavanni F., Trifiro F. & Vaccari A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis today*, 11(2), 173-301. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/0920-5861(91)80068-K

[52] Ferreira R., Ávila-Neto C. N., Noronha F. B. & Hori C. E. (2019). Study of LPG steam reform using Ni/Mg/Al hydrotalcite-type precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(45), 24471-24484. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.ijhydene.2019.07.193

[53] J.I. Di Cosimo, V. K. Díeza, M. Xu, E. Iglesia & C. R. Apesteguía (1998). Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *Journal of Catalysis*, 178(2), 499-510. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1006/jcat.1998.2161

[54] Sánchez C. J., Cuevas G. R., Gutierrez A. A. & Ramírez J. (2022) The role of methoxy species on the transesterification reaction of castor oil on Ni-Mg-Al calcined hydrotalcites. *Catalysis Today*, 393(393), 31-40. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.cattod.2021.08.009

[55] M. Liska, A. Wilson & J. Bensted (2019). Special Cements. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Fifth Edition, 585-640. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/B978-0-08-100773-0.00013-7

[56] L. P. Figueredo B., R. Alvarenga S., J. Aparecida L., D. Eulálio, R. M. Menezes D. S., L. Angelo de Aquino, L. Vergütz, R. Ferreira N., L. Marciano da Costa, F. Garcia P. & J. Tronto (2015). Layered double hydroxides: Nanomaterials for applications in agricultura. *Scielo*, 39(1). Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1590/01000683rbcs2015081

[57] S. Abelló & J. Pérez R. (2006). Steam activation of Mg–Al hydrotalcite. Influence on the properties of the derived mixed oxides. *Microporous and Mesoporous Materials*, 96(1-3), 102-108. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.micromeso.2006.06.018

[58] K. Koteswara R., M. Gravelle, J. Sanchez V. & F. Figueras (1997). Activation of Mg–Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions. *Journal of catalysis*, 173(1), 115–121. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1006/jcat.1997.1878

[59] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra & A. Velyt (2004). Activated hydrotalcites as catalysts for the synthesis of chalcones of pharmaceutical interest. *Journal of Catalysis*, 221(2), 474-482. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.jcat.2003.09.012

- [60] S. Miyata (1980). Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays and Clay Mineral*, 28(1), 50-56. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1346/CCMN.1980.0280107](https://doi.org/10.1346/CCMN.1980.0280107)
- [61] Tichit D., Bennani M. N., Figueras F. & Ruiz J. R. (1998). Decomposition Processes and Characterization of the Surface Basicity of Cl- and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> Hydrotalcites. *Langmuir*, 14(8), 2086–2091. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1021/la970543v](https://doi.org/10.1021/la970543v)
- [62] Ocaña Z. (2005). Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: Aplicación en catálisis básica. Universidad Complutense de Madrid. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://eprints.ucm.es/id/eprint/7131/1/T28523.pdf>
- [63] Liu H. C., Yang X. Y., Ran G. P., Min E. Z., Liu J. K., Ying P. L. & Li C. (2010). Structure and base properties of calcined hydrotalcites. *Chinese Journal of Chemistry*, 17(4), 319–330. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1002/cjoc.19990170403](https://doi.org/10.1002/cjoc.19990170403)
- [64] Boehm H. P., Steinle J. & Vieweger C. (1977). [Zn<sub>2</sub>Cr(OH)<sub>6</sub>]X·2H<sub>2</sub>O, New Layer Compounds Capable of Anion Exchange and Intracrystalline Swelling. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 16(4), 265–266. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1002/anie.197702651](https://doi.org/10.1002/anie.197702651)
- [65] Taylor R. M. (1984). The rapid formation of crystalline double hydroxy salts and other compounds by controlled hydrolysis. *Clay Minerals*, 19(04), 591–603. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1180/claymin.1984.019.4.06](https://doi.org/10.1180/claymin.1984.019.4.06)
- [66] Wang J. A., Bokhimi X., Morales A., Novaro O., López T. & Gómez R. (1999). Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol-Gel Alumina Catalyst. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(2), 299–303. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1021/jp983130r](https://doi.org/10.1021/jp983130r)
- [67] Wang Q., Tang S. V. Y., Lester E. & O'Hare D. (2013). Synthesis of ultrafine layered double hydroxide (LDHs) nanoplates using a continuous-flow hydrothermal reactor. *Nanoscale*, 5(1), 114–117. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1039/c2nr32568c](https://doi.org/10.1039/c2nr32568c)
- [68] Newman S. P. & Jones W. (1998). Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New Journal of Chemistry*, 22(2), 105–115. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1039/a708319j](https://doi.org/10.1039/a708319j)
- [69] Jin He, Wei M., Li B., Kang Y., Evans D. G. & Duan X. (2005). Layered Double Hydroxides. *Preparation of Layered Double Hydroxides*, 119, 89–119. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1007/430\\_006](https://doi.org/10.1007/430_006)
- [70] González A. R., Asencios Y. J. O., Assaf E. M. & Assaf J. M. (2013). Dry reforming of methane on Ni–Mg–Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol-gel method from hydrotalcite-like precursors. *Applied Surface Science*, 280,

876–887. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1016/j.apsusc.2013.05.082](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.082)

[71] Romero A., Jobbágy M., Laborde M., Baronetti G. & Amadeo N. (2014). Ni(II)–Mg(II)–Al(III) catalysts for hydrogen production from ethanol steam reforming: Influence of the Mg content. *Applied Catalysis A: General*, 470, 398–404. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1016/j.apcata.2013.10.054](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.054)

[72] Touahra F., Sehaillia M., Ketir W., Bachari K., Chebout R., Trari M. & Halliche D. (2015). Effect of the Ni/Al ratio of hydrotalcite-type catalysts on their performance in the methane dry reforming process. *Applied Petrochemical Research*, 6(1), 1–13. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1007/s13203-015-0109-y](https://doi.org/10.1007/s13203-015-0109-y)

[73] Abdelsadek Z., Holgado J. P., Halliche D., Caballero A., Cherifi O., Gonzalez-Cortes S. & Masset P. J. (2021). Examination of the Deactivation Cycle of NiAl- and NiMgAl-Hydrotalcite Derived Catalysts in the Dry Reforming of Methane. *Catalysis Letters*, 151(9), 2696–2715. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1007/s10562-020-03513-4](https://doi.org/10.1007/s10562-020-03513-4)

[74] Mészáros S., Halász J., Kónya Z., Sipos P. & Pálkó I. (2013). Reconstruction of calcined MgAl- and NiMgAl-layered double hydroxides during glycerol dehydration and their recycling characteristics. *Applied Clay Science*, 80-81, 245–248. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1016/j.clay.2013.04.010](https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.04.010)

[75] Zhu Y., Zhang S., Chen B., Zhang Z. & Shi C. (2016). Effect of Mg/Al ratio of NiMgAl mixed oxide catalyst derived from hydrotalcite for carbon dioxide reforming of methane. *Catalysis Today*, 264, 163–170. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1016/j.cattod.2015.07.037](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.037)

[76] U. Sixtos N. (2024). Producción de diésel verde a partir de aceite de canola usado. UNAM

[77] J. L. Sánchez C. (2024). Estudio de la actividad de catalizadores basados en hidrotalcitas Ni-Mg-Al en la producción de biocombustibles a partir de aceite de ricino. UNAM.

[78] A. A. Vargas T. (2006). Eliminación de azufre del tiofeno en el proceso de fcc, mediante el uso de aditivos obtenidos a partir de espinelas e hidrotalcitas Zn-Mg-Al. UNAM, 22.

[79] Manual West 4400 (2023). Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://iseinc.com/WestManual/4400op.pdf>

[80] USAII (2022). Técnicas. UNAM. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://usaii.quimica.unam.mx/>

[81] PerkinElmer (2023). Lambda 365 Integrating Sphere Installation Instructions Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://www.s4science.at/wordpress/>

wp-content/uploads/2018/10/09931255F-L365-50mm-Transmission-Reflectance-Sphere.pdf

[82] Allmann R. & Jepsen H. P. (1969). American Mineralogist Cristal Structure Database. Hydrotalcite. Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte, 544-551. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/result.php>

[83] Mills S. J., Whitfield P. S., Kampf A. R., Wilson S. A., Dipple G. M., Raudsepp M. & Favreau G. (2012). American Mineralogist Cristal Structure Database. Takovite. Journal of Geosciences, 58, 273-279. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/result.php>

[84] Montañez M. K., Molina R. & Moreno S. (2014). Nickel catalysts obtained from hydrotalcites by coprecipitation and urea hydrolysis for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, 39(16), 8225–8237. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.ijhydene.2014.03.103

[85] Manikandan M., Venugopal A. K., Prabu K., Jha R. K. & Thirumalaiswamy R. (2016). Role of surface synergistic effect on the performance of Ni-based hydrotalcite catalyst for highly efficient hydrogenation of furfural. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 417, 153–162. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.molcata.2016.03.019

[86] E. Oviedo, P. Ayrault, S. Brunet & C. Linares (2017). Synthesis and characterization of tertiary hydrotalcites and their oxides:  $Me^{2+} Fe^{3+} Al^{3+}$  ( $Me^{2+} = Co^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}$  o  $Zn^{2+}$ ). Revista Ingeniería UC, 24(3), 341-350. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <http://servicio.bc.uc.edu.ve/ingenieria/revista/v24n3/art07.pdf>

[87] Martínez L. G., Hesiquio G. M., Zeifert B. & Salmones J. (2007). Structural and microstructural characterization of Co-hydrotalcite-like compounds by X-ray diffraction. Journal of Alloys and Compounds, 816–819. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.jallcom.2006.08.204

[89] Martínez L. G., Kryshtab T., Garduño M. H. & Kryvko A. (2012). Synthesis and Characterization of Ni/Mg/Al Mixed Oxides Obtained by Co-precipitation. MRS Proceedings, 1372. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1557/opl.2012.126

[90] M. K. Montañez V. (2013). Catalizadores de Níquel y Cobalto obtenidos desde hidrotalcita sintetizada por coprecipitación e hidrólisis de urea, para la producción de hidrógeno por reformado autotérmico de etanol. Universidad Nacional de Colombia. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/60040/1094242044.2013.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- [91] Martínez Lozano G., Kryshab T., Garduño M. H. & Kryvko A. (2012). Synthesis and Characterization of Ni/Mg/Al Mixed Oxides Obtained by Co-precipitation. MRS Proceedings, 1372. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1557/opl.2012.126
- [92] Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J. & Sing K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 87(9-10). Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1515/pac-2014-1117
- [93] E. Ramos-Ramirez, N.L. Gutierrez-Ortega, G. del Angel-Montes, F. Tzompantzi-Morales, F. Acevedo-Aguilar & L.E. Mendoza-Puga (2015). Hydrotalcite-like mesoporous materials obtained by the sol-gel method with microwave radiation and his evaluation as catalists and sorbent. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 14(3), 711-722. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://www.redalyc.org/pdf/620/62043088012.pdf>
- [94] Wang Y.-B. & Jehng J.-M. (2011). Hydrotalcite-like compounds containing transition metals as solid base catalysts for transesterification. Chemical Engineering Journal, 175, 548–554. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.cej.2011.09.126
- [95] Ren J. & Liu Y.-L. (2022). Boosting syngas production from corncob tar reforming over Ni/MgAl hydrotalcite-derived catalysts. Fuel, 307, 121-779. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.fuel.2021.121779
- [96] Cesteros Y., Salagre P., Medina F., Sueiras J., Tichit D. & Coq B. (2001). Hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene on nickel-based catalysts prepared from several Ni/Mg/Al hydrotalcite-like precursors. Applied Catalysis B: Environmental, 32(1-2), 25–35. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/s0926-3373(01)00129-1
- [97] P. Summa, K. Świrk D. C., Ye Wang, B. Samojeden, M. Rønning, C. Hu, M. Motak & P. Da Costa (2021) Effect of cobalt promotion on hydrotalcite-derived nickel catalyst for CO<sub>2</sub> methanation. Applied materialstoday, 25, 101-211. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.apmt.2021.101211
- [98] Birjega R., Vlad A., Matei A., Ion V., Luculescu C., Dinescu M. & Zavoianu R. (2016). Growth and characterization of ternary Ni, Mg–Al and Ni–Al layered double hydroxides thin films deposited by pulsed laser deposition. Thin Solid Films, 614, 36–41. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.tsf.2015.11.06
- [99] M. Scott (2023). Hydrotalcite R060527. Ruff. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://rruff.info/hydrotalcite/display=default/R060527>

- [100] S. J. Palmer, R. L. Frost, G. Ayoko & T. Nguyen (2008). Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of hydrotalcite with  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  anions in the interlayer. *Journal of raman spectroscopy*, 39(3), 395–401. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1002/jrs.1838
- [101] Grégoire B., Ruby C. & C. Cédric (2013). Hydrolysis of mixed  $\text{Ni}^{2+}$ – $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ – $\text{Fe}^{3+}$  solutions and mechanism of formation of layered double hydroxides. *Dalton Transactions*, 42(44), 15687. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1039/c3dt51521d
- [102] Pérez R., J. Mul & G. Mouljin J. (2001). In situ Fourier transform infrared and laser Raman spectroscopic study of the thermal decomposition of Co–Al and Ni–Al hydrotalcites. *Vibrational Spectroscopy*, 27(1), 75–88. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/s0924-2031(01)00119-9
- [103] R. L. Frost, M. L. Weier & J. T. Kloprogge (2003). Raman spectroscopy of some natural hydrotalcites with sulphate and carbonate in the interlayer. *Journal of raman spectroscopy*. 34(10), 760–768. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1002/jrs.1050
- [104] Abdelsadek Z., Gonzalez C. S., Bali F., O. Cherifi, D. Halliche & Patrick J. Masset (2022). Evaluation of the reactivity, selectivity and lifetime of hydrotalcite-based catalysts using isopropanol as probe molecule. *Research on Chemical Intermediates*, 48, 1073–1093. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1007/s11164-021-04640-2
- [105] Ray L. Frost & K. L. Erickson (2005). Raman spectroscopic study of the hydrotalcite desautelsite  $\text{Mg}_6\text{Mn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Spectrochimica Acta Part A*, 61(11-12), 2697–2701. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.saa.2004.10.012
- [106] J. T. Kloprogge, D. Wharton, L. Hickey & R. L. Frost (2002). Infrared and Raman study of interlayer anions  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{ClO}_4^-$  in Mg/Al-hydrotalcite. *American Mineralogist*, 87, 623-629. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.2138/am-2002-5-604
- [107] Olivier Savard (2022). ¿Qué es el análisis termogravimétrico simultáneo (STA)? Hitachi. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://hha.hitachi-hightech.com/en/blogs-events/blogs/2022/08/03/what-is-simultaneous-thermogravimetric-analysis-sta/>
- [108] Meza F. E., Rodriguez Ruiz J. I. & Rangel Santos M. do C. (2019). Characteristics of NiO present in solids obtained from hydrotalcites based on Ni/Al and Ni-Zn/Al. *DYNA*, 86(210), 58–65. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.15446/dyna.v86n210.78559

- [109] Costantino U., Marmottini F., Nocchetti M. & Vivani R. (1998). New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 10 1439–1446. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1002/\(sici\)1099-0682\(199810\)1998:10<1439::aid-ejic1439>3.0.co;2-1](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-0682(199810)1998:10<1439::aid-ejic1439>3.0.co;2-1)
- [110] Cherepanova S. V., Leont'eva N. N., Arbuzov A. B., Drozdov V. A., Belskaya O. B. & Antonicheva N. V. (2015). Structure of oxides prepared by decomposition of layered double Mg–Al and Ni–Al hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 225, 417–426. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1016/j.jssc.2015.01.022](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.01.022)
- [111] Ding C., Liu W., Wang J., Liu P., Zhang K., Gao X., G. Ding, S. Liu, Y. Han & X. Ma (2015). One step synthesis of mesoporous NiO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for partial oxidation of methane to syngas: The role of calcination temperature. *Fuel*, 162, 148–154. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1016/j.fuel.2015.09.002](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.002)
- [112] G. Martínez-Lozano & T. Kryshtab (2013). Evaluación de la estructura y microestructura de óxidos de Ni<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O, obtenidos por co-precipitación. *Revista Mexicana de Ciencias*, 59, 186-190. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://www.scielo.org.mx/pdf/rmf/v59n3/v59n3a2.pdf>
- [113] Viky-C, Mujica F., Carlos F. & Linares A. (2018). Effect of the synthesis method of Ni-Al hydrotalcites as support of CoMo catalysts in hydrotreatment reactions. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*, 41(1). Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [https://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0254-07702018000100006](https://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0254-07702018000100006)
- [114] E. Meza F. & M. do Carmo R. (2011). Síntesis de catalizadores de Ni/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la reacción WGS a través del estudio de las propiedades estructurales y catalíticas de Ni/ZnO Y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Revista Colombiana de Química*, 40 (1). Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309026686008>
- [115] Qi Y., Qi H., Li J. & Lu C. (2008). Synthesis, microstructures and UV–vis absorption properties of β-Ni(OH)<sub>2</sub> nanoplates and NiO nanostructures. *Journal of Crystal Growth*, 310(18), 4221–4225. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1016/j.jcrysgro.2008.06.047](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.06.047)
- [116] Sreenavya A., Muhammed F. & Sakthivel A. (2021). Porous nickel oxide derived from Ni(OH)<sub>2</sub>: preparation, characterization, and catalytic applications. *Emergent Materials*, 4(3), 803–809. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1007/s42247-020-00149-3](https://doi.org/10.1007/s42247-020-00149-3)
- [117] Yang L. & Xia K. (1994). d-orbital for Ni<sup>2+</sup> in the Ni(II) semisepulchrates. *Solid State Communications*, 90(11), 737–739. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de [10.1016/0038-1098\(94\)90195-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(94)90195-3)

- [118] Prashanth P. A., Raveendra R. S., Hari Krishna R., Ananda S., Bhagya N. P., Nagabhushana B. M., K. Lingaraju & Raja Naika H. (2015). Synthesis, characterizations, antibacterial and photoluminescence studies of solution combustion-derived  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(3), 345–351. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.jascer.2015.07.001
- [119] Han M., Wang Z., Xu Y., Wu R., Jiao S., Chen Y. & Feng S. (2018). Physical properties of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels synthesized by a solution combustion method. *Materials Chemistry and Physics*, 215, 251–258. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.matchemphys.2018.05.029
- [120] Pathak N., Ghosh P. S., Gupta S. K., Kadam R. M. & Arya A. (2016). Defects induced changes in the electronic structures of MgO and their correlation with the optical properties: a special case of electron–hole recombination from the conduction band. *RSC Advances*, 6(98), 96398–96415. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1039/c6ra21065a
- [121] R. Indulal C., Biju R., Nand Deepak & Raveendran R. (2017). Dielectric and Optical Band Gap Studies of Nanostructured Manganese Nickel Oxide and Cobalt Nickel Oxide. *Oriental Journal of Chemistry*, 33(3), 1581–1588. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.13005/ojc/330365
- [122] Tangcharoen T., T-Thienprasert J. & Kongmark, C. (2019). Effect of calcination temperature on structural and optical properties of MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Ni, Cu, Zn) aluminate spinel nanoparticles. *Journal of Advanced Ceramics*, 8(3). Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1007/s40145-019-0317-5
- [123] Auwalu A., Linlin T., Ahmad S., Hongying Y., Zhenan J. & Song Y. (2019). Preparation and application of metal ion-doped CoMgAl-hydrotalcite visible-light-driven photocatalyst. *International Journal of Industrial Chemistry*, 10(2), 121–131. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1007/s40090-019-0178-3
- [124] Chan S. (1987). In situ laser Raman spectroscopy of nickel oxide supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*, 103(1), 224–227. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/0021-9517(87)90112-6
- [125] Mahendiran C., Maiyalagan T., Scott K. & Gedanken A. (2011). Synthesis of a carbon-coated NiO/MgO core/shell nanocomposite as a Pd electro-catalyst support for ethanol oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, 128(3), 341–347. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.matchemphys.2011.02.067
- [126] Zhang S., Ying M., Yu J., Zhan W., Wang L., Guo Y. & Guo Y. (2021). NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel phase and its reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 261, 118111. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.apcatb.2021.118111

Environmental, 291, 120074. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.apcatb.2021.120074

[127] L. Basyrova, V. Bukina, S. Balabanov, A. Belyaev, V. Drobotenko, O. Dymshits, I. Alekseeva, M. Tsenter, S. Zapalova, A. Khubetsov, A. Zhilin, A. Volokitina, V. Vitkin, X. Mateos, J. M. Serres, P. Camy, P. Loiko (2019). Synthesis, structure and spectroscopy of Fe<sup>2+</sup>:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> transparent ceramics. *Journal of Physics: Conference Series*. V(236). Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.jlumin.2021.118090

[128] Yadav P., Saini R. & Bhaduri A. (2023). Facile synthesis of MgO nanoparticles for effective degradation of organic dyes. *Environ Sci Pollut Res* 30, 71439–71453. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1007/s11356-022-21925-0

[129] Fedorov A. V., Kukushkin R. G., Yeletsky P. M., Bulavchenko O. A., Chesalov Y. A. & Yakovlev V. A. (2020). Temperature-programmed reduction of model CuO, NiO and mixed CuO–NiO catalysts with hydrogen. *Journal of Alloys and Compounds*, 156135. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.jallcom.2020.156135

[130] Kumar M., Aberuagba F., Gupta J., Rawat K., Sharma L. & Murali Dhar G. (2004). Temperature-programmed reduction and acidic properties of molybdenum supported on MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their correlation with catalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213(2), 217–223. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.molcata.2003.12.005

[131] Sun G., Mottaghi-Tabar S., Ricardez-Sandoval L. & Simakov D. S. A. (2021). Highly Active, Selective and Stable Reverse Water Gas Shift Catalyst Based on High Surface Area MoC/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Synthesized by Reverse Microemulsion. *Topics in Catalysis*, 64(5-6), 414–430. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1007/s11244-020-01411-y

[132] S. Iglesias V., J. Valecillos, A. Remiro, J. Bilbao & A. G. Gayubo (2022). Stability of a NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Derived Catalyst in the Ethanol Steam Reforming in Reaction-Regeneration Cycles: Effect of Reduction Temperature. *Catalysts*, 12(5), 550, Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de <https://doi.org/10.3390/catal12050550>

[133] Y. Jeong Y., E. Cho & C. Hyun K. (2022). Egg-Shell-Type MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Pellet Catalyst for Steam Methane Reforming Reaction Activity: Effect of Pellet Preparation Temperature. *Catalysts*, 12(12), 1500. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.3390/catal12121500

[134] Parmaliana A., Arena F., Frusteri F. & Giordano N. (1990). Temperature-programmed reduction study of NiO–MgO interactions in magnesia-supported Ni catalysts and NiO–MgO physical mixture. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 86(14), 2663–2669. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1039/ft9908602663

- [135] Wierzbicki D., Baran R., Dębek R., Motak M., Grzybek T., Gálvez M. E. & Da Costa P. (2017). The influence of nickel content on the performance of hydrotalcite-derived catalysts in CO<sub>2</sub> methanation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(37), 23548–23555. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1016/j.ijhydene.2017.02.148
- [136] Touahra F., Sehalia M., Ketir W., Bachari K., Chebout R., Trari M. & Halliche D. (2015). Effect of the Ni/Al ratio of hydrotalcite-type catalysts on their performance in the methane dry reforming process. *Applied Petrochemical Research*, 6(1), 1–13. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1007/s13203-015-0109-y
- [137] Bergeret G. & Gallezot P. (2008). Particle Size and Dispersion Measurements. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1002/9783527610044.hetcat0038
- [138] Sreenavya A, Baskaran T., Ganesh V., Sharma D., Kulal N. & Sakthivel A. (2018). Framework of ruthenium-containing nickel hydrotalcite-type material: preparation, characterisation, and its catalytic application. *RSC Advances*, 8(44), 25248–25257. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1039/c8ra03506g
- [139] Neethu PP, Aswin P., Sreenavya, S. Nimisha, PD. Aswathi & A. Sakthivel (2022). Rutenio sobre  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> como catalizador potencial para el hidrotreatmento de anisol y la oxidación del alcohol cinamílico. *Reac Kinet Mech Cat* 135, 1587-1606. Recuperado el 1 de septiembre del 2023, de 10.1007/s11144-022-02211-z

## ANEXO 1. REACTIVOS Y EQUIPOS.

Reactivos	Marca.	Información técnica.
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	J.T. Baker	Pureza 99%.
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Técnica Química S.A.	Pureza 98%.
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich.	Pureza 99%.
NaOH	J.T. Baker	Pureza 99%.
$\text{NH}_4\text{CO}_3$	Merck	Pureza 99%.
Agua desionizada	-----	Agua libre de iones.
Aire	Infra	-----
$\text{H}_2$	Infra	-----
Decano	Sigma-Aldrich	$\rho=0.73\text{g/ml}$
Aceite usado de canola	Capullo	$\rho=0.9195\text{ g/ml}$

Equipos	Información del equipo
Recirculador de agua.	Thermo Haake.
Parrilla de agitación.	IKA CMG HS7 control.
Potenciómetro.	
Prensa.	kdScientific.
Papel filtro de grado 2.	Tamaño de poro 8 $\mu\text{m}$ .
Papel filtro de grado 4.	Tamaño de poro entre 20-25 $\mu\text{m}$ .
Calcinador West 4400.	Manual de operación en [79].
Difractómetro de rayos X D8 ADVANCE DAVINCI.	Información del equipo en [80].
Espectrofotómetro lambda 365.	Manual de operación en [81].
Microscopio confocal Raman Alpha 300 R.	Microscopio de fuerza atómica Alpha 300 A de WITec y Software WITec Suite FIVE.
TGA4000 Perkin Elmer.	Información del equipo en [80].
DSC1/700 Mettler Toledo.	Información del equipo en [80].
TEM JEOL JEM-2010.	Información del equipo en [80].
Cromatógrafo de gases.	Agilent Technologies 7890A

## ANEXO 2. RAMPAS DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS.

Catalizador	Rampa de calcinación	Rampa de reducción
HT-Ni <sub>2</sub> MgAl-SC-R200	Sin calcinar Sin rampa	15°C 17 min 100°C por 1hr 20 min 200°C por 4hr
HT-Ni <sub>2</sub> MgAl-SC-R300	Sin calcinar Sin rampa	15°C 17 min 100°C por 1hr 40 min 300°C por 4hr
HT-Ni <sub>2</sub> MgAl-SC-R490	Sin calcinar Sin rampa	15°C 17 min 100°C por 1hr 78 min 490°C por 4hr
HT-Ni <sub>2</sub> MgAl-C300-R490	15°C 17 min 100°C por 1hr 40 min 300°C por 4hr	15°C 17 min 100°C por 1hr 78 min 490°C por 4hr
HT-Ni <sub>2</sub> MgAl-C400-R490	15°C 17 min 100°C por 1hr 60 min 400°C por 4hr	15°C 17 min 100°C por 1hr 78 min 490°C por 4hr
HT-Ni <sub>2</sub> MgAl-C500-SR	15°C 17 min 100°C por 1hr 80 min 500°C por 4hr	Sin reducir Sin rampa
HT-Ni <sub>2</sub> MgAl-C600-R490	15°C 17 min 100°C por 1hr 100 min 600°C por 4hr	15°C 17 min 100°C por 1hr 78 min 490°C por 4hr
HT-Ni <sub>2</sub> MgAl-C700-R490	15°C 17 min 100°C por 1hr 120 min 700°C por 4hr	15°C 17 min 100°C por 1hr 78 min 490°C por 4hr

ANEXO 3. ASPECTO FÍSICO DE LOS CATALIZADORES.

Aspecto físico del Precursor de catalizador HT-Ni <sub>2</sub> MgAl	Nombre del catalizador Ni <sub>2</sub> MgAl-C-R	Aspecto físico del catalizador	Aspecto físico del catalizador después de la reacción
	Ni <sub>2</sub> MgAl-SC-R200		
	Ni <sub>2</sub> MgAl-SC-R300		
	Ni <sub>2</sub> MgAl-SC-R490		
	Ni <sub>2</sub> MgAl-C300-R490		
	Ni <sub>2</sub> MgAl-C400-R490		
	Ni <sub>2</sub> MgAl-C500-SR		
	Ni <sub>2</sub> MgAl-C600-R490		
Ni <sub>2</sub> MgAl-C700-R490			

## ANEXO 4. MUESTRAS TOMADAS EN LA REACCIÓN DE DESOXIGENACIÓN.

Catalizador HT-Ni <sub>2</sub> MgAl-SC-R200		Po= 700 psia	To= ambiental
Muestra	Tiempo en la que tomo la muestra.	Presión (psia)	Temperatura (°C)
0	0	1200	328
1	20	1200	319
2	40	1200	318
3	60	1200	322
4	80	1200	318
5	120	1190	320
6	180	1180	323
7	240	1180	323
8	300	1180	320
9	360	1180	320

Catalizador HT-Ni <sub>2</sub> MgAl-SC-R300		Po= 700 psia	To= ambiental
Muestra	Tiempo en la que tomo la muestra.	Presión (psia)	Temperatura (°C)
0	0	1150	325
1	20	1200	322
2	40	1200	319
3	60	1180	321
4	80	1180	320
5	120	1180	319
6	180	1160	321
7	240	1160	324
8	300	1140	323
9	360	1100	318

Catalizador HT-Ni <sub>2</sub> MgAl-SC-R490		Po= 700 psia	To= ambiental
Muestra	Tiempo en la que tomo la muestra.	Presión (psia)	Temperatura (°C)
0	0	1100	325
1	20	1150	323
2	40	1150	318
3	60	1150	319
4	80	1150	319
5	120	1140	318
6	180	1140	321
7	240	1130	320
8	300	1120	324
9	360	1110	323

Catalizador HT-Ni <sub>2</sub> MgAl-C300-R490		Po= 700 psia	To= ambiental
Muestra	Tiempo en la que tomo la muestra.	Presión (psia)	Temperatura (°C)
0	0	1180	321
1	20	1190	320
2	40	1190	321
3	60	1190	323
4	80	1190	323
5	120	1190	319
6	180	1180	321
7	240	1180	318
8	300	1180	320

Catalizador HT-Ni <sub>2</sub> MgAl-C400-R490		Po= 700 psia	To= ambiental
Muestra	Tiempo en la que tomo la muestra.	Presión (psia)	Temperatura (°C)
0	0	1200	329
1	20	1200	300
2	40	1200	324
3	60	1200	317
4	80	1200	325
5	120	1200	322
6	180	1100	321
7	240	1200	320

Catalizador HT-Ni <sub>2</sub> MgAl-C600-R490		Po= 700 psia	To= ambiental
Muestra	Tiempo en la que tomo la muestra.	Presión (psia)	Temperatura (°C)
0	0	1200	326
1	20	1200	317
2	40	1210	320
3	60	1200	318
4	80	1200	321
5	120	1200	326
6	180	1180	324
7	240	1160	318
8	300	1100	322
9	360	1100	318

Catalizador HT-Ni2MgAl-C700-R490		Po= 700 psia	To= ambiental
Muestra	Tiempo en la que tomo la muestra.	Presión (psia)	Temperatura (°C)
0	0	1200	320
1	20	1200	326
2	40	1200	318
3	60	1200	324
4	80	1200	324
5	120	1200	318
6	180	1200	320
7	240	1150	322
8	300	1130	318
9	360	1120	319

### ANEXO 5. CURVA DE CALIBRACIÓN DEL CROMATÓGRAFO.

Las disoluciones patrón que se observa en la tabla a) se analizaron en el equipo de cromatografía de gases Agilent Technologies modelo 7890<sup>a</sup>, el cual cuenta con un detector de ionización de llama (FID), una columna de 100 m de longitud y 0.25 µm de diámetro interno. En la figura b) se muestra el comportamiento de los conteos para cada uno de los compuestos. Se observa que el comportamiento es lineal, aunque con una pendiente distinta para cada compuesto, como se esperaba. Con esos datos de regresión se calculó el factor de respuesta para cada compuesto, que es la relación entre la concentración en la muestra inyectada al equipo y el área del pico observada en la medición (conteos). En la tabla c) se presentan los datos de los coeficientes de correlación obtenidos y factores de respuestas ((J. L. Sánchez C., 2023).

Usando los factores de respuesta se puede determinar la concentración de los compuestos formados en la reacción de desoxigenación, los valores de factor de respuesta para los compuestos heptadecano (C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>) y Octadecano (C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>) se calculó interpolando con base en su peso molecular y su punto de ebullición (J. L. Sánchez C., 2023).

Tabla a). Soluciones patrón usadas para calibración de cromatógrafo de gases.

Compuesto	PE (°C)	Concentración (mol/l)	Concentración (mol/l)	Concentración (mol/l)
Heptano (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )		0.012	0.065	0.130
Nonano (C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> )	151	0.011	0.055	0.111
Decano (C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> )	174	0.01	0.051	0.102
Undecano (C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> )	196	0.009	0.047	0.094
Tridecano (C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> )	234	0.007	0.038	0.076
Tetradecano (C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> )	252	0.008	0.038	0.076
Pentadecano (C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> )	270	0.007	0.036	0.072
Hexadecano (C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> )	151/286	0.007	0.034	0.068

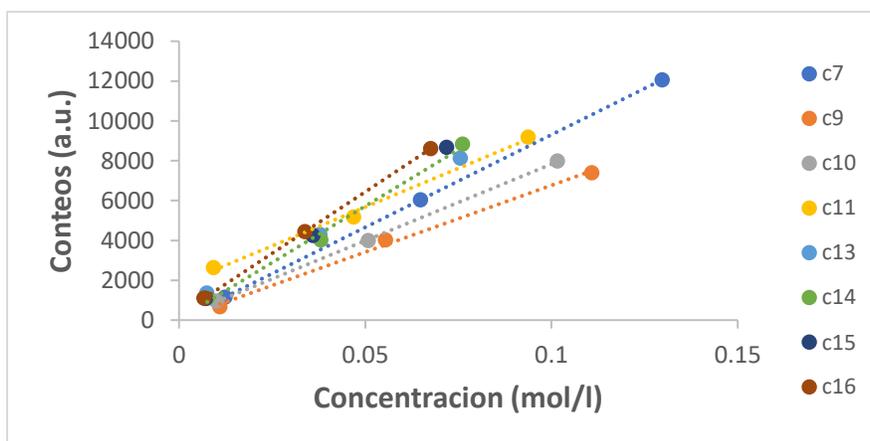


Figura b). Conteos vs concentración para las soluciones patrón de n-alcenos en C12.

Tabla c). Factores de respuestas para distintos alcanos.

Compuesto	Coficiente de correlación	Factor de respuesta a concentración
Heptano (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	1.00	92938
Nonano (C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> )	1.00	67010
Decano (C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> )	0.9998	76812
Undecano (C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> )	0.9956	77861
Tridecano (C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> )	0.9999	99713
Tetradecano (C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> )	0.9943	113246
Pentadecano (C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> )	0.9990	117452
Hexadecano (C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> )	1.00	123476
Heptadecano (C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> )		133901
Octadecano (C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> )		

---

**ANEXO 6. FÓRMULAS PARA CALCULAR CONVERSIÓN, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD GLOBAL.**

Ecuación para la conversión:

$$\text{Conversión} = X_i = \frac{\text{Moles que reaccionaron}}{\text{Moles alimentados}} = \frac{C_{A0} - C_{A \text{ final}}}{C_{A0}}$$

$C_{A0}$  = Concentración inicial mol/L.

$C_{A \text{ final}}$  = Concentración final mol/L.

Ecuación para el rendimiento:

$$\text{Rendimiento} = \frac{C_{\text{producto } i}}{C_{0 \text{ reactivo clave}}}$$

$C_{\text{producto } i}$  = Concentración del producto de interés en mol/L.

$C_{0 \text{ reactivo}}$  = Concentración inicial del aceite usado de canola = 0.08 mol/L

Ecuación para la selectividad global:

$$S_{B/C} = \frac{\text{Moles formadas del producto interes}}{\text{Moles formadas del producto de no interes}} = \frac{C_B}{C_C}$$

$C_B$  = Concentración del producto de interés en mol/L.

$C_C$  = Concentración del producto de no interés en mol/L.

## ANEXO 7. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE RED DE LA Ni<sub>2</sub>MgAl.

La hidrotalcita se modelo con un sistema cristalino hexagonal y se utilizaron los planos (003) y (010). El primer paso fue calcular la distancia interplanar con la Ley de Bragg:

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

$\lambda = \text{longitud de onda del ánodo} = 1.54 \text{ \AA}$ .

$d = \text{distancia interplanar}$ .

$2\theta = \text{posicion del plano que difracta}$ .

$$d_{(hkl)(300)} = 7.7123 \text{ \AA} \quad \text{y} \quad d_{(hkl)(010)} = 1.522 \text{ \AA}$$

Se sustituye el plano (003) en la ecuación de un sistema cristalino hexagonal y despega c:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \Rightarrow \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{0^2 + 0(0) + 0^2}{a^2} \right) + \frac{3^2}{c^2} \Rightarrow \frac{1}{d^2} = \frac{3^2}{c^2}$$

$$c = 3(d_{(300)}) = 3(7.7123 \text{ \AA}) = 23.1369 \text{ \AA}$$

Se sustituye el plano (110) en la ecuación de un sistema cristalino hexagonal y despega a:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \Rightarrow \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{1^2 + 1(1) + 1^2}{a^2} \right) + \frac{0^2}{c^2} \Rightarrow \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{3}{a^2} \right)$$

$$a = \sqrt{4d^2} = 2(d_{(010)}) = 2(1.522 \text{ \AA}) = 3.044 \text{ \AA}$$

El parámetro c' está definido como:

$$c' = \frac{c}{3} = \frac{23.1369 \text{ \AA}}{3} = 7.7123 \text{ \AA}$$

Con los valores calculados se obtiene el volumen de celda:

$$V = 0.866a^2c = 0.866(3.044 \text{ \AA})^2(23.1369 \text{ \AA}) = 0.1856 \text{ nm}^3 = 185.65 \text{ \AA}^3$$

### Cálculo de parámetro a de los óxidos Ni<sub>2</sub>MgAl-C.

Se sustituye el plano (111) en la ecuación de un sistema cristalino hexagonal y despeja a:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \Rightarrow \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{2^2 + 2(0) + 0^2}{a^2} \right) + \frac{0^2}{c^2} \Rightarrow \frac{1}{d^2} = \frac{16}{3a^2}$$

$$a = \sqrt{\frac{16d^2}{3}}$$

Se sustituye el plano (111) en la ecuación de un sistema cristalino cubico y despeja a=c :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \Rightarrow \frac{1}{d^2} = \frac{1^2+1^2+1^2}{a^2} \Rightarrow \frac{1}{d^2} = \frac{3}{a^2} \Rightarrow a = \sqrt{3d^2}$$

Volumen de celda para un sistema cristalino cubico: a<sup>3</sup>

Tabla a): Parámetros de red del NiO-MgO.

Temperatura (°C)	2θ (Grados)	θ (Grados)	Ley de brag	Sistema Hexagonal a (Å)	Sistema Cúbico a (Å)	Volumen de celda a <sup>3</sup> (Å <sup>3</sup> )
300	36.836	18.418	2.437116696	5.628279921	4.221209941	75.21610786
400	37.1127	18.55635	2.419579064	5.587778496	4.190833872	73.60398636
500	37.2115	18.60575	2.413381373	5.573465542	4.180099157	73.03982964
600	37.2708	18.6354	2.409677587	5.564912014	4.17368401	72.7040655
700	37.2905	18.64525	2.408449812	5.56207659	4.171557442	72.59298998

## ANEXO 8. CÁLCULO DEL TAMAÑO DE CRISTALITO DE LA HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

El cálculo del tamaño de cristalito de la se realizó con la ecuación de Scherrer, que se muestra a continuación:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} = \frac{(0.9)(1.54\text{Å})}{(11.0489^\circ - 11.8598^\circ)\left(\frac{0.0174533\text{Radianes}}{1^\circ}\right) \cos\left(\frac{11.484}{2}\right)} = 98.42\text{Å}$$

$D$  = Diámetro del tamaño promedio del cristal (Å).

$\lambda$  = Longitud de onda de los rayos X utilizados = 1.54 Å

$K$  = Factor de forma del cristal = 0.9

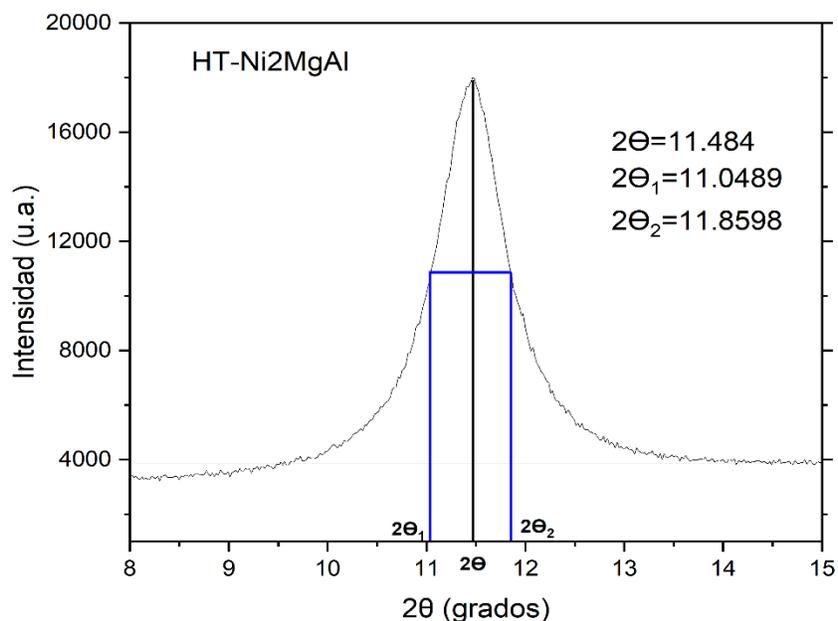
$\theta$  = Punto medio

$FWHM_{medio} = 2\theta_2 - 2\theta_1 =$  Ancho de la mitad del pico

$FWHM^2_{Instrumental} =$  Error instrumental = 0

$B = (FWHM^2_{medio} - FWHM^2_{Instrumental})^{1/2}$  (radianes).

Como primer paso se toma el pico de mayor intensidad del difractograma de la hidrotalcita Ni<sub>2</sub>MgAl. Se toma la posición  $2\theta$  y se toma su ancho medio como se muestra en la imagen. Los valores se sustituyen en la ecuación de Scherrer.



### ANEXO 9. CÁLCULO DE LA CRISTALINIDAD DE LA HT-Ni<sub>2</sub>MgAl.

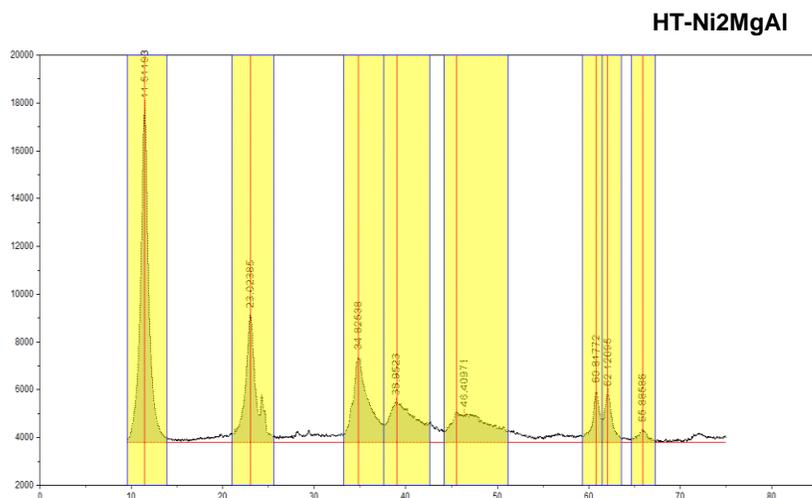
Como primer paso se traza una línea base en el difractograma de la HT-Ni<sub>2</sub>MgAl y se obtiene el área total de las señales del difractograma como se muestra en figura a) y tabal b). Posteriormente se calcula el área total del difractograma y se aplica la ecuación:

$$Cristalinidad = X_c = \frac{Area\ total\ de\ las\ señales}{Area\ total\ del\ difractograma} \times 100 = \frac{45657.93412}{53042.62149} = 86.07\%$$

Tabla. Datos por señal y área total.

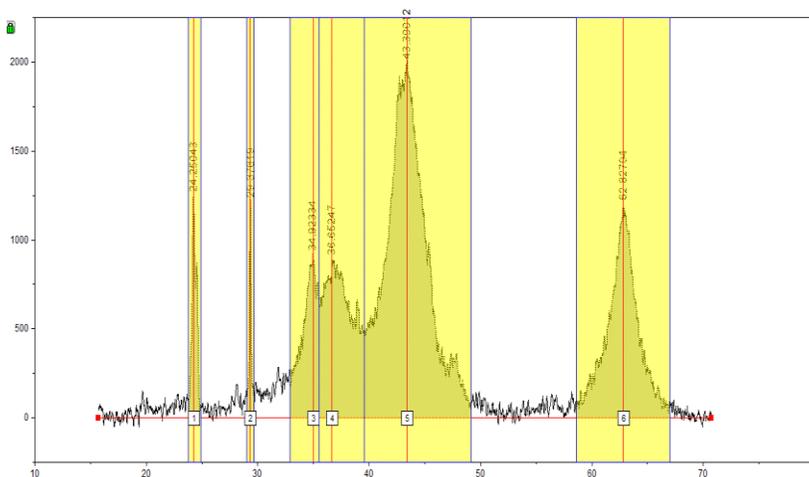
Posición 2θ (grados)	Área (u.a)
11.4642	14856.79915
22.9938	7489.53458
34.82	7111.59421
39.0125	5667.7635
45.5387	5928.98825
60.8059	1993.32582
62.0716	1986.56925
65.8686	623.35936
Área total de las señales	45657.93412
Área total	53042.62149
Cristalinidad	86.07%

Figura a). Área de las señales.

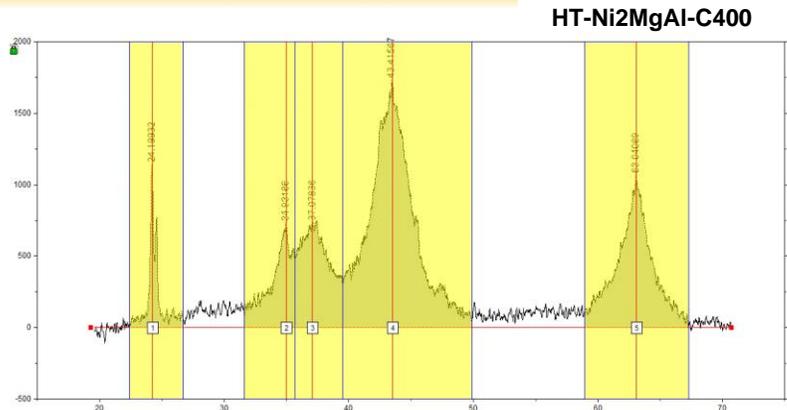


Posición 2θ (grados)	Área (u.a)
24.2281	611.05663
29.3464	269.78139
34.9784	1431.97632
36.8755	2762.91945
43.4166	8189.10063
62.8028	3560.02929
Área total de las señales	16824.86372
Área total	18538.87604
Cristalinidad	90.754%

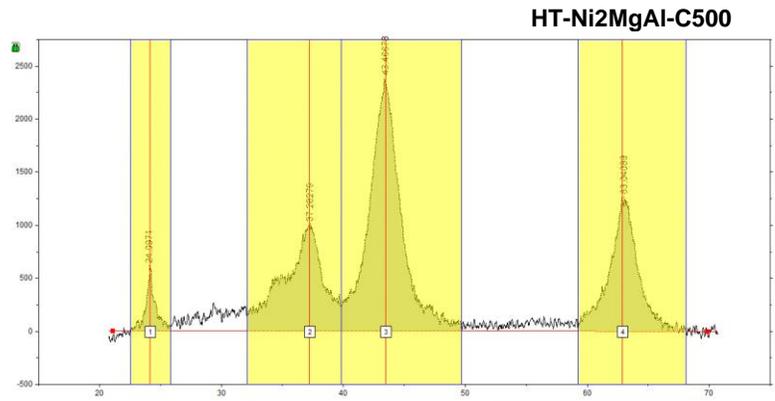
HT-Ni<sub>2</sub>MgAl-C300



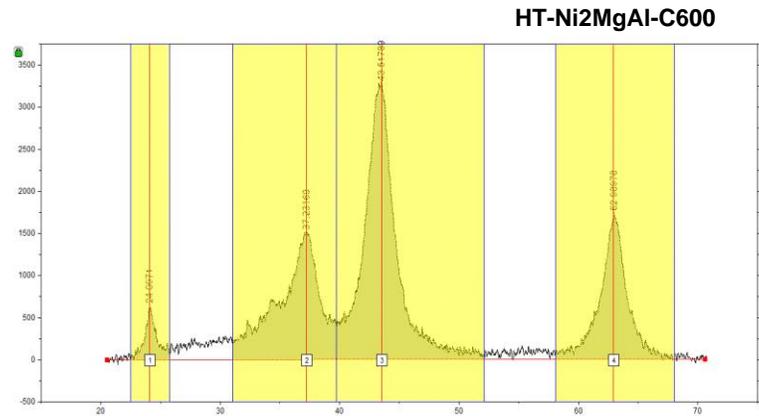
Posición 2θ (grados)	Área (u.a)
24.2281	761.87163
34.9784	1383.72731
37.4283	2082.18146
43.4857	6821.53989
63.0795	3239.51266
Área total de las señales	14288.83295
Área total	15872.13907
Cristalinidad	90.025%



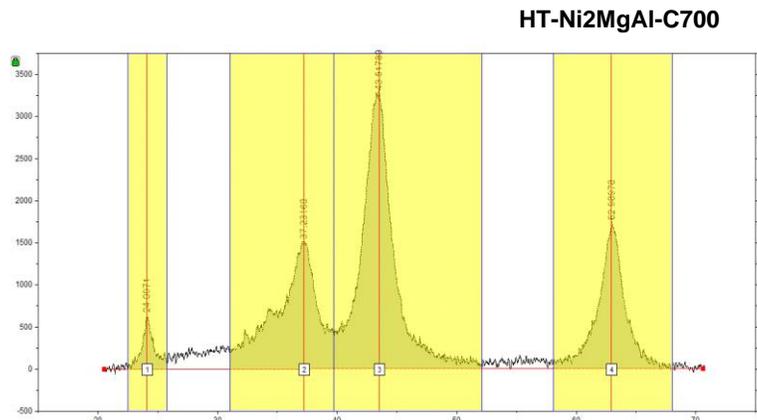
Posición 2θ (grados)	Área (u.a)
24.1688	521.82502
37.2312	3753.05406
43.3771	7217.80084
62.8621	3425.38555
Área total de las señales	14918.06546
Área total	16407.51976
Cristalinidad	90.922%



Posición 2θ (grados)	Área (u.a)
24.1886	735.02863
37.251	6000.32436
43.5155	10251.4363
62.9609	4503.43359
Área total de las señales	21490.22287
Área total	23048.01342
Cristalinidad	93.241%



Posición 2θ (grados)	Área (u.a)
24.1293	377.51274
37.0336	2227.04619
43.3574	4896.71746
62.8819	2627.04644
Área total de las señales	10128.32283
Área total	10677.47475
Cristalinidad	94.857%



ANEXO 10. CLASIFICACIÓN IUPAC DE LAS ISOTERMAS Y HISTÉRESIS.

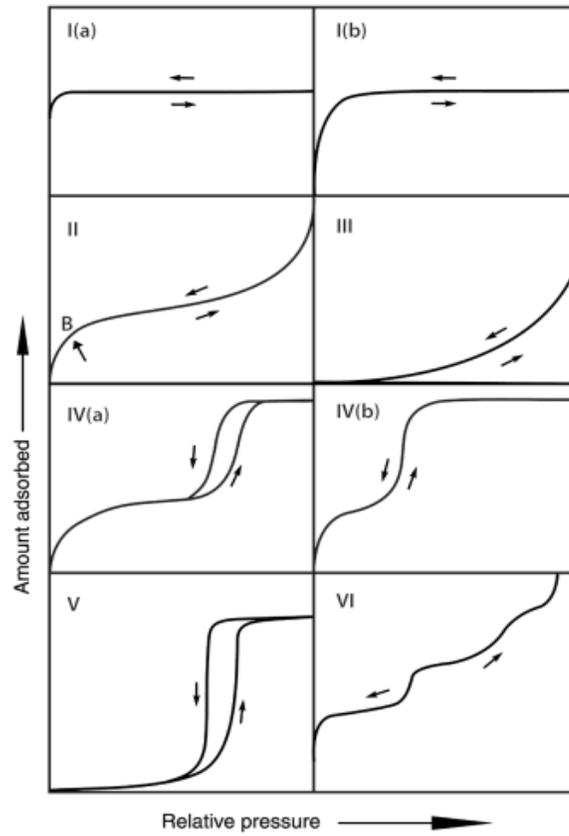


Figura a). Clasificación de isothermas de fisisorción.

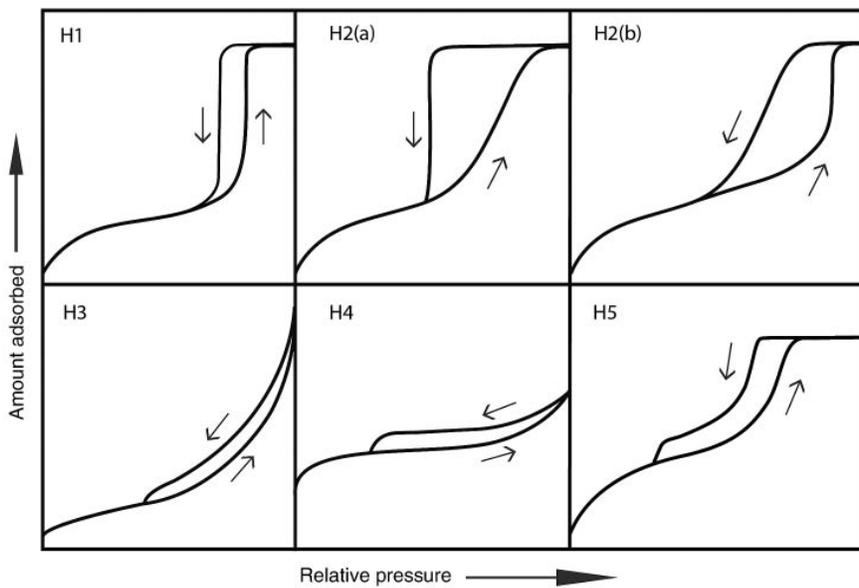


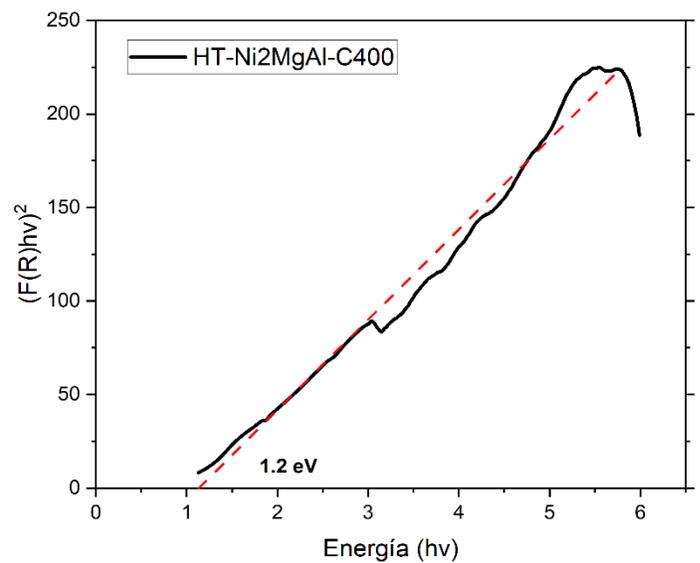
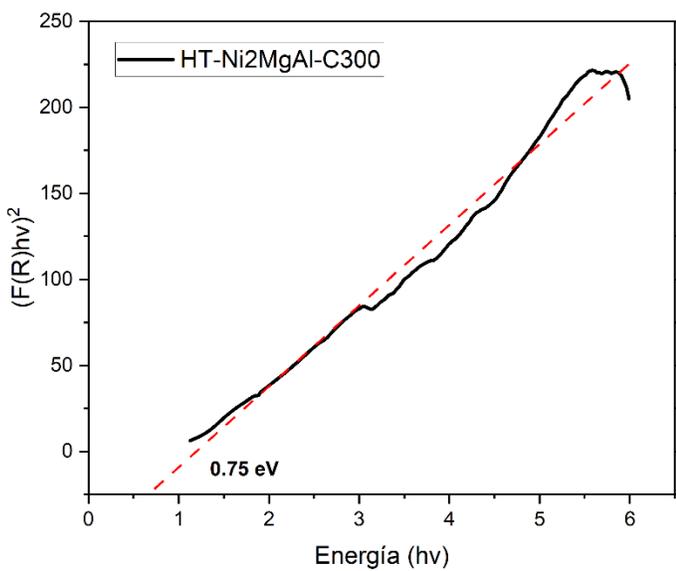
Figura b). Clasificación de bucles de histéresis.

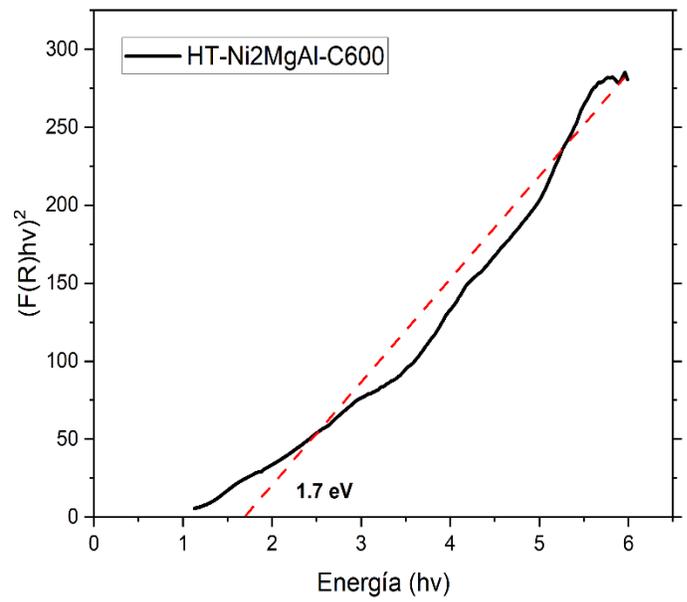
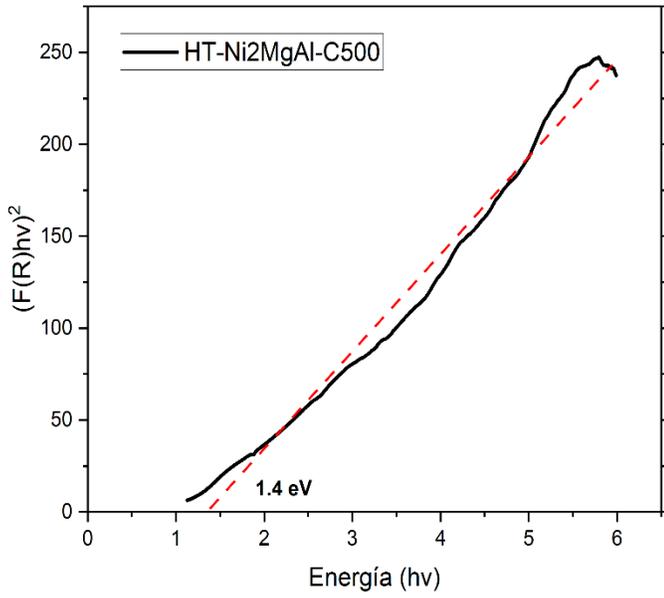
## ANEXO 11. SEÑALES TGA Y DSC.

Phenomenon	TGA	DSC
Thermal decomposition		
Oxidative decomposition		
Oxidation		
Dehydration		
Sublimation / Evaporation		
Melting		
Crystallization		
Glass transition		

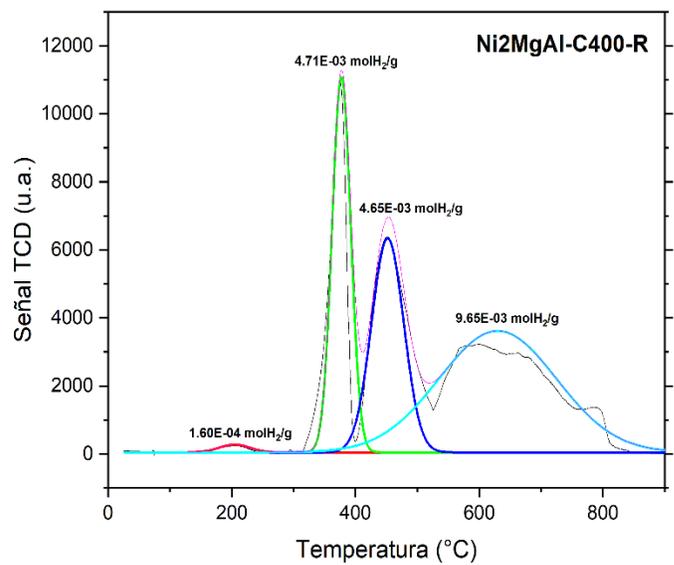
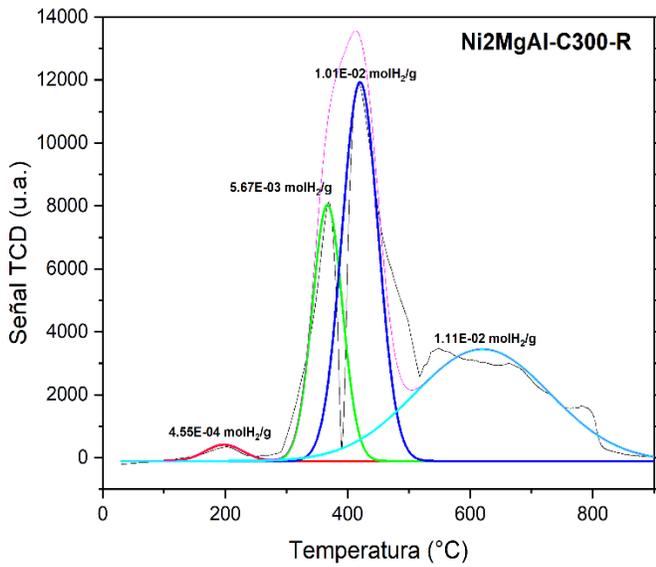
Fuente: [107]

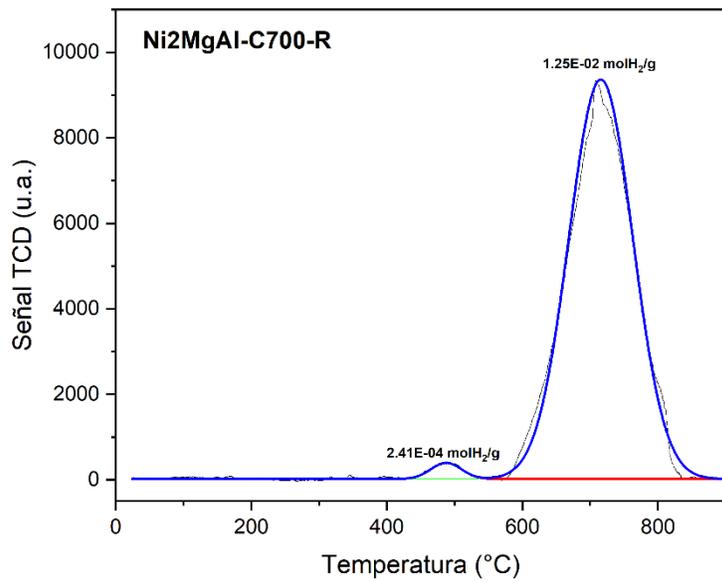
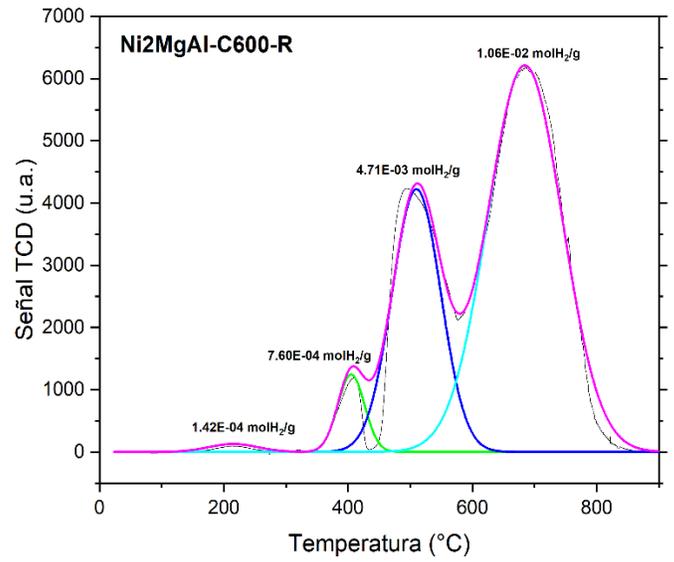
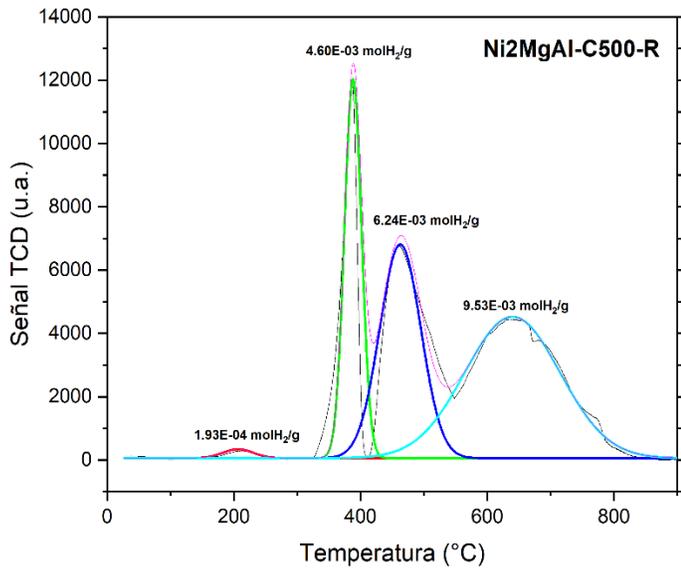
## ANEXO 12. CÁLCULO DE BANDA GAP DE ÓXIDOS MIXTOS.



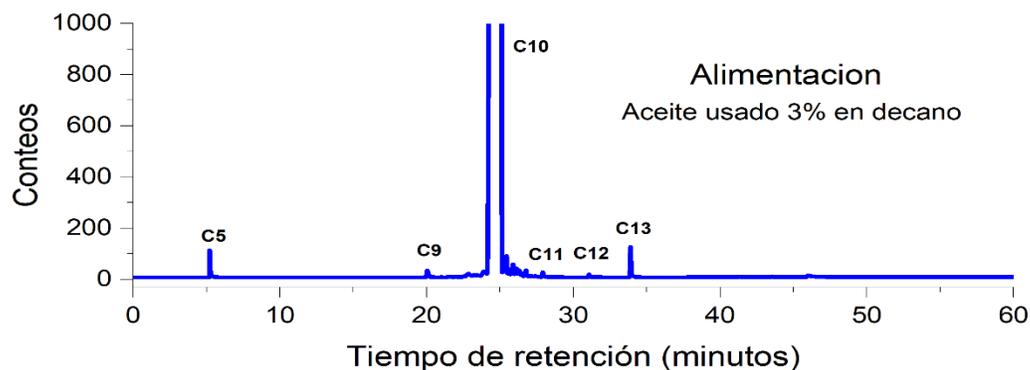
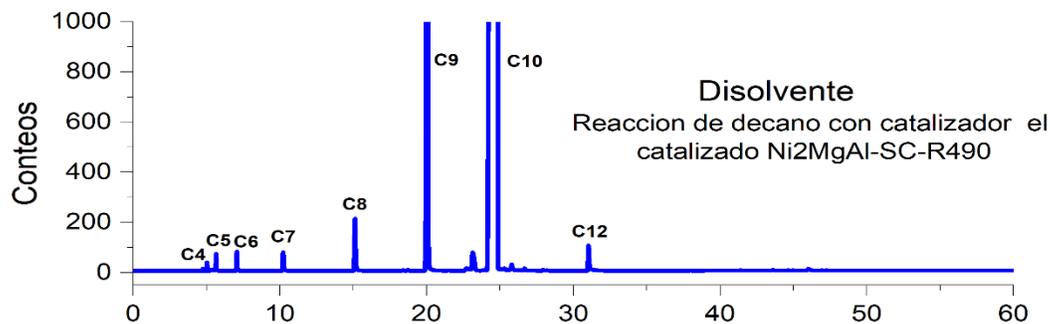
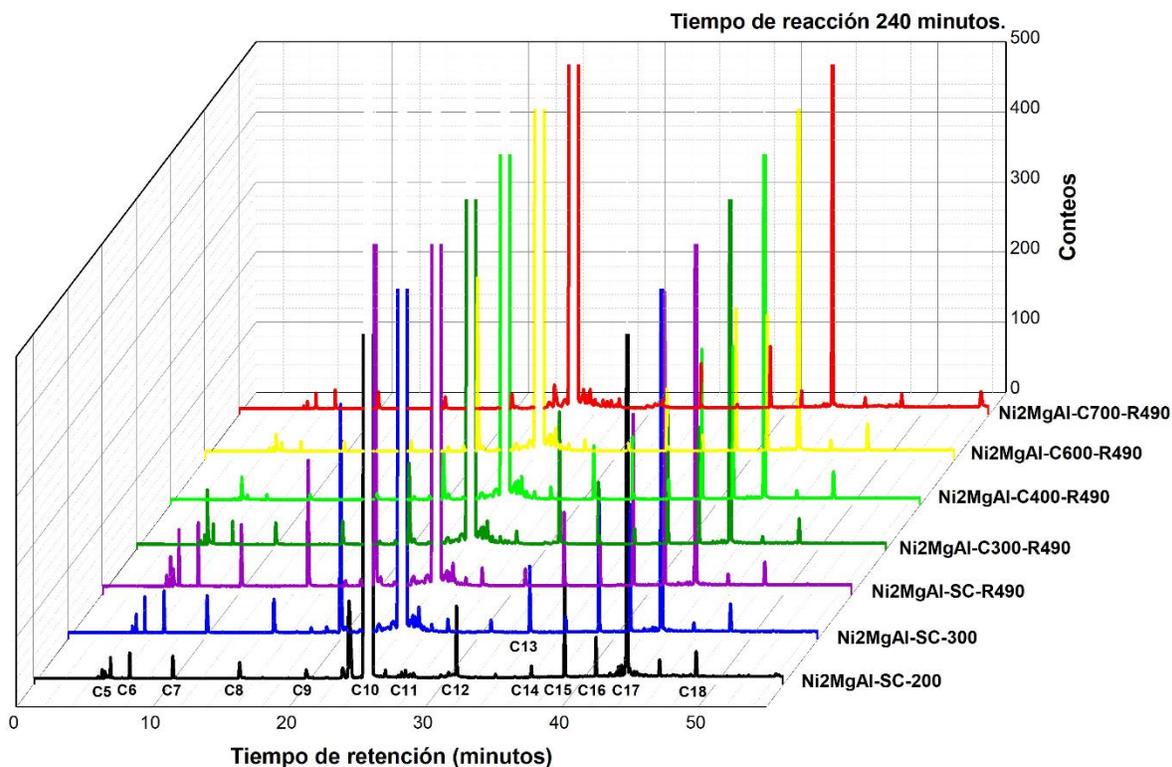


ANEXO 13. DECONVOLUCIONES DE TPR.





ANEXO 14. HIDROCARBUROS, ALIMENTACIÓN Y DISOLVENTE.



ANEXO 15. DISTRIBUCIÓN DE ERRORES DEL AJUSTE CINÉTICO.

