



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA
ÁREA PROCESOS: INGENIERÍA DE PROCESOS

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES BASADOS EN HIDROTALCITAS Ni-Mg-Al EN
LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE ACEITE DE RICINO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
MAESTRO EN INGENIERÍA JOSÉ LUIS SÁNCHEZ CUPIL

TUTOR: DOCTOR ROGELIO CUEVAS GARÍA
FACULTAD DE QUÍMICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DR. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE, FACULTAD DE QUÍMICA
DR. JORGE FERNANDO RAMÍREZ SOLÍS, FACULTAD DE QUÍMICA

CDMX, MÉXICO, FEBRERO 2024



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice

1. Introducción	5
1.1. Diesel.....	7
2. Antecedentes	9
2.1. Biodiesel.....	9
2.1.1. Síntesis de Biodiesel	9
2.3.2 Mecanismos para la transesterificación de triglicéridos.....	10
2.2. Diesel verde.....	12
2.2.1. Síntesis de Diesel verde	12
2.3. Hidrotalcitas.....	13
2.3.1. Productos de calcinación de las hidrotalcitas.	15
2.3.2. Hidrotalcitas reducidas.....	15
2.3.3. Hidrotalcitas en la producción de biodiesel	16
2.4. Producción de diesel verde.....	17
3. Objetivo general:.....	20
3.1. Objetivos particulares:.....	20
4. Hipótesis.....	21
5. Desarrollo Experimental.....	22
5.1. Síntesis de Hidrotalcitas.....	22
5.2. Caracterización de los materiales.....	23
5.2.1. Medición del área superficial y determinación de volumen de poro	23
5.2.2. Adsorción de metanol seguida por FT-IR	24
5.2.3. Reducción a Temperatura Programada	24
5.2.4. Microscopía electrónica de transmisión	26
5.2.5. Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X con energía dispersiva (SEM-EDX).	26
5.3. Reacciones de Producción de biodiesel.....	27
5.3.1. Reacciones de transesterificación	27
5.3.2. Materia Prima: Aceite de ricino.....	27
5.3.3. Caracterización de aceite de ricino	27
5.3.4. Cromatografía de gases acoplada al espectrómetro de masas (GC-MS).....	28
5.3.5. Obtención del catalizador.....	28

5.3.6.	Reacciones	28
5.4.	Producción de diesel verde (Hidrotratamiento: HDT)	29
5.4.1.	Obtención del catalizador metálico.....	29
5.4.2.	Reacciones	30
5.4.3.	Reacciones de producción de diesel verde.	30
5.4.3.1.	Caracterización del ácido esteárico.	31
6.	Resultados y su análisis	33
6.1.	Difracción de rayos X.	33
6.1.1.	DRX hidrotalcitas	33
6.2.	Fisorción de Nitrógeno.	34
6.3.	Síntesis de Biodiesel.....	35
6.3.1.	DRX de hidrotalcitas calcinadas.....	35
6.3.2.	Reacción de transesterificación de aceite de ricino.....	36
6.3.3.	Adsorción de metanol por seguida por espectroscopía infrarroja	41
6.3.4.	Relación entre la adsorción de metanol y la actividad catalítica en la transesterificación.....	47
6.3.5.	Conclusiones.....	49
6.4.	Producción de diesel verde.....	50
6.4.1.	DRX de hidrotalcitas reducidas.....	50
6.4.2.	Reducción a Temperatura Programada	51
6.4.3.	Microscopía electrónica de Barrido (SEM)-Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS),	54
6.4.4.	Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	57
6.4.5.	Identificación de las fases cristalográficas de Ni (Difracción de electrones de área selecta)	62
6.4.6.	Análisis de actividad de HDO.....	65
6.4.6.1.	Esquema de reacción para HDT	71
6.4.7.	Relación entre especies reducibles de Níquel y la actividad para la hidrogenación de aceites	75
7.	Conclusiones.....	83
8.	Anexos	84
	Anexo I. Cálculo de las concentraciones de las soluciones para la síntesis de hidrotalcitas por coprecipitación.....	84

Anexo II. Isotermas de adsorción.	88
Anexo III. Calibración de cromatógrafo para identificación de productos de reacción de hidrotratamiento.	89
Anexo IV. Calibración de metanol adsorbido por IR.....	91
Anexo V. Áreas de picos deconvolución de adsorción de metanol.....	94
Anexo VI. Ecuaciones de transesterificación de aceite de ricino.	95
Anexo VII. Ecuaciones cinéticas para el proceso de hidrogenación del “ácido esteárico”.....	97
Anexo VIII. Cálculos análisis microscopía electrónica de transmisión.....	100
Anexo IX. Cromatografía de reacción HDO de ácido esteárico	102
Anexo X. Cálculos de termogramas de Reducción a Temperatura Programada.....	104
Anexo XI. Relación entre los análisis de reducción a temperatura programada con la actividad catalítica para HDT.	105
Anexo XII. Difracción de electrones de área selecta	107
9. Referencias.....	109

1. Introducción

Los niveles de contaminación atmosférica han aumentado en tiempos recientes, debido al incremento en el consumo de combustibles fósiles en el sector transporte, especialmente gasolina y diésel. De acuerdo con el Agencia Internacional de Energía (*World Energy Outlook 2021*, 2021) para el año 2018, (Figura 1) los derivados del petróleo (sin contar gas natural) representaban más del 30% del total de energéticos producidos.

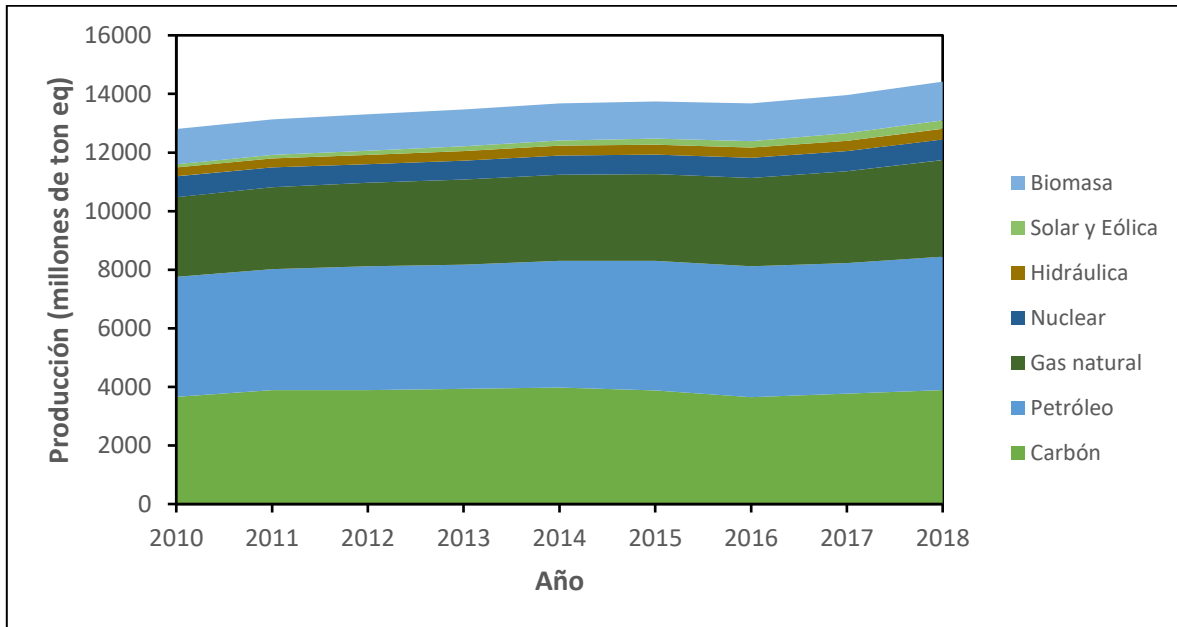


Figura 1. Producción energética a nivel mundial 2010-2018 (*World Energy Outlook 2021*, 2021)

En concordancia con el aumento en el consumo de combustibles, la emisión de contaminantes también presenta un aumento significativo con el tiempo (Figura 2). Esto muestra que hay una relación directa entre el uso de los combustibles fósiles y los índices de contaminación a nivel mundial; Junto a la Figura 1, la Figura 2 muestra que es claro que hay una relación entre la quema de combustibles fósiles y los niveles de contaminación a nivel mundial, es decir que para reducir los niveles de contaminación hay que hacer algo con el uso de combustibles fósiles. Con esta correlación la única solución es que para reducir la contaminación hay que disminuir el uso de combustibles fósiles. Adicionalmente. en la Figura 1 también se deduce que, pese al intento de implementar el uso de combustibles más limpios de manera general, aún queda mucho camino por recorrer para que las energías renovables ocupen el lugar de las no renovables.

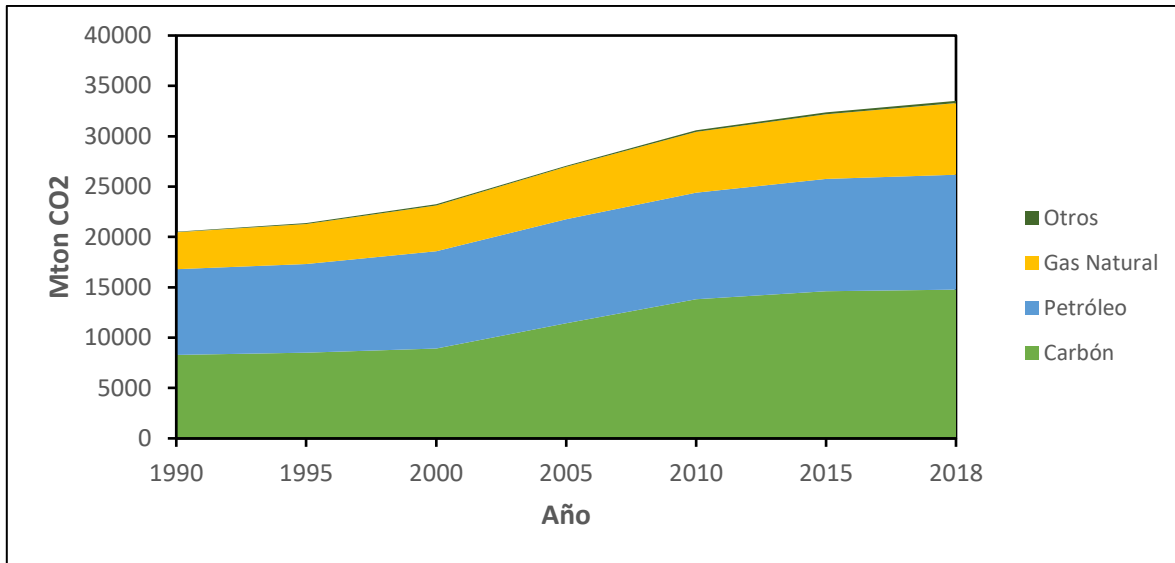
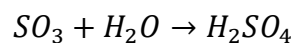
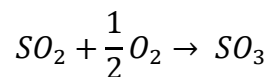


Figura 2. Emisión de CO₂ mundial por tipo de alimentación 1990-2018 (*World Energy Outlook 2021, 2021*).

Además del aumento de CO₂ en la atmósfera, otro problema asociado a los combustibles fósiles es el contenido de contaminantes en forma de compuestos azufrados, nitrogenados, metales pesados etc. Estos contaminantes tienen importantes efectos en la atmósfera. Por ejemplo, en el caso de los compuestos organoazufrados, al quemarse producen óxido de azufre, que en la atmósfera se oxidan, reaccionan con el agua y producen ácido sulfúrico (H₂SO₄), dando lugar al fenómeno conocido como lluvia ácida (Burns et al., 2016).



Una alternativa a estos combustibles son los biocombustibles. Los biocombustibles se obtienen de fuentes renovables como grasas, aceites, desechos orgánicos, etc. En fin, biomasa. Dado que esta proviene de fuentes biológicas, está compuesta principalmente de C, H y O; entonces está libre de los contaminantes que si se encuentran presentes en el petróleo fósil (Aslam et al., 2022). Además, siendo una fuente renovable, como su nombre lo indica, se produce constantemente recuperándose la materia prima, sin el riesgo de que lleguen a agotarse, al menos en un futuro (Ma et al., 1998), (Karmakar et al., 2010).

1.1. Diesel

El Diesel es un combustible derivado del petróleo y está conformado principalmente por moléculas de entre 16 y 22 carbonos, siendo estas parafinas, naftenos y en menor medida olefinas, con un punto de ebullición que va del rango de 180- 340 °C (Tabla 1). El diésel tiene un calor específico mayor al de la gasolina, por lo que los motores de este combustible generan más energía por unidad de masa.

El diésel es usado principalmente en los motores que funcionan con el llamado ciclo diésel donde se espera que la ignición se presente por compresión. Dentro del cilindro, con el combustible inyectado en forma de spray junto con el aire a temperatura elevada.

Los principales usos del diésel son:

- Transporte terrestre
- Transporte ferroviario
- Envío marítimo
- Generación eléctrica
- Transporte militar (Lois et al., 2003).

Tabla 1. Propiedades del diésel fósil

Formula química	C8–C25
Peso molecular promedio	200
Gravedad específica	0.85
Punto de ebullición (°C)	180–340
Autoignition temperature (°C)	315
Flash point (°C)	60–80
Capacidad calorífica (kJ/kg)	42800-45800
Límites de flamabilidad (vol%)	1.0–6.0

En la Tabla 1, se puede ver que este combustible tiene un poder calorífico de entre 42-46 MJ/kg por lo cual se utiliza tanto en la industria del transporte.

Entre los problemas que presenta el diésel, al igual que la mayoría de combustibles obtenidos del petróleo es la presencia de contaminantes, específicamente el azufre, en

forma de compuestos refractarios, el cual, como se ve en la Tabla 2, puede estar hasta en 3% en peso, sin embargo, las normas internacionales demandan diésel de bajo y ultrabajo azufre (ULSD por sus siglas en inglés), cuyo contenido debe ser 10-15 ppm, este resultado es posible con los procesos actuales, aunque requiere un coste significativo para alcanzar esos estándares (Lois et al., 2003).

Tabla 2. Composición del diésel fósil (Lois et al., 2003)

Elementos	Contenido (% peso)
Carbón	83.90–86.80
Hidrógeno	11.40–14.00
Azufre	0.06–3.00
Nitrógeno	0.11–1.70
Oxígeno	0.5
Metales (Fe, V, Ni, etc.)	0.03

Otro inconveniente es que, dado que su contenido de parafinas es alto, es posible que estas solidifiquen a bajas temperaturas, el punto de nube y pour point son algunos métodos típicos para clasificar las propiedades de flujo del diésel.

Es así como, ante la necesidad de la substitución del diésel convencional se han propuesto sustitutos al diésel convencional: el Biodiesel y el diésel verde.

2. Antecedentes

Entre los biocombustibles que se investigan como sustitutos o complementos de los derivados del petróleo, podemos encontrar una gran variedad, como biogas, bioetanol, biodiesel, biocrudo, entre otros; habiendo una amplia variedad de acuerdo con las necesidades. Podemos destacar los que provienen de aceites y grasas, destinados a la sustitución del diésel que como se dijo es un combustible con alta demanda.

2.1. Biodiesel

En primer lugar, podemos mencionar el biodiesel o FAME, por sus siglas en inglés (Fatty acid methyl esters), que consiste en una mezcla de metil-ésteres de ácidos grasos de cadenas de entre 10-22 carbonos de longitud. Estos metil-ésteres se obtienen por la reacción de transesterificación de triglicéridos de aceites y grasas con un alcohol de cadena corta (metanol, etanol, etc.); en esta reacción además se suele obtener el glicerol como producto secundario (Loteró et al., 2006). El biodiesel puede usarse como sustituto del diésel convencional en vehículos, principalmente en forma de mezcla con el primero. Pues tiene un poder calorífico similar y unas propiedades parecidas. Por su origen biológico, no contienen contaminantes típicos como azufre, nitrógeno ni metales pesados. Aunque si contiene cierto porcentaje de oxígeno. En principio, pudiera usarse en un porcentaje de 100% en los motores de vehículos con algunas modificaciones menores. En la realidad, no se recomienda usar mezclas más allá del 15%V/V, que da lugar al llamado BD15 puesto que en climas fríos existe el riesgo de la formación de gomas en la mezcla del biodiesel. (ASTM D6751-15 International, 2020).

2.1.1. Síntesis de Biodiesel

La reacción de transesterificación consiste en la sustitución nucleofílica de un grupo R en un éster determinado, por el grupo R' del alcohol usado. Pueden usarse catalizadores ácidos o básicos, que a su vez pueden ser homogéneos o heterogéneos.

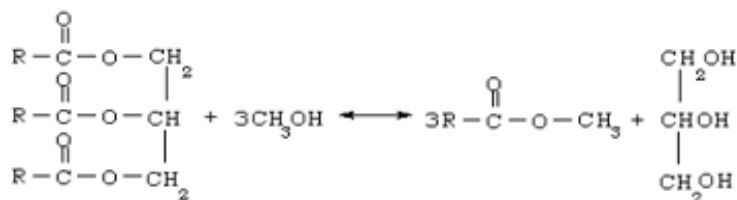


Figura 3. Reacción de transesterificación de triglicérido con metanol (Formo & Company, 1953).

Por el momento, los catalizadores homogéneos presentan una mejor actividad hacia la transesterificación que los heterogéneos, alcanzando conversiones altas en poco tiempo, por ejemplo, el metóxido de sodio es capaz de alcanzar una conversión del 100% de los triglicéridos en menos de una hora ((Gros1949, n.d.), (Anastopoulos et al., 2009)). Sin embargo, en condiciones industriales no es muy conveniente el uso del metóxido o de catalizadores homogéneos en general; pues, tras la reacción es difícil recuperarlo para reutilizarlo, lo que a la larga se refleja en gastos de operación más altos (Vonortas & Papayannakos, 2014), (Lu et al., 2009), (Di Serio et al., 2005; Lotero et al., 2005).

Los catalizadores heterogéneos son más convenientes para el uso a nivel industrial porque su recuperación es más fácil, permitiendo que se puedan utilizar por varios ciclos. Entre los catalizadores heterogéneos ácidos que se han probado con éxito se encuentran las resinas de intercambio iónico (Shibasaki-Kitakawa et al., 2007), (López et al., 2007), zirconia (Yadav & Nair, 1999), zeolitas (Kumar et al., 2012), sílica (F. Guo et al., 2012), heteropoliácidos (Helwani et al., 2009). La aplicación de catalizadores heterogéneos ácidos es interesante en el caso de materias primas con altas cantidades de ácidos grasos libres. Pero con este tipo de catalizadores, pueden presentarse reacciones indeseadas en el proceso, otra desventaja es su sensibilidad a la presencia de agua (Deng et al., 2011). En contraste, los catalizadores heterogéneos básicos, son menos sensibles a la presencia de agua, además de que en general tienen una mayor actividad que los ácidos (Kumar et al., 2012). Algunos ejemplos de materiales estudiados son óxidos metálicos alcalinos (X. Liu et al., 2008), zeolitas alcalinas (Xie et al., 2007), (Suppes et al., 2004) y arcillas (D’Cruz et al., 2007).

2.3.2 Mecanismos para la transesterificación de triglicéridos

Para explicar cómo se lleva a cabo la transesterificación de aceites con alcoholes sobre catalizadores básicos heterogéneos, actualmente se proponen dos mecanismos

Por el mecanismo tipo Eley-Rideal (ER) donde el alcohol se adsorbe sobre el sitio catalítico, tras lo cual se disocia formando un ion alcóxido, el cual ataca al carbón polarizado positivamente del triglicérido, que se encuentra en la fase líquida (Bender, 1960).



Figura 4. Mecanismo Eley-Rideal de transesterificación (Lotero et al., 2006).

También está la propuesta del tipo de mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH); en este caso ambos reactivos se adsorben sobre dos sitios activos del catalizador y el alcohol se disocia, además de que el carbonilo del triglicérido se protona. Después se forma un intermediario

tetraédrico entre el alcoxi y el grupo carbonilo protonado. Finalmente, se forma el alquil éster por un lado y un diglicérido por el otro (Dossin et al., 2006). Los pasos se representan en la Figura 5.

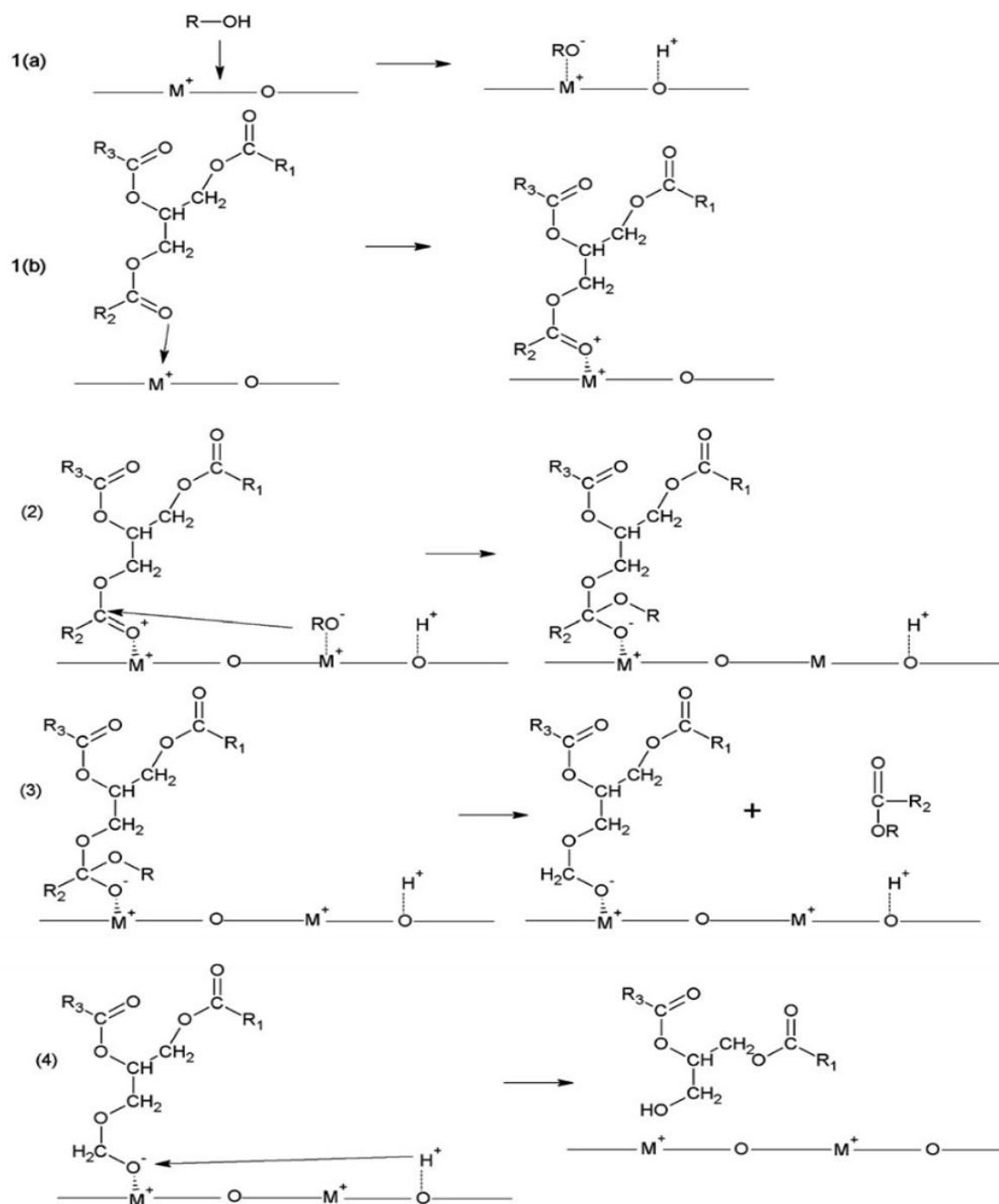


Figura 5. Pasos de transesterificación catalizador básico heterogéneo. Tipo Langmuir-Hinshelwood (Endalew et al., 2011).

Si se desea aclarar cuál de los modelos propuestos para la reacción de transesterificación en catalizadores heterogéneos básicos es la adecuada, es necesario identificar si sobre la superficie del catalizador se adsorben uno o ambos reactivos, además de las especies que se forman y que participan en la reacción.

2.2. Diesel verde

En segundo lugar, tenemos un biocombustible con una composición idéntica al diésel convencional que se está investigando recientemente, es el llamado “diésel verde”; se obtiene mediante el hidrotratamiento (HDT) de aceites vegetales. La reacción consiste en tratar con hidrógeno los triglicéridos en los aceites y grasas a altas temperaturas ($>200^{\circ}\text{C}$) ((Aslam et al., 2022), (Vonortas & Papayannakos, 2014), (Orozco et al., 2017)), para convertirlos en hidrocarburos de cadenas de entre 10-22 carbonos. Una ventaja del diésel verde es que al igual que el biodiésel (y a diferencia del diésel convencional) no contiene compuestos tóxicos como los organoazufrados, nitrogenados, metales pesados etc. Que son responsables de graves daños a la atmósfera. Gracias a que este producto tiene las mismas características que el diésel fósil (mezcla de hidrocarburos $\text{C}_{10}\text{-C}_{22}$), puede usarse en los motores de los vehículos actuales sin realizar ninguna modificación a los mismos.

2.2.1. Síntesis de Diesel verde

La reacción de síntesis del diésel verde se lleva a cabo en condiciones similares al hidrotratamiento de hidrocarburos derivados del petróleo, un proceso bien conocido en la industria que se realiza en presencia de hidrógeno y con catalizadores sólidos. En este proceso ocurren diferentes reacciones como la hidrodeseoxigenación (eliminación de átomos de oxígeno), hidrodicarbonilación (eliminación de grupo carbonilo) e hidrod Descarboxilación (eliminación de grupo carboxilo) como se representa en la Figura 6.

Se han probado distintos tipos de catalizadores: sulfurados que están constituidos principalmente por sulfuro de molibdeno promovidos con cobalto o níquel con algún soporte (Pattanaik & Misra, 2017). Otra alternativa para esta reacción son los metales nobles reducidos (Pt, Pd, Ru) sobre soportes ácidos o básicos. También se puede utilizar otros metales con propiedades hidrogenantes (Ni,Co).

De manera general sobre los soportes se puede decir que: Los soportes ácidos tienen buen desempeño para la reacción, pero presentan la desventaja de que son muy susceptibles a la coquización ((de Oliveira Camargo et al., 2020), (Toba et al., 2011a), (Shu et al., 2014), (Srifa et al., 2015)). En cambio, los soportes básicos, en los cuales se puede adsorber más fácilmente el grupo funcional $-\text{COOH}$ que es un ácido orgánico lo que permite que se lleve a cabo la ruptura del enlace C-C, según (Y. Liu et al., 2017), (Patil & Vaidya, 2018).

Los mejores resultados corresponden a los metales nobles ((Kon et al., 2017), (Janampelli & Darbha, 2019), (Bejblová et al., 2005; Serrano-Ruiz et al., 2010)); (sin embargo, estos son significativamente más caros por lo que a menudo no son viables para el uso a nivel industrial. Por otra parte, los catalizadores sulfurados tienen desempeños aceptables, pero requieren una etapa previa de activación, mediante un agente sulfurante. Adicionalmente la presencia del azufre durante el proceso implica de cierta manera “agregar” azufre al aceite, es decir, adicionar un contaminante, lo que se debe evitar, pues se busca obtener un combustible más limpio.

Por esta razón, consideramos, en el presente trabajo que es más viable el uso de catalizadores reducidos, dado que se ha demostrado que realizan el trabajo sin el inconveniente de “ensuciar” el producto final. Entre los catalizadores reducidos que se han probado destacan los de níquel, porque es buen hidrogenante, por su capacidad de disociar el hidrógeno, permitiéndole así reaccionar con los aceites.

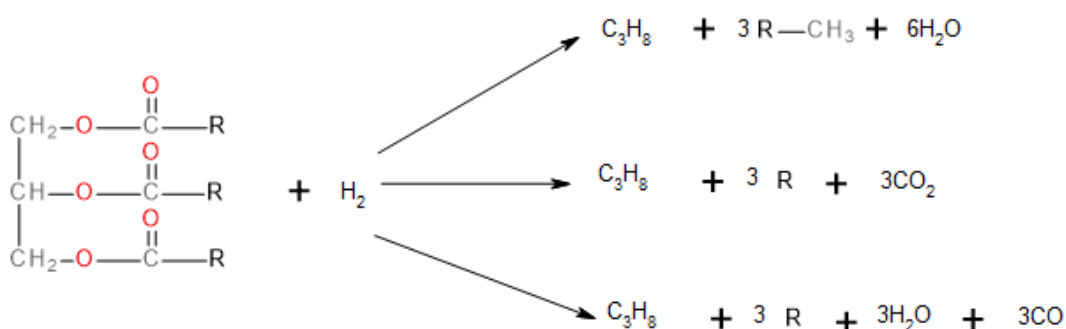
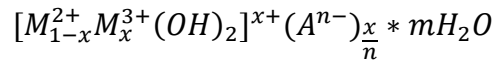


Figura 6. Reacciones del hidrotratamiento de aceites vegetales.

Resumiendo, para estas reacciones de producción de biocombustibles serían deseables materiales que cuenten con un metal reductor que ayude en la disociación del hidrógeno, y en el rompimiento de enlaces C-C, C-O presentes en las moléculas de grasas y aceites usados como materia prima, propiedades que proporciona el Ni. Soportes con características básicas para tener un mejor rendimiento y selectividad hacia los productos de más valor. Por lo cual en este trabajo se eligen trabajar con materiales tipo hidrotalcita, que son materiales básicos que cumplen con varias de las propiedades mencionadas, entre ellas que se puede modificar su composición a voluntad para obtener un catalizador con propiedades reducibles, usando un metal con estas características, como lo es el níquel.

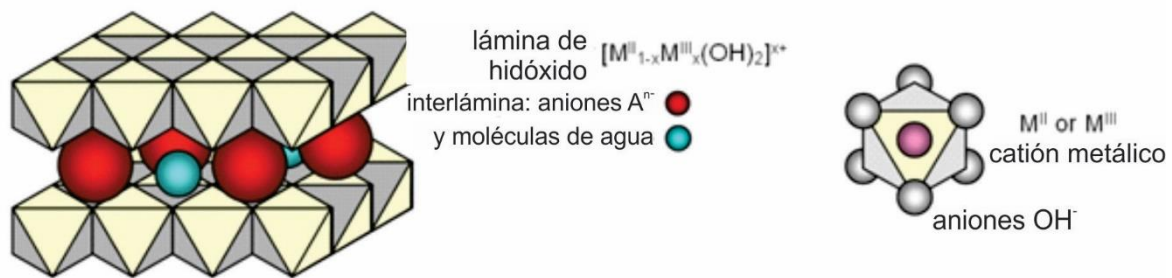
2.3.Hidrotalcitas.

Los materiales tipo hidrotalcitas o hidróxidos dobles laminares (LDH por sus siglas en inglés) son sólidos con estructura laminar y propiedades de intercambio aniónico. Su fórmula general es:



Donde M^{2+} es un catión divalente (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} etc.), M^{3+} es un catión trivalente (Al^{3+} , Fe^{3+}) y A es un anión de compensación de carga n-, (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} o NO_3^- etc.).

Las hidrotalcitas presentan una estructura parecida a la brucita, cuya fórmula molecular es $Mg(OH)_2$. La brucita es un material formado por iones de magnesio (Mg^{2+}) que están enlazados a 6 iones OH^- en arreglos octaédricos. Cada octaedro se une luego a otro por dos de sus vértices, juntándose unas a otras para formar láminas de tamaño prácticamente infinito, estas a su vez se superponen unas sobre otras a través de enlaces de puente de hidrógeno (Vargas Tah, 2006), (Cavani et al., 1991). En el caso de las hidrotalcitas algunos de los iones magnesio son reemplazados por aluminio (Al^{3+}), como consecuencia en la estructura se tiene una deficiencia de carga positiva, puesto que el aluminio tiene una carga 3+ mientras que la del magnesio es 2+. Esta deficiencia es compensada por aniones que se incorporan en los espacios que hay entre las capas de hidróxidos, este anión suele ser el carbonato (CO_3^{2-}), aunque como se dijo puede ser reemplazado por otros con la misma carga. Adicionalmente, en los espacios intersticiales que hay en la hidrotalcita se acomodan también moléculas de agua. (Figura 7)



Estructura de hidróxido doble laminar

Figura 7. Estructura de hidróxidos dobles laminares.

Las capas en las hidrotalcitas se acomodan como en la brucita, es decir, que los cationes se encuentran distribuidos uniformemente en la estructura. Los aniones y el agua se encuentran ubicados aleatoriamente entre las capas.

De acuerdo con su fórmula general es posible crear una hidrotalcita con casi cualquier relación entre los cationes 2+ y 3+, aunque se ha observado que las formas más estables es cuando x (M^{2+}/M^{3+}) tiene un valor en el intervalo de $3 < x < 5$ (Vargas Tah, 2006). Por otra parte, es posible a su vez reemplazar el magnesio y el aluminio por otros cationes con la misma carga, 2+ y 3+ respectivamente. Por último, aunque el anión más usual es el

carbonato, como se dijo anteriormente, se pueden agregar aniones distintos como NO_3^{2-} . Esto les da una gran ventaja pues se pueden conseguir materiales con composición y propiedades que se adecúen a diferentes necesidades como es el usarse como catalizadores para las reacciones básicas estudiadas en este trabajo (Dai et al., 1994), (Cavani et al., 1991), (Gabrovska et al., 2011), (Dębek et al., 2015) Si bien las hidrotalcitas son materiales bastante interesantes por sí mismas. Lo más común es que para su uso en catálisis se les realice algún tratamiento. Principalmente la calcinación, que permite convertirlas en óxidos mixtos con sitios básicos más estables que se usan en diversas reacciones básicas.

2.3.1. Productos de calcinación de las hidrotalcitas.

Las HT a menudo son usadas en su forma calcinada. Es decir, después de un tratamiento térmico en presencia de aire. Al calcinarse las HT, su estructura se destruye y se descomponen en óxidos mixtos de los cationes que la constituyen, los cuales presentan características distintas a las hidrotalcitas propiamente dichas (Rives et al., 1998).

- Aumento del área superficial.
- Formación de cristales pequeños y por lo regular bien definidos y homogéneos.
- Mayor resistencia térmica.
- Posibles factores sinérgicos entre los elementos, que favorece propiedades multifuncionales. (Albertazzi et al., 2004).

Los productos de calcinación de las hidrotalcitas también tienen una gran variedad de aplicaciones en la industria, incluso más que las propias hidrotalcitas debido a las propiedades mencionadas.

Las propiedades básicas de las hidrotalcitas y de sus productos de calcinación han propiciado el estudio sobre su desempeño como catalizadores básicos para diversas reacciones, entre las que se encuentran polimerización de óxidos de alquenos, condensación aldólica de aldehídos y cetonas, reformado de metano u otros hidrocarburos, metanación de CO_2 o reacción de Sabatier, síntesis de metanol, síntesis de hidrocarburos e hidrotreatmento (Albertazzi et al., 2004).

2.3.2. Hidrotalcitas reducidas

Los materiales tipo hidrotalcita también se han usado como catalizadores en su forma reducida, normalmente con una etapa posterior a la calcinación, aunque también hay casos donde se reducen directamente las hidrotalcitas (X. Guo et al., 2018; Z. Liu et al., 2023; Marín et al., 2022). La principal ventaja que presenta el uso de hidrotalcitas como precursor de un catalizador metálico son la obtención de partículas metálicas muy bien dispersas, con

tamaños relativamente uniformes. uniformemente distribuidos en la superficie y que son muy reactivos. Las usadas de esta manera son principalmente aquellas que contienen otros metales además del Mg y Al; es decir, metales que son susceptibles de reducirse, como pueden ser Co, Ni, Ru etc. Entre los usos que se les da a estos materiales reducidos, es como catalizadores para producción de metano, hidrógeno, hidrotratamiento, entre otras ((Dębek et al., 2016; Huang et al., 2022; Salam et al., 2013; Schulze et al., 2001)).

2.3.3. Hidrotalcitas en la producción de biodiesel

En la Figura 5 se presentó el mecanismo de producción de biodiesel con la reacción de transesterificación sobre soportes básicos. Dado que los productos de calcinación de las hidrotalcitas son básicos, también han mostrado buenos resultados en esta reacción. En la literatura hay algunos reportes del uso de productos de calcinación de hidrotalcitas en la producción de biodiesel a partir de diversos aceites (Tabla 3), mostrando buenos rendimientos.

Tabla 3. Transesterificación de aceites vegetales usando materiales tipo hidrotalcita

HT	Aceite	%peso catalizador /aceite	Relación Alcoholl/ac	T (°C)	tiempo (h)	Rendimiento	Referencia
Mg-Al	Soya	20	20:1	120	12	85	(Coelho et al., 2017)
Mg-Al	Colza	4	24:1	117	8	46-78	(Hájek et al., 2015)
Mg-Al	Jatropha	1	4:1	45	1.5	92.5	(Deng et al., 2011)
Mg-Al	Palma	7	30	100	6	86.6	(Trakarnpruk & Porntangjitlikit, 2008)
Mg-Al	Colza	1.5	6	65	4	90.5	(Zeng et al., 2008)
Mg-Al	Girasol	2	12:1	60	24	50	(Navajas et al., 2010)
Mg-Al	Soya	5	13:1	230	1	90	(Silva et al., 2010)
Fe-Mg-Al	Colza	4	24:1	120	8	60	(Hájek et al., 2017)
KF/Ca-Al	Palma	5	12:1	65	5	97.98	(Gao et al., 2010)
Ca-Mg	Soya	0-1	6:1-15:1	55-75	1-5	76.3-98.4	(Fan et al., 2016)

Zn-Al-Zr	Soya	3	30:1	20 0	2	68-82	(Cabrera Munguia et al., 2017)
----------	------	---	------	---------	---	-------	--------------------------------

2.4. Producción de diésel verde.

En el caso de la producción de diésel verde a partir de aceites vegetales existe un consenso de que para llevar a cabo las reacciones de desoxigenación y descarbonilación se requieren sitios metálicos y un soporte básico; pues son reacciones de reducción (Na et al., 2012), (M. J. A. Romero et al., 2014). Estas características son las que puede cumplir la hidrotalcita ternaria Ni-Mg-Al.

Se ha propuesto que la reacción puede ocurrir por tres rutas distintas (Peng et al., 2012):

- Hidrodesoxigenación (HDO): por esta reacción los átomos de oxígeno en la molécula son remplazados por hidrógenos liberando moléculas de agua, como producto principal se obtienen una molécula de hidrocarburo.
- Descarbonilación (DC): en esta ruta, tras la eliminación del primer oxígeno del enlace éster mediante HDO, la segunda se elimina en forma de CO, lo que significa que el hidrocarburo resultante tendrá un átomo de carbono menos que el ácido graso original.
- Descarboxilación (DCX): En esta ruta, el radical COO⁻ del ácido graso es directamente eliminado en forma de CO₂, y al igual que en la descarbonilación la cadena del hidrocarburo producto tiene un carbono menos.

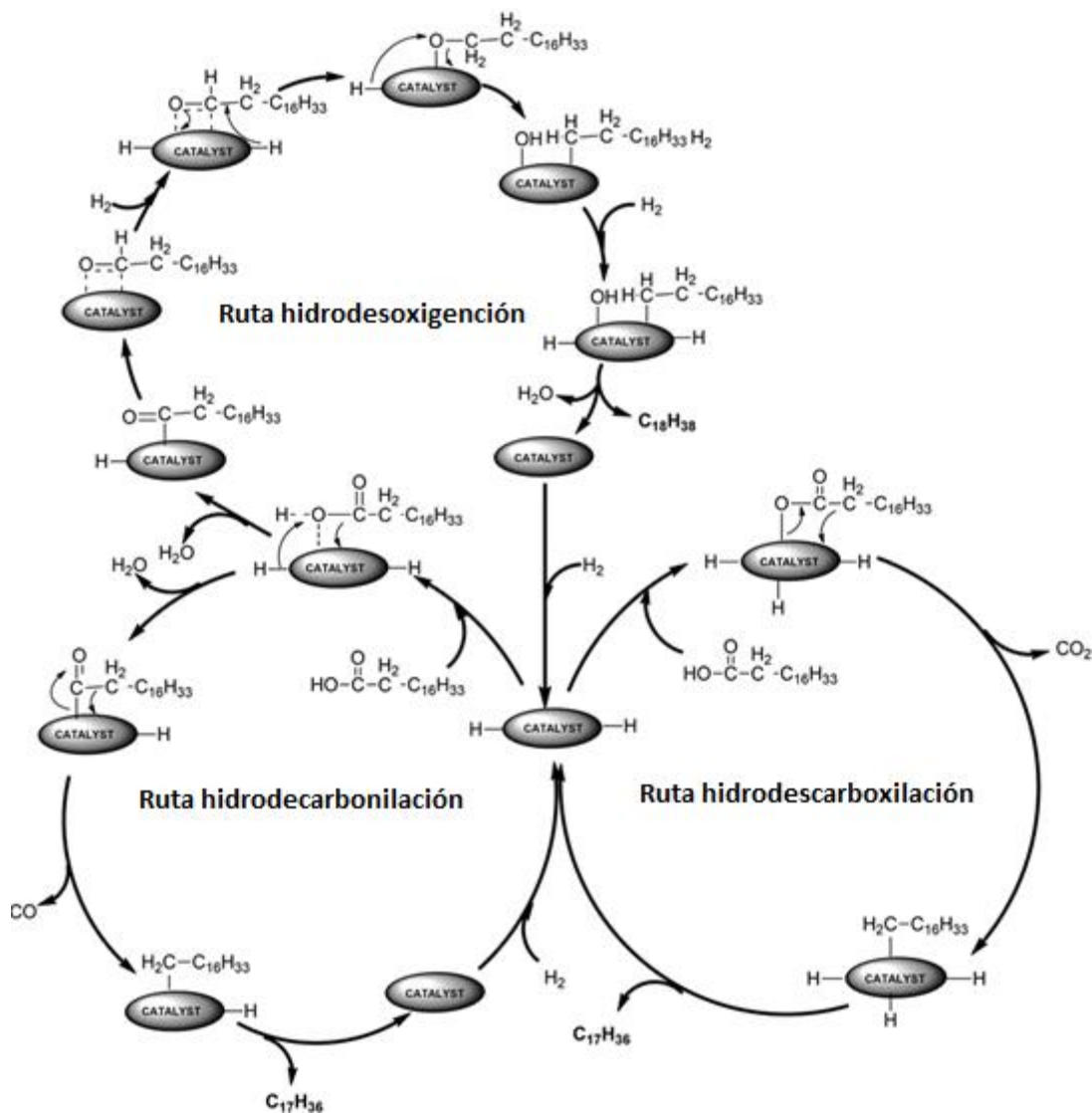


Figura 8. Diferentes rutas (Patil & Vaidya, 2017).

Algunos ejemplos del uso de hidrotalcitas o derivados como catalizadores para la producción del diésel verde se muestran en la Tabla 4. Patil et al. (Patil & Vaidya, 2017), estudiaron el uso de HT calcinadas y después reducidas como soportes para catalizadores para producción de diésel verde y encontraron que en estos materiales las rutas de reacción preferidas son la decarbonilación y la descarboxilación, consideran que los metales nobles facilitan el rompimiento del enlace C-C en los ácidos grasos.

Por su parte Romero et al. descubrieron que a 400 °C los productos de calcinación de HT consiguen prácticamente la conversión completa de triglicéridos del aceite de jatropa hacia diésel verde, más importante, consiguen un rendimiento mayor al 80% hacia hidrocarburos, a diferencia de catalizadores ácidos como la alúmina que, aunque logra transformar todas

las moléculas de triglicéridos, una parte de estos quedan como ácidos grasos. (M. Romero et al., 2015a).

Tabla 4. HDT de aceites vegetales usando derivados de materiales tipo hidrotalcita.

HT	Aceite	%peso catalizador /aceite	T (°C)	tiempo (h)	Rendimiento	Referencia
Pd-Ru/(Ni-Mg-Al)	Jatrofa	-	603-663	-	91.2	(Patil & Vaidya, 2018)
Mg-Al	Oleic	2.75	500	3	84	(Na et al., 2010)
Mg-Al	Microal gas	1.25	550	3	86.2	(Na et al., 2012)
Mg-Al	Jatrofa	3	350-400	3-6	30-99	(M. Romero et al., 2015b)
NiMo/xMg-Al	Rape	5	250-270	1-5	50-99	(Horáček et al., 2014)

Aún es necesario determinar de forma clara cuál es el mecanismo de reacción que se sigue en la superficie de los catalizadores basados en hidrotalcitas, así como la influencia que tienen los pares ácido-base en la selectividad hacia determinados productos, y el efecto de los metales nobles en el hidrot ratamiento de los ácidos grasos. De ahí la necesidad de sintetizar una serie de HT con distintos contenido de Ni-Mg para conocer mejor esta reacción.

Es entonces necesario un estudio más amplio del mecanismo por el cual se llevan a cabo las distintas reacciones básicas sobre la superficie de los derivados de hidrotalcitas, sobre que sitios ocurren las mismas y como optimizar el contenido de dichos sitios para obtener catalizadores que sean activos y selectivos hacia los productos de mayor valor para usarse como biocombustibles.

3. Objetivo general:

En el presente trabajo se estudiará la aplicación de las hidrotalcitas Ni-Mg-Al como catalizadores básicos en las reacciones de síntesis de biodiesel y diésel verde. Buscando comprender la naturaleza de los sitios activos en la superficie de la hidrotalcita y de sus productos de calcinación y reducción, para lo cual se modificarán las características básicas con adiciones sucesivas de Ni a la HT Mg-Al, que ha sido ampliamente estudiada.

Sintetizar y caracterizar hidrotalcitas ternarias Ni-Mg-Al, que se usaran como precursores de catalizadores básicos para reacciones de síntesis de biocombustibles: transesterificación de triglicéridos para obtener biodiesel (FAME) y el hidrot ratamiento (HDT) de los mismos para producir diésel verde.

3.1. Objetivos particulares:

1. Sintetizar de hidrotalcitas Ni-Mg-Al con diversas relaciones molares Ni/Mg y propiedades superficiales adecuadas
 - 1.1. Síntesis de hidrotalcitas Ni-Mg-Al, y su análisis por XRD para comprobar que las muestras sintetizadas fueron hidrotalcitas. (XRD).
2. Hidrotalcitas Ni-Mg-Al en la producción de biodiesel.
 - 2.1. Realizar las reacciones de transesterificación.
 - 2.2. Caracterizar catalizadores para la transesterificación de aceites vegetales. (hidrotalcitas y productos de calcinación)
 - 2.3. Determinar el tipo y la cantidad de sitios básicos presentes en los distintos catalizadores usados.
 - 2.4. Buscar y evaluar la relación entre la basicidad y el contenido de Ni de los catalizadores basados en hidrotalcitas Ni-Mg-Al con la actividad en las reacciones propuestas.
3. Catalizadores para la producción de diésel verde.
 - 3.1. Reacciones de hidrot ratamiento usando molécula modelo
 - 3.2. Estudiar la reducibilidad del Ni en hidrotalcitas Ni-Mg-Al.
 - 3.3. Realizar las reacciones de producción de diésel verde.
 - 3.4. Buscar una explicación razonable sobre los mecanismos de reacción; para ello se buscará alguna correlación de actividad con las diferentes especies de Ni en las superficies de los materiales.

4. Hipótesis

Las hidrotalcitas ternarias Ni-Mg-Al y sus productos de calcinación presentan una alta cantidad de sitios básicos y dispersión de cationes en la superficie, estos sitios son buenos receptor de protones, en ellos se permite la adsorción y disociación de moléculas como alcoholes, hidrógeno y ácidos carboxílicos; por ello pueden usarse exitosamente en reacciones que requieran catalizadores básicos como síntesis de biodiesel y diésel verde.

5. Desarrollo Experimental.

5.1. Síntesis de Hidrotalcitas.

Se realizó la síntesis de cuatro hidrotalcitas, donde la nomenclatura manejada se muestra en la Tabla 5. Se resalta que la cantidad de aluminio se mantiene constante y la relación entre iones (M^{2+}/M^{3+}) siempre es constante e igual a 3. La síntesis de hidrotalcitas respectivas $Ni(x)Mg(y)$ se realizó mediante el método de coprecipitación a baja sobresaturación.

En dicho procedimiento las cantidades necesarias de cada una de las sales de cationes a usar (Ni^{2+} , Mg^{2+} and Al^{3+}) se disolvieron en agua desionizada para tener una concentración total de 0.64 M (Anexo I). Las sustancias usadas fueron $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99%), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich 100%) y $Al_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (J. T. Baker, 99.7%). Se preparó además una solución de aniones usando a NaOH (Reactivos y Productos Químicos Finos, 97%) y $(NH_4)_2CO_3$ (Mallickrodt, 99.9%) con concentraciones de 1.25 M y 0.5 M respectivamente.

Ambas soluciones se agregaron gota a gota a un reactor de vidrio que contenía previamente 100 mL de agua desionizada a una temperatura constante de 65 °C y con agitación vigorosa. Durante todo el goteo el pH se mantuvo constante a 10.5. Tras terminar el goteo, la mezcla se dejó madurar por 24 h a 65 °C, posteriormente se filtró y lavó con abundante agua para eliminar los iones remanentes. Por último, el sólido resultante se dejó secar toda la noche a 120 °C.

Tabla 5. Hidrotalcitas ternarias $Ni(x)Mg(y)$

Nomenclatura	Relación de iones (mol)				Relación (Ni/Ni+Mg)
	Ni	Mg	Al	Relación (M^{2+}/M^{3+})	
Ni0Mg3	0	3	1	3	0
Ni1Mg2	1	2	1	3	0.33
Ni2Mg1	2	1	1	3	0.66
Ni3Mg0	3	0	1	3	1

5.2. Caracterización de los materiales

La técnica de difracción de Rayos X es una de las técnicas principales para comprobar si se obtuvieron materiales tipo hidrotalcita.

El funcionamiento de un difractómetro de rayos X, se basa en el principio de focalización de Bragg-Brentano (Rivera De La Rosa et al., 2014).

La medición se lleva a cabo en un equipo de rayos X Bruker modelo D8 Advance donde una muestra de las hidrotalcitas fue irradiada por rayos X provenientes de un filamento de $\text{CuK}\alpha$, con una longitud de onda característica de 1.54056 Å. Las muestras se analizaron en el intervalo 2θ de 5° a 80° . La identificación de las estructuras cristalográficas se realizó con el software del aparato que utiliza las tarjetas PDF correspondientes para estructuras cristalográficas tipo hidrotalcita (00-014-191), óxido de níquel (00-078-0643) y NiAl_2O_4 (00-078-1601). Los datos obtenidos se usaron para calcular las distancias interplanares.

5.2.1. Medición de propiedades texturales

Para determinar si los materiales obtenidos en la síntesis tenían posibilidades de usarse como soportes para catalizadores, estos deberían cumplir con un área relativamente alta. Así que otra prueba utilizada fue la determinación de las propiedades texturales. Por otra parte, también es deseable conocer el tamaño (medida estadística de los diámetros de poro presentes) y el volumen de poros (fracción del volumen total vacío por gramo de catalizador).

El método más utilizado para la determinación del área superficial y la distribución de tamaño de poro es el de adsorción de un gas inerte, generalmente nitrógeno, sobre la superficie del material hasta llenar todos los poros al interior de este. De la cantidad total de nitrógeno adsorbido es posible determinar el área específica disponible del soporte en estudio. Se utiliza la ecuación Brunauer–Emmett–Teller (BET). La distribución de volumen de poros se realiza utilizando la isoterma completa del nitrógeno y se aplica la ecuación BJH para la rama de desorción.

La determinación de las propiedades texturales de las hidrotalcitas sintetizadas se llevó a cabo en un equipo Micromeritics TriStar APA (Automated Porosimeter analyser). En primer lugar, se tomaron muestras de hidrotalcita de 0.20 g para analizar, a continuación, se realizó un pretratamiento de esta en un equipo Micromeritics VacPrep 061 SDS, en el cual se le aplica vacío medio (mecánico) y se calienta gradualmente hasta alcanzar los 250°C , condiciones a las que se deja toda la noche para conseguir la limpieza mediante la desgasificación de la muestra. Después del pretratamiento la muestra es colocada en el equipo Micromeritics TriStar APA donde se lleva a cabo la medición de su área a través de la adsorción de nitrógeno a una temperatura de 77K, la obtención de la isoterma lleva de 4

a 8 horas dependiendo el material. Finalmente se recogen los datos de las curvas de adsorción y desorción sobre la superficie que proporciona el estudio

5.2.2. Adsorción de metanol seguida por FT-IR

Para conocer las propiedades básicas en la superficie de los productos de calcinación de hidrotalcitas se utilizó la adsorción de metanol seguida por FT-IR.

Para llevar a cabo las pruebas, se elaboraron pastillas de una muestra de hidrotalcita, de aproximadamente 100mg, presurizadas con ayuda de una prensa hidráulica a 2-4 ton durante 60 segundos. Las pastillas fueron calcinadas a continuación siguiendo el mismo procedimiento utilizado como pretratamiento para la reacción (sección 5.3.5).

Una vez lista, la pastilla en cuestión se colocó en un sistema de alto vacío donde se efectuó una desgasificación al alto vacío para eliminar impurezas de la superficie.

A continuación, se dejó enfriar a temperatura ambiente y pulsos de metanol en fase vapor se enviaron al sistema para que se adsorbiera sobre la superficie hasta la saturación. Después se efectuó una nueva etapa de desgasificación para eliminar el metanol fisisorbido. Por último, se efectuaron varias etapas sucesivas de evacuación, a distintas temperaturas, desde la temperatura ambiente hasta 175 °C.

Se tomaron entonces una serie de espectros de adsorción, los cuales fueron analizados usando el software OMNIC®. Posteriormente se identificaron los distintos picos correspondientes y se efectuó una deconvolución para obtener las áreas de cada uno, dichas áreas fueron convertidas a moles de metanol adsorbido usando los datos de calibración del Anexo IV.

5.2.3. Reducción a Temperatura Programada

La técnica de reducción a temperatura programada es usada para determinar las especies reducibles presentes en una superficie, así como la temperatura a la que ocurren estas reducciones.

Los experimentos de reducción a temperatura programada se efectuaron en un equipo ISRI RIG 100 (TPR). Primero, fue necesario elaborar pastillas con las hidrotalcitas y los soportes a analizar. Las pastillas se hacen tomando pequeñas cantidades de los polvos y poniéndolas en una prensa hidráulica para someterlas a una presión de aproximadamente 2.5 toneladas. Una vez listas las pastillas, se rompen y se mullan para obtener partículas de 40-60 μm de tamaño. Se pesan 0.15 g de la muestra y se mezclan con otros 0.15 g de cuarzo molido y mullado igualmente a 40-60 μm . Las muestras fueron entonces colocadas en un reactor de cuarzo tubular en el equipo ISRI RIG 100 (Catalyst Characterization and microreactor unit) y se realizó un proceso de pretratamiento que consistió en calcinarlas con aire en un flujo de

30 cm³/min mientras se calentaban siguiendo la rampa de temperatura mostrada a continuación (Figura 9).

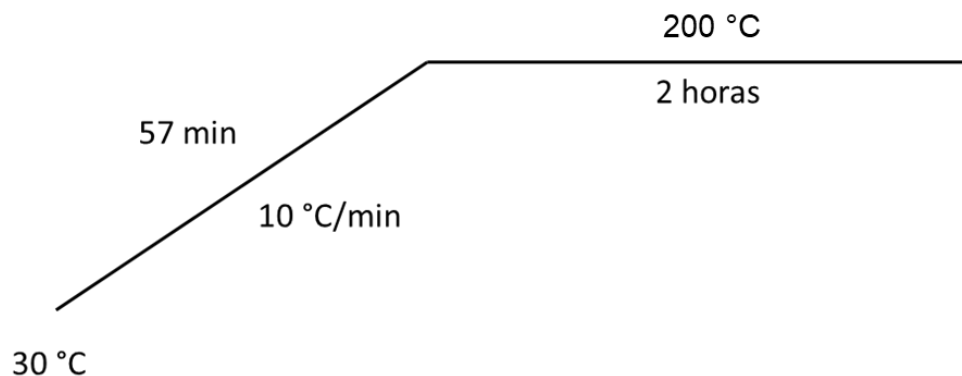


Figura 9. Rampa de pretratamiento para reducción

Tras finalizar el pretratamiento las muestras se enfriaron hasta temperatura ambiente mientras se hacía fluir en el reactor un gas inerte (argón).

5.2.3.1. Reducción

Una vez alcanzada la temperatura ambiente se empezó a pasar por la muestra una mezcla, Ar/H₂ al 0.3 mol/mol. La temperatura se incrementó gradualmente desde 30°C hasta alcanzar los 1000°C (Figura 10) con una rampa de calentamiento de 10°C/min, tiempo durante el cual el equipo registró los cambios en la composición del gas a la salida del reactor.

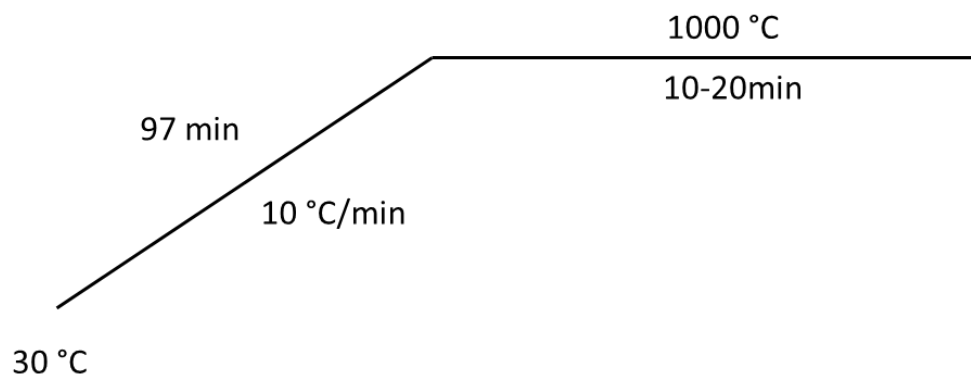


Figura 10. Rampa de temperatura para experimento TPR

Los resultados obtenidos del detector de conductividad se convirtieron a consumo de H₂, mediante datos de calibración del equipo para conocer la reducibilidad de las muestras, usando Ag₂O como referencia.

5.2.4. Microscopía electrónica de transmisión

Para determinar la cantidad, tamaño y distribución de las partículas de níquel metálico en la superficie del catalizador se realizaron estudios de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), a través de un equipo JEOL 2010 operado a 200 KeV y con una resolución punto a punto de 1.9 Å. El estudio se realizó sobre muestras reducidas a las mismas condiciones del pretratamiento para la reacción. Posteriormente las micrografías obtenidas fueron analizadas mediante el software ImageJ© para identificar, contar y medir las partículas de níquel metálico que se encontraban en la superficie de los materiales, se contabilizaron aproximadamente 200 cristales por catalizador para tener una muestra estadística significativa.

5.2.5. Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X con energía dispersiva (SEM-EDX).

La técnica de Microscopía electrónica de barrido se usó para caracterizar la superficie de los materiales calcinados y reducidos. El SEM-EDX permite hacer un mapeo de la superficie de los materiales hasta una profundidad de (3 µm) por lo que nos brinda información útil sobre la superficie.

Aunado a esto la espectroscopía de rayos X con energía dispersiva permite identificar los elementos presentes en una muestra de dicha superficie. Esta técnica utiliza una emisión de rayos X resultante de la colisión de los electrones (del SEM) con la superficie bajo análisis. La muestra es irradiada y los electrones en los átomos después de excitarse y al regresar al estado basal emiten fotones (en la región de rayos X) que son recogidos en un detector, esa emisión es característica de cada elemento, lo que permite identificar los distintos componentes en la superficie de la muestra. Para las pruebas se utilizó un microscopio electrónico JEOL JSM-5900LV equipado con un analizador Oxford-Isis de energía dispersiva.

Los resultados de la composición elemental entonces permitieron identificar el porcentaje en masa de los distintos elementos en la superficie. Posteriormente se puede calcular el porcentaje en mol de cada uno de ellos para compararlos con los contenidos teóricos esperados.

5.3. Reacciones de Producción de biodiesel.

5.3.1. Reacciones de transesterificación

La primera reacción probada de las propuestas fue la de transesterificación del aceite de ricino usando HT calcinada como catalizador.

5.3.2. Materia Prima: Aceite de ricino

Como materia prima para la producción de biocombustibles se eligió al aceite de ricino, o higuera, que es un aceite no comestible obtenido de las semillas de la higuera (*Ricinus Communis*), una planta arbustiva invasora que crece de forma natural en varios estados de la república mexicana, es decir, hay abundante materia prima para usar.

5.3.3. Caracterización de aceite de ricino

Lo primero es saber con exactitud cuales son los compuestos químicos que forman esta alimentación. Para caracterizar la composición del aceite de ricino usado se llevó a cabo la reacción de transesterificación con metóxido de sodio en metanol, con una relación aceite-metanol 90:1, mediante esta reacción los triglicéridos presentes en el aceite se convierten en metil ésteres de los ácidos correspondientes, lo que permite detectarlos con la técnica de cromatografía de gases acoplada al espectrómetro de masas (GC-MS). En la Tabla 6 se observa la composición obtenida en la caracterización para el aceite de ricino comercial usado en este estudio, el cual contiene 86% de ácido ricinoleico ($C_{18}H_{34}O_3$)

Tabla 6. Componentes presentes en aceite de ricino comercial

Compuesto	Fórmula molecular	Porcentaje
ácido ricinoleico	$C_{18}H_{34}O_3$	86.25
ácido linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	4.75
ácido oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	3.83
ácido estérico	$C_{18}H_{36}O_2$	1.40
ácido palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	1.21
ácido cis-10-heptadecenoico	$C_{17}H_{32}O_2$	0.73
ácido 9-octadecenoico	$C_{18}H_{34}O_2$	0.60
ácido cis-11-eicosenoico	$C_{20}H_{38}O_2$	0.51
otros	-	0.74

5.3.4. Cromatografía de gases acoplada al espectrómetro de masas (GC-MS)

Los esteres producto de la reacción del aceite de ricino se identificaron en un equipo de cromatografía de gases Agilent Technologies modelo 7890A que cuenta con un detector de ionización de llama (FID) y una columna ultra1 de 100 m de longitud y 0.25 µm de diámetro interno.

5.3.5. Obtención del catalizador.

Las hidrotalcitas (HT) sintetizadas fueron calcinadas en aire a 100°C por 1h y luego a 450°C por 4h para obtener los productos de calcinación de hidrotalcitas, que fueron los catalizadores usados en las pruebas de transesterificación. La nomenclatura usada para los catalizadores se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Catalizadores usados en las reacciones de transesterificación.

Hidrotalcita	Catalizador
Ni0Mg3	Ni0Mg3-C
Ni1Mg2	Ni1Mg2-C
Ni2Mg1	Ni2Mg1-C
Ni3Mg0	Ni3Mg0-C

5.3.6. Reacciones

Las condiciones de reacción elegidas para los experimentos fueron las reportadas por Cabrera, (Cabrera Munguia et al., 2017). quien llevó a cabo reacciones de aceite de soya con metanol a temperaturas de 200 °C. Las pruebas se realizaron en un reactor Parr modelo 4561M de acero inoxidable de 300 mL. Se usó una mezcla de MeOH/aceite con una relación molar de 90:1 respectivamente, se agregaron aproximadamente 0.35g de catalizador (Tabla 8), el reactor se cargó a una presión inicial de 20 bar y se operó isotérmicamente. Se estudiaron tres temperaturas de reacción: 150, 175 y 200 °C. Para cada reacción se tomaron muestras a diversos tiempos de reacción, las cuales se analizaron en un equipo de cromatografía de gases Agilent Technologies modelo 7890A que cuenta con un detector de ionización de llama (FID) y una columna de 100 m de longitud y 0.25 µm de diámetro interno.

Tabla 8. Resumen de reacciones de transesterificación

Catalizador	Masa catalizador (g)	Aceite (g)	% peso HT en aceite	Temperatura (°C)
Ni0Mg3-C	0.3443	13.53	2.55	150
Ni0Mg3-C	0.3452	13.56	2.55	175
Ni0Mg3-C	0.3418	13.42	2.55	200
Ni1Mg2-C	0.3538	13.57	2.61	175
Ni2Mg1-C	0.3638	13.52	2.69	175
Ni3Mg0-C	0.3772	13.54	2.79	175

Utilizando la caracterización del aceite de ricino, es posible calcular la conversión por tipo de aceite. Considerando las concentraciones obtenidas de la prueba de caracterización de la mezcla de reacción. Mientras que la conversión de los triglicéridos se realizó con un balance de materia (en moles).

5.4. Producción de diésel verde (Hidrotratamiento: HDT)

5.4.1. Obtención del catalizador metálico.

Las HT sintetizadas se calcinaron en presencia de aire 450°C por 4h para obtener los productos de calcinación de hidrotalcitas (Figura 11). Después, estos reducen en presencia de hidrógeno a 490 °C por 4h para obtener los catalizadores metálicos a usar en las reacciones de hidrodesoxigenación (HDO). La nomenclatura usada para los catalizadores se muestra en la Tabla 9

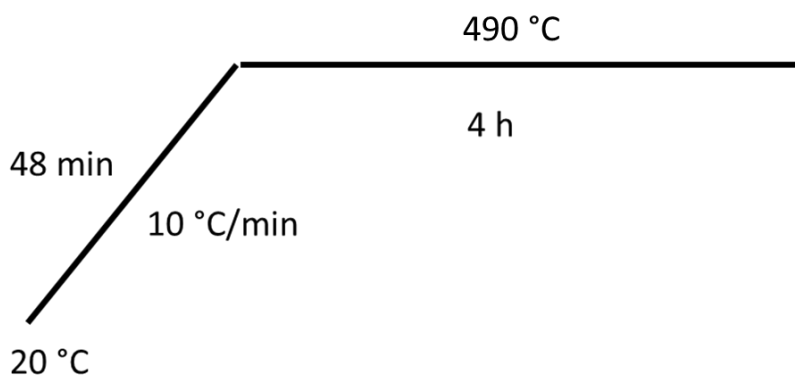


Figura 11. Rampa reducción de HT-C

Tabla 9. Catalizadores para reacciones HDT

Hidrotalcita	Catalizador
Ni0Mg3	Ni0Mg3-R
Ni1Mg2	Ni1Mg2-R
Ni2Mg1	Ni2Mg1-R
Ni3Mg0	Ni3Mg0-R

5.4.2. Reacciones

Las condiciones de reacción elegidas para los experimentos fueron similares a las usadas en otras reacciones típicas de HDT (Heriyanto et al., 2018; Y. Liu et al., 2020; Yenumala et al., 2019). Se utilizaron 320 °C y una presión de 1200 psia. Esas condiciones se simularon previamente usando el software Aspen Plus v11, para predecir las propiedades termodinámicas de la mezcla de reacción. Entre otras nos interesaba la fracción de dodecano que permanece como líquido, para averiguar si todavía puede considerarse como un solvente.

Tabla 10. Datos de simulación de una mezcla dodecano hidrógeno

	Inicio		Fin	
	Fase líquida	Fase Vapor	Fase líquida	Fase Vapor
Dodecano	1	0	0.773	0.227
Hidrógeno	0	1	0.09	0.91

En la Tabla 10 se muestra que a 320° y 1200 psig, aproximadamente un 77% del solvente (dodecano) se mantiene en estado líquido, de esa manera tenemos la seguridad de que el ácido esteárico se mantendrá disuelto en la fase líquida, lo que permite que reaccione con el catalizador. Además, si el medio reactivo se mantiene en fase líquida durante el experimento, será posible tomar muestras durante la reacción que tienen que ser precisamente líquidas, para su posterior análisis por cromatografía de gases, y así conocer con más detalle la cinética de la mencionada reacción.

5.4.3. Reacciones de producción de diésel verde.

Las reacciones de hidrodesoxigenación se llevaron a cabo usando el ácido esteárico a manera de molécula modelo; esto para poder analizar los productos de manera más sencilla, pues el aceite de castor daba una amplia gama de compuestos en esta reacción.

5.4.3.1. Caracterización del ácido esteárico.

El ácido esteárico de grado técnico utilizado para las pruebas se analizó para conocer su composición exacta. Usando la misma técnica de caracterización que en el caso del aceite de ricino (Capítulo 5.3.3), una muestra del ácido esteárico fue transesterificada con metanol usando metóxido de sodio como catalizador. Luego de alcanzar la conversión completa, la solución se analizó mediante cromatografía de gases acoplada a espectroscopía de masas (GC-MS) pudiéndose así conocer los distintos componentes, así como la cantidad relativa de cada uno, dicha composición se presenta en la Tabla 11.

Tabla 11. Composición molar del ácido esteárico grado técnico de Droguería Cosmopolita©.

Compuesto	% Mol
Ácido octadecanoico (ácido esteárico) C ₁₈ H ₃₆ O ₂	48.94
Ácido hexadecanoico (ácido palmítico) C ₁₆ H ₃₂ O ₂	45.31
Ácido 15-metil hexadecanoico C ₁₇ H ₃₄ O ₂	2.45
Ácido tetradecanoico (ácido mirístico) C ₁₄ H ₂₈ O ₂	2.12
Ácido pentadecanoico C ₁₅ H ₃₀ O ₂	1.16
Otros	0.02

Para el caso de las reacciones de ácido esteárico se trabajó a temperaturas de 320 °C – 340°C a una presión de hidrógeno inicial de 700 psi. En un reactor Parr modelo 4561M de acero inoxidable de 300 mL. Con esteárico/C₁₂ al 1% en peso, se agregaron ~0.3g de catalizador, el reactor se cargó a una presión inicial de 700 psig, con la temperatura se la presión alcanza 1200 psia. Se tomaron muestras a diversos tiempos de reacción, las cuales se analizaron en un equipo de cromatografía de gases Agilent Technologies modelo 7890A que cuenta con un detector de ionización de llama (FID) y una columna de 100 m de longitud y 0.25 µm de diámetro interno.

La concentración de los productos se determinó usando la curva de calibración respectiva. Para ello se prepararon soluciones conocidas de alcanos (C₆ – C₁₆) en dodecano y se inyectaron en el equipo de cromatografía. Así fue posible obtener los factores de respuesta para los compuestos disponibles. Con ello se pudo calcular la concentración exacta de los

productos de la reacción de HDO, aquellos productos que no estaban disponibles en el laboratorio se determinaron mediante interpolación de los valores de los factores de respuesta (Anexo III).

Con las concentraciones de los productos, se compararon los resultados con aquellos de una conversión al 100% de los aceites, así fue posible obtener la conversión de los productos de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$X_i = \frac{C_{\text{producto } i}}{C_{0 \text{ reactivo}}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Con los resultados de conversión se pudo establecer un esquema de reacción, proponiendo reacciones de pseudo primer orden, pues se consideró a la concentración de hidrógeno constante dado que en las condiciones de trabajo se encontraba en exceso, (ver Anexo VII). Los datos se ajustaron entonces al modelo y se lograron obtener los coeficientes de velocidad para las diversas reacciones que ocurren en el proceso.

6. Resultados y su análisis

6.1. Difracción de rayos X.

6.1.1. DRX hidrotalcitas

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X. A través de esta técnica es posible determinar la estructura cristalina de materiales sólidos y así determinar si efectivamente se obtuvieron materiales tipo hidrotalcita.

Como se muestra la Figura 12, los resultados de difracción corresponden a materiales tipo hidrotalcita. Esto se demuestra por la presencia de una serie de picos ubicados en $2\theta=11.64$, 23.2 y 34.82° . Estos picos corresponden a los índices de Miller (003), (006) y (009) respectivamente. De acuerdo con la literatura, dichos picos corresponden efectivamente a materiales tipo hidrotalcita. (Manikandan et al., 2016), (Li et al., 2010), (Ogawa & Kaiho, 2002), (Dębek et al., 2016).

El hecho de que se identifiquen picos de materiales tipo hidrotalcita en los materiales que contienen Ni, inclusive en el Ni_3MgO , el cual no contiene magnesio, implica que el níquel se incorporó adecuadamente en la estructura de la hidrotalcita, ocupando los sitios que corresponderían al Mg y hubo poca segregación del Ni en la síntesis.

Por su parte el pico ubicado a 28° se puede atribuir a la presencia de una especie identificada como Mg_2NiH_4 , una especie que no parece tan probable que se encuentre en un material sin reducir, por lo que puede ser una identificación dudosa.

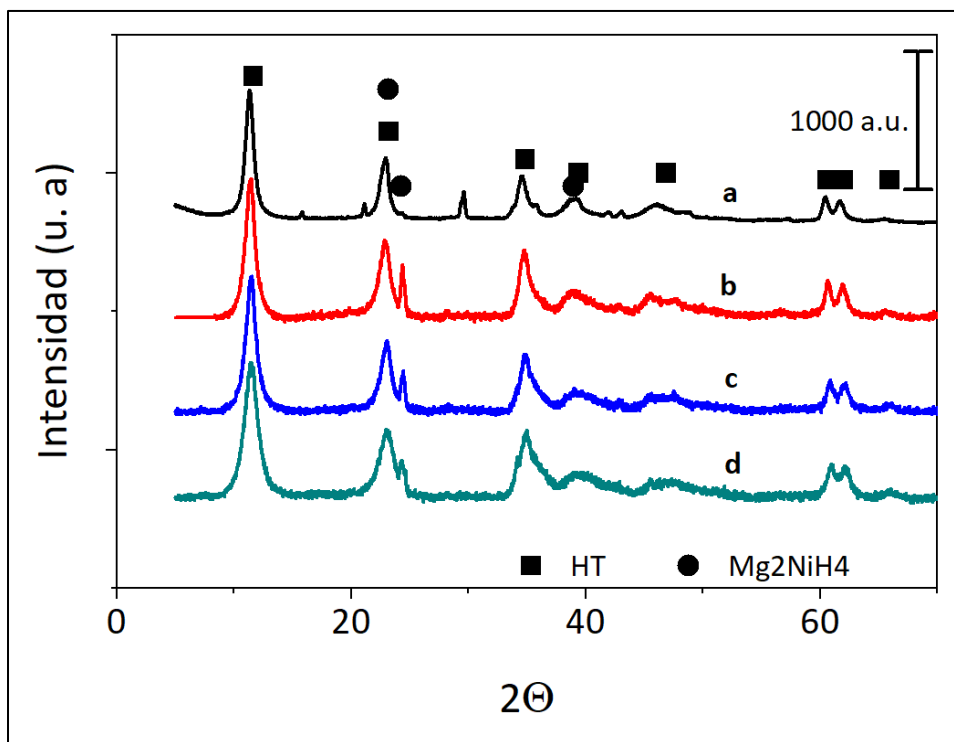


Figura 12. Espectros DRX de hidrotalcitas sintetizadas. a)Ni0Mg3 b)Ni1Mg2 c)Ni2Mg1 d)Ni3Mg0.

6.2. Fisisorción de Nitrógeno.

La técnica de fisisorción se utilizó para determinar el área superficial de las hidrotalcitas y sus productos de calcinación. En las Tabla 12 y Tabla 13 se muestran los resultados de área superficial y tamaño de poro obtenido para las distintas HT, así como para sus productos de calcinación.

La HT Ni2Mg1 mostró la mayor área superficial de la serie, más de 290 m²; esta muestra puede considerarse la más heterogénea de las HT preparadas (dos cationes de Ni por uno de Mg), heterogeneidad que se refleja en un material más desordenado y por ende con una mayor cantidad de espacios intersticiales y mayor área superficial. También se muestran los resultados para las muestras calcinadas a 490 °C por 4 h.

Tabla 12. Propiedades texturales HT

Material	Área superficial (m ²)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cm ³ /g)
Ni0Mg3	135	221	0.75
Ni1Mg2	181	115	0.54

Ni2Mg1	292	85	0.64
Ni3Mg0	196	82	0.42

Tabla 13. Propiedades texturales de HT-C

Material	Área superficial (m²)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cm³/g)
Ni0Mg3-C	289	67	0.51
Ni1Mg2-C	209	50	0.40
Ni2Mg1-C	149	94.57	0.36
Ni3Mg0-C	177	56.83	0.36

Con los resultados de área específica; tanto para las hidrotalcitas sintetizados como sus productos de calcinación son adecuados para su uso como catalizadores para las reacciones propuestas. En cuanto a las curvas de histéresis, es notorio el cambio en el tipo, pasando de ser tipo H3, poros con abertura plana, a tipo H2 (Anexo II). Adelantando un poco lo observado en las pruebas de difracción de rayos X. Esto indica que tras la calcinación colapsa la estructura original de la hidrotalcita para dar lugar a otra distinta.

6.3. Síntesis de Biodiesel

La primera reacción que se usó para probar los catalizadores basados en hidrotalcitas fue la de transesterificación del aceite de ricino para la producción de biodiesel. En los Antecedentes se mencionó que estas reacciones se pueden realizar con catalizadores con propiedades básicas, criterio que cumplen los productos de calcinación de hidrotalcitas. Por ello los materiales tipo hidrotalcita fueron calcinados y posteriormente usados como catalizadores para la transesterificación del aceite. Por ello fue necesario caracterizar los productos de calcinación que son realmente los catalizadores en esta reacción.

6.3.1. DRX de hidrotalcitas calcinadas.

Así como para las HT la difracción de rayos X es útil para caracterizar los productos de su calcinación e identificar las posibles nuevas estructuras cristalográficas formadas. En la Figura 13 se presentan los espectros de DRX de los productos de calcinación de las HT. En primer lugar, es evidente que los picos correspondientes a la estructura laminar de la HT han desaparecido tras la calcinación; esto significa que a causa del tratamiento térmico ocurre un colapso del material debido a la deshidroxilación y salida del CO₂, es decir, la hidrotalcita pierde agua y CO₂ por la temperatura y, como consecuencia se deshacen las láminas originales, dando lugar a una estructura cristalina diferente. En productos de calcinación de hidrotalcitas aparecen picos en los ángulos 34.9°, 37°, 43.4° y 63°. De acuerdo

con Clause (Clause et al., 1992) y Manikandan (Manikandan et al., 2016). Los nuevos picos corresponden a estructuras de óxidos de tanto de magnesio como de níquel. Específicamente, los picos a 37, 43.4 y 63 ° se traslapan para uno y otro compuesto, pues ambos óxidos tienen estructuras cristalográficas muy parecidas. Se reporta en la literatura que tras la calcinación de HTs se obtiene una especie de “solución” de óxidos mixtos distribuidos uniformemente (Cavani et al., 1991; Hájek et al., 2017). En cuanto a la estructura cristalina esta es similar a la de la periclasa (Huang et al., 2022) (Abbas et al., 2022) (Wierzbicki et al., 2016). La conclusión es que con XRD no es posible distinguir entre la cantidad de un óxido u otro.

Los productos de calcinación obtenidos tienen la ventaja de que, al proceder de una HT, se consigue una distribución homogénea de los diversos iones metálicos incorporados en la síntesis, como atestiguan los resultados de rayos X.

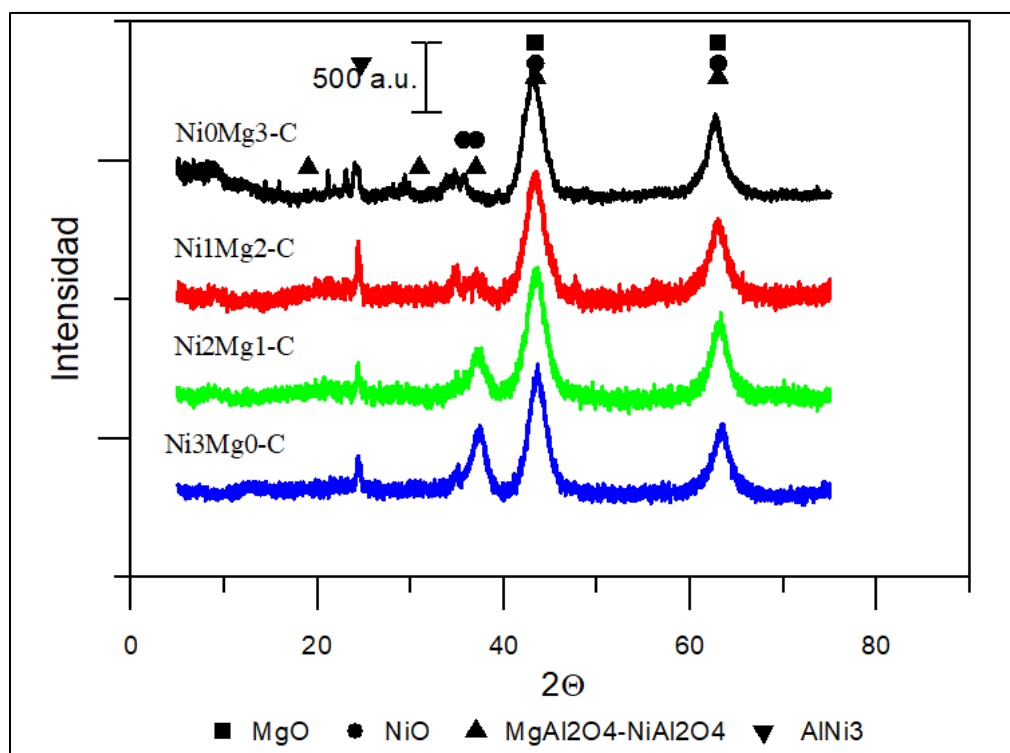


Figura 13. Espectros XRD de HT-C

6.3.2. Reacción de transesterificación de aceite de ricino

La actividad de los catalizadores se midió, en primer lugar, en la reacción de transesterificación de aceite de ricino. Los detalles experimentales se presentan en la sección 5.3.6.

La reacción de transesterificación se lleva a cabo en una serie de pasos que pueden alcanzar el equilibrio. Como se muestra en la Figura 14, donde en cada paso una molécula de metanol reacciona con un glicérido para formar una molécula de FAME (Fatty Acid Methyl Esters), quedando al final como producto secundario una molécula de glicerol.

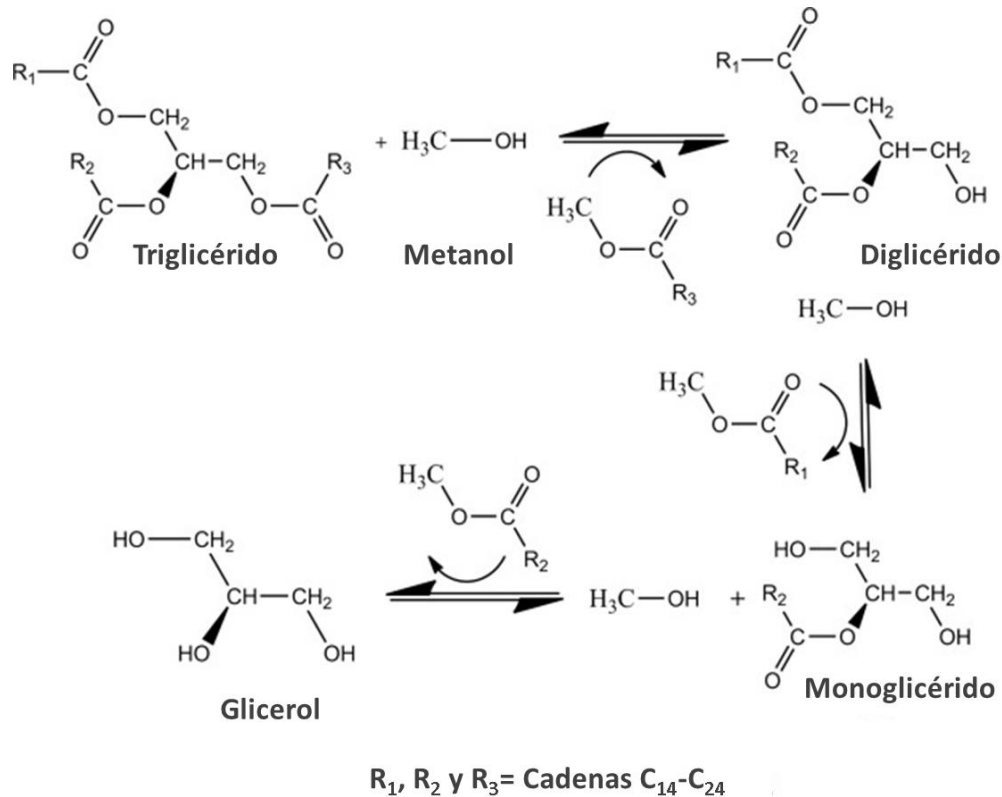


Figura 14. Esquema de reacción de la reacción de transesterificación (Andreo-Martínez et al., 2018).

Gracias a los análisis de cromatografía fue posible confirmar que los catalizadores convertían exitosamente los triglicéridos para producir ésteres, pues se detectó la presencia de todos los metil-ésteres esperados de acuerdo con la caracterización del aceite. Al mismo tiempo las concentraciones de los respectivos triglicéridos disminuían. Los resultados de conversión de los TG contra tiempo se presentan en la Figura 15. Como era de esperarse, se puede notar que al aumentar la temperatura de reacción se incrementó igualmente la rapidez de reacción para formar los ésteres, a 200 °C se alcanza conversión completa a las 2 horas. Es evidente que la actividad aumenta exponencialmente con la temperatura, siguiendo el modelo de Arrhenius.

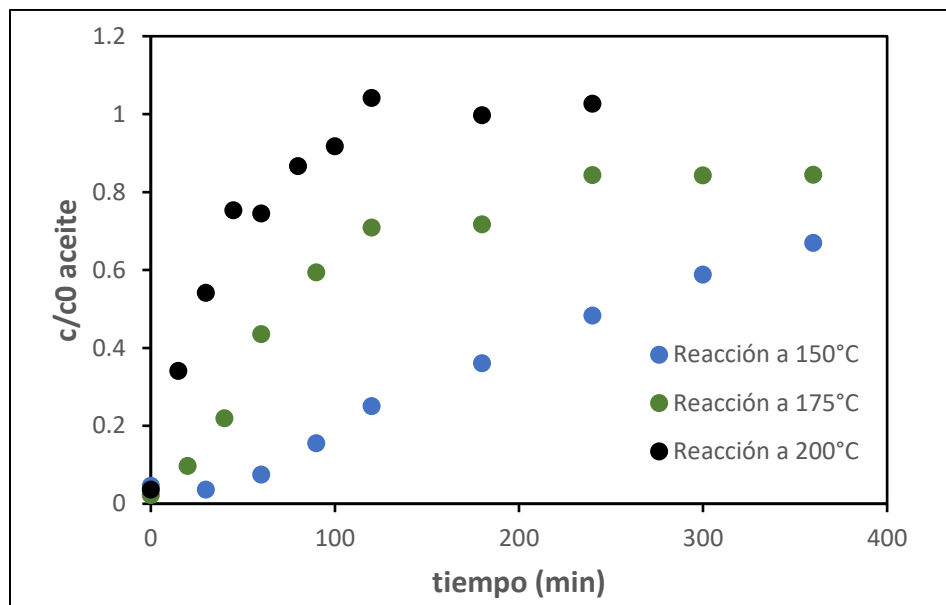


Figura 15. Actividad catalítica de catalizador NiOMg3-C a diversas temperaturas.

Como se recordará, con la caracterización del aceite se determinó que el aceite de ricino está compuesto por una serie de triglicéridos de longitudes entre 16 y 20 carbonos, siendo el principal componente el ácido ricinoleico ($C_{18}H_{34}O_3$). En nuestro experimento, dado que podemos identificar todos los esteres presentes, es posible graficar las conversiones de cada uno de ellos conforme avanza la reacción. Las curvas de rendimiento contra el tiempo de los metil-ésteres obtenidos para cada uno de los monoglicéridos presentes en el aceite de ricino se presentan en la Figura 16. Es curioso que, aunque cada monoglicérido tiene concentraciones distintas; por ejemplo, la Tabla 6 muestra que el ácido ricinoleico tiene una concentración casi veinte veces la del monoglicérido que le sigue en concentración, que la velocidad de reacción es la misma para cada uno de los distintos productos, independientemente la longitud de la cadena. Esto significa que la reacción no estaría limitada por la longitud de la cadena, es decir la molécula del triglicérido parece no estar en contacto con el sitio activo, o por lo menos este no discrimina la longitud de carbonos, sino más bien lo importante es la presencia del grupo carboxílico en la molécula.

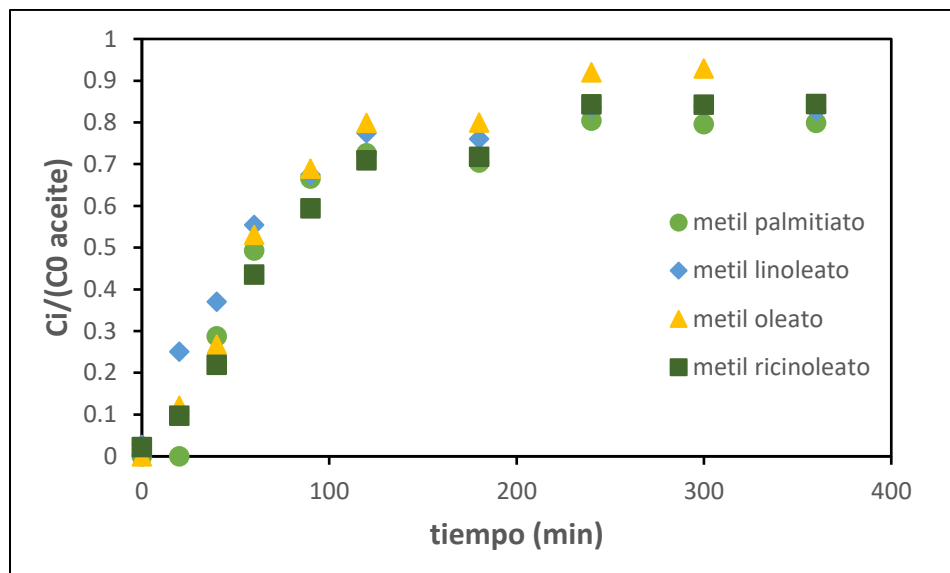


Figura 16. Conversión de principales triglicéridos en aceite de ricino para catalizador Ni2Mg1-C a 175 °C.

Después del estudio de las temperaturas, se probaron los diferentes catalizadores a una temperatura de 175 °C. En la Figura 17 se muestra que todos llevaron a cabo la conversión del aceite hacia metil ésteres con un rendimiento de aproximadamente 85%. Respecto a la velocidad de reacción el orden fue Ni2Mg1-C > Ni1Mg2-C > Ni3Mg0-C > Ni0Mg3-C. Esto significa que los catalizadores basados en hidrotalcitas ternarias, son más activos para la transesterificación que los basados en las binarias (Ni0Mg3-C y Ni3Mg0-C).

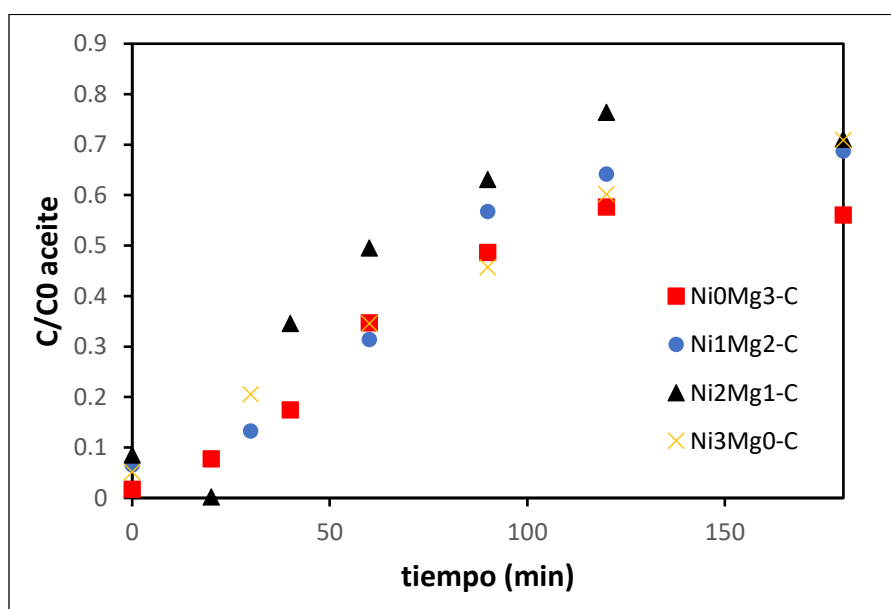
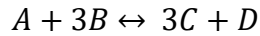
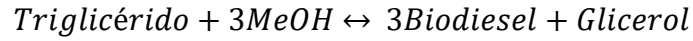


Figura 17. Actividad catalítica de catalizadores Ni(x)Mg(y)-C a 175° P₀= 20 bar

Los resultados a su vez se ajustaron considerando el esquema global de reacción y reacciones de pseudo primer orden (gracias a que el metanol se encuentra en exceso), que se expresa como sigue:



$$r = k_1 C_A - k_2 C_C^3 C_D$$

Con estas ecuaciones se realizó un ajuste minimizando los mínimos cuadrados de los datos experimentales (ver Anexo VI). Con eso fue posible obtener los coeficientes cinéticos de reacción (k_1 y k_2). En la Figura 18 se muestra un ejemplo del ajuste realizado, para el catalizador Ni₂Mg₁-C, el comportamiento es adecuado para los datos experimentales; así que las suposiciones hechas son adecuadas. Del ajuste se obtiene que $k_1 \gg k_2$, implicando que en las condiciones a las que se llevaron a cabo los experimentos, la reacción es prácticamente irreversible, así, para los cálculos se toma en cuenta únicamente el primer coeficiente (k_1), quedando la ecuación de rapidez reducida a:

$$r = k_1 C_A$$

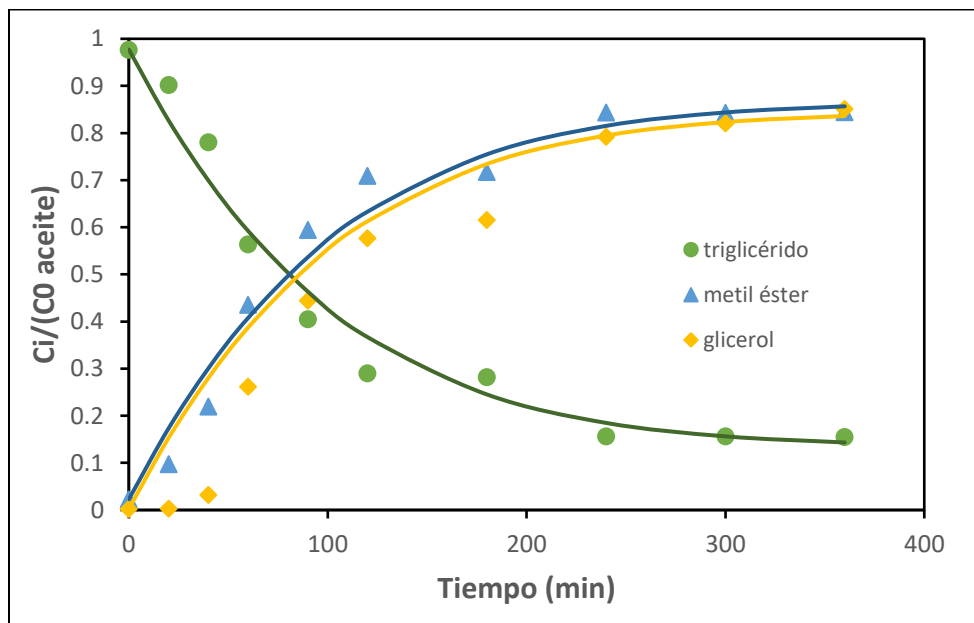


Figura 18. Ajuste cinético de reacción con catalizador Ni₂Mg₁-C a 175 °C y P₀=20 bar.

Tabla 14. Coeficientes cinéticos k_1 para la reacción de transesterificación irreversible considerando primer orden y unidades de reacción pseudo-homogénea y heterogénea

Catalizador	$k_1 \cdot 10^4$ (1/min* <i>g</i> cat)	$k_1 \cdot 10^4$ (mol oil/min* <i>g</i> cat)
Ni0Mg3-C	2.18	3.52
Ni1Mg2-C	2.55	4.25
Ni2Mg1-C	2.87	5.49
Ni3Mg0-C	1.42	3.46

Respecto a la actividad de los distintos catalizadores, es necesario encontrar una explicación para el hecho de que los catalizadores basados en HT ternarias resulten más activos que las binarias, la clave parecen ser los sitios básicos, así que se necesita una técnica que permita diferenciarlos.

6.3.3. Adsorción de metanol por seguida por espectroscopía infrarroja

Para conocer las propiedades básicas en la superficie de los productos de calcinación de hidrotalcitas se utilizó la adsorción de metanol seguida por FT-IR. Pulsos de metanol en fase vapor se enviaron sobre la superficie de los catalizadores. Los espectros de adsorción sobre las muestras HT-C tras la desgasificación a temperatura ambiente se muestran en la Figura 19. De acuerdo con la literatura, el metanol adsorbido en los catalizadores presenta una serie de bandas características (ver Tabla 15).

Tabla 15. Especies identificadas para la adsorción de metanol sobre HT calcinadas

Frecuencia (cm ⁻¹)	Enlace	Especie correspondiente
1010		metanol fase gas
1030		metanol fase gas
1050	C-O	metanol adsorbido no disociado
1070	C-O	metoxi bidentado (Tipo II)
1100	C-O	metoxi monodentado (Tipo I)
1600	C=O	formato del CO
2785	C-H	Metoxi monodentado
2819	C-H	Metoxi bidentado
2845	C-H	
2915	C-H	Del metoxi monodentado
2940	C-H	Del metoxi bidentado
2957	C-H	

3440	agua puente de hidrógeno	Agua enlazada a grupos OH por puente de hidrógeno
3516	agua puente de hidrógeno	Agua enlazada por puente de hidrógeno coordinada sobre el Al
3643	O-H	Caras de la estructura MgO
3700	O-H estiramiento	bordes y esquinas del MgO

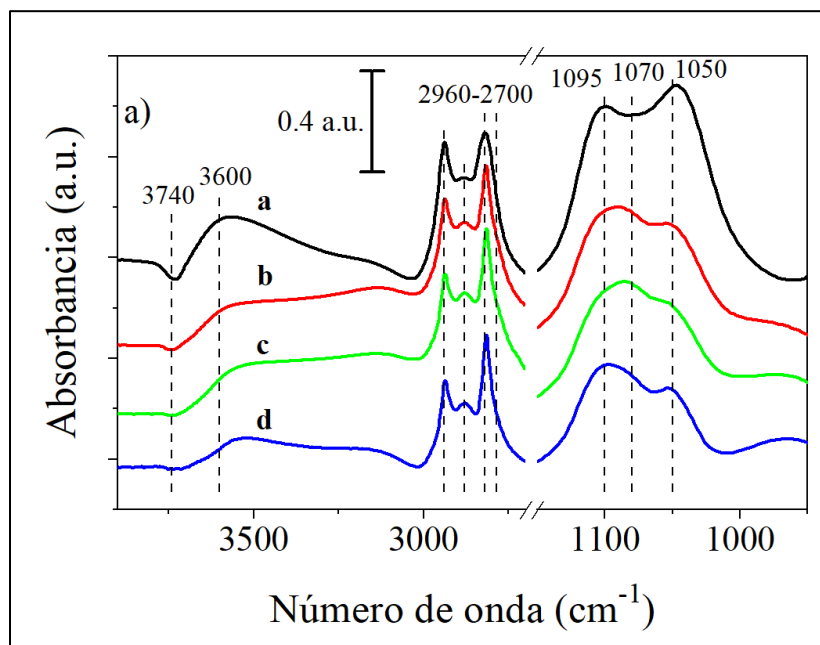


Figura 19. Espectros resta después de la evacuación de MeOH adsorbido a temperatura ambiente sobre HT-C, en la región 3700-900 cm^{-1} : a) Ni0Mg3-C b) Ni1Mg2-C c) Ni2Mg1-C d) Ni3Mg0-C.

Tras la evacuación a temperatura ambiente, hay una banda negativa en aprox. 3700 cm^{-1} , señal de la desaparición de algunos grupos OH. Lo que se atribuye a la interacción entre el metanol y grupos hidroxilos remanentes de la hidrotalcita tras la calcinación (Navajas et al., 2018). Esta interacción es más intensa para la muestra Ni0Mg3-C, es decir que tras la calcinación esta muestra mantiene una mayor cantidad de hidroxilos.

Con la adsorción de metanol, se pueden encontrar cuatro especies:

- a) Una pequeña banda negativa a 3740 cm^{-1}
- b) Una banda poco definida y amplia asociada a grupos hidroxilos en el material de $3700\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$, esta región también está relacionada con metanol no disociado.

- c) Bandas entre 2700-2960 cm^{-1} . Asociadas a vibraciones “stretching” del enlace C-H ($\nu_{\text{sim}}\text{CH}_3$) en la molécula de metanol.
- d) Una serie de bandas entre 1070-1100 cm^{-1} . De la Tabla 15 se observa que está es una zona bastante interesante para el estudio de la interacción metano-óxidos metálicos

En la región entre 1070 y 1100 cm^{-1} , existen al menos tres especies interesantes, que de acuerdo con la literatura son: metanol adsorbido no disociado, metoxi bidentado (Tipo II) y metoxi monodentado (Tipo I). Mediante un proceso de deconvolución, usando distribución de tipo Voigt (Anexo V), se confirmó la presencia de las tres bandas. Con los datos de la deconvolución y utilizando la ley de Lambert-Beer: El área de cada banda se puede relacionar a la cantidad de metanol adsorbido en la superficie de los materiales.

$$A = \alpha lc$$

Donde:

A=absorbancia

α =coeficiente de absorción ($\text{L/m}^*\text{mol}$)

l= longitud atravesada por la luz en el medio (m)

c=concentración del absorbente en el medio (mol/L)

Se observa que la cantidad adsorbida cambiaba como función de la carga de níquel en cada muestra. M. M. Natile y A. Glisenti reportan bandas a 1010, 1040 y 1060-1070 usando DRIFT para la adsorción de metanol en óxido de níquel (Natile & Glisenti, 2002). En su caso, cuando la contribución del gas es sustraída, solo permanecen las bandas correspondientes al enlace C-O de especies metoxi a 1060-1070. Chizallet et al (Chizallet et al., 2006), por su parte, reportan la existencia de tres bandas en el óxido de magnesio, ubicadas a 1111, 1085 y 1055 tras la evacuación. Tal parece que las hidrotalcitas calcinadas, incluso los que contienen níquel, son diferentes del NiO y más parecidas al MgO.

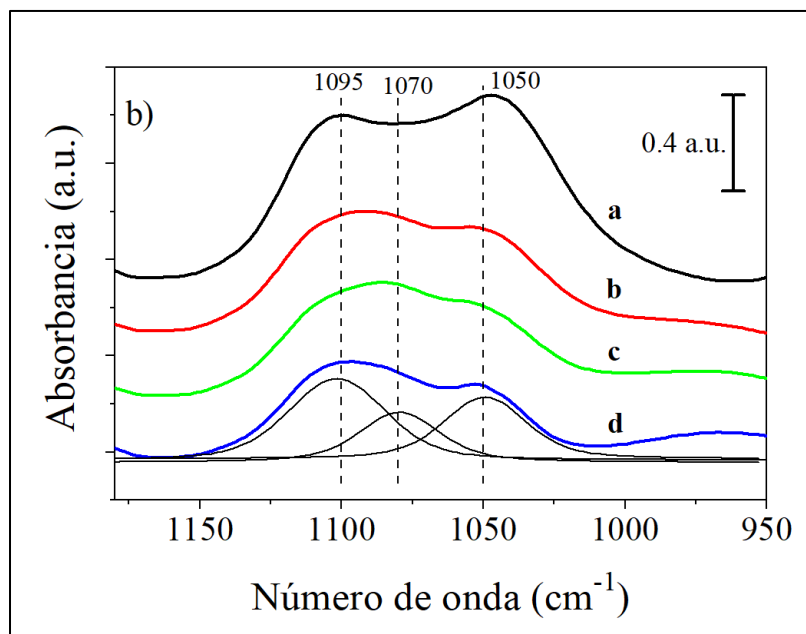


Figura 20. Espectros resta en la región 1200-950 cm^{-1} después de la evacuación de MeOH adsorbido a temperatura ambiente sobre HT-C: a) Ni0Mg3-C b) Ni1Mg2-C c) Ni2Mg1-C d) Ni3Mg0-C.

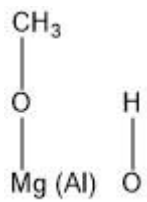
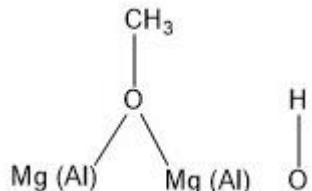
Hincapié et al. trabajaron con hidrotalcitas calcinadas Mg-Al que corresponde al catalizador Ni0Mg3-C, reportando tres tipos de especies adsorbidas, asociadas al enlace (C-O), ubicadas a 1040, 1070 y 1100 cm^{-1} (Hincapié et al., 2018), dichas bandas son equivalentes a las de los catalizadores probados en esta tesis. Por otro lado, Vargas et al. en HT calcinadas de Zn-Al reportaron solamente dos bandas de especies metoxi (1094 y 1035 cm^{-1}) (Vargas et al., 2007). Así pues, las bandas reportadas aquí se asemejan más a las reportadas por Hincapié et al (Hincapié et al., 2018) y Chizallet et al (Chizallet et al., 2006).

De las tres bandas presentes en nuestros materiales (1010, 1040-1050 y 1060-1070), la banda a 1040-1050 es asignada a metanol fisorbido (Chizallet et al., 2006), (Navajas et al., 2012), (Hincapié et al., 2018). En este caso, la banda (1050 cm^{-1}), desaparece tras calentar ligeramente la muestra (Figura 21), demostrando que tiene una interacción débil con la superficie de la HT-C. Como la temperatura de desorción es baja, la energía de la interacción también adsorbato-catalizador es baja, similar a fuerzas tipo Van Der Waals, se confirma, entonces, que la mencionada banda proviene del metanol fisorbido; así que no es probable que esa especie participe en la reacción de transesterificación, pues a la temperatura a la que se realizó la reacción (175 °C) ya no estaría presente.

Restan otras dos bandas, las ubicadas en las 1100 y 1070 cm^{-1} , respectivamente que se atribuyen entonces a la vibración del enlace C-O en iones metoxi (Tabla 16). De acuerdo con Hincapié et al (Hincapié et al., 2018), la banda a 1095 cm^{-1} proviene de una especie C-O ligada a un catión metálico (Mg^{2+} o Al^{3+}), referida como especie monodentada;

aparentemente, esta especie esta adsorbida con fuerza media. En lo que respecta a la banda a 1070 cm^{-1} , se asocia a una especie similar, pero enlazada no a uno sino a dos cationes metálicos, llamada entonces especie bidentada. Hincapie et al. asumen que esta otra especie tiene una interacción fuerte a causa de los dos enlaces. Por otra parte, Montanari et al. (Montanari et al., 2010), trabajando con HT-C Zn-Al asignan la banda de 1090 cm^{-1} a un grupo terminal metoxi (especie B), estas especies son asociadas con sitios básicos fuertes. Su banda a 1034 cm^{-1} está asignada a un grupo metoxi enlazado a dos o tres cationes (especie tipo A). Para ambos autores lo primero que se puede notar es que: La zona asociada a la presencia de las bandas coincide; pero con más detalle, la posición de la banda entre catalizadores distintos depende del ion $2+$ presente (Zn o Mg). Una situación similar se esperaría con la presencia del Ni^{2+} .

Tabla 16. Especies metóxido formadas sobre HT-C. y su nomenclatura reportada en la literatura.

 <p>Tipo I 1100</p>	 <p>Tipo II 1070</p>	(Hincapié, pag. 109)
Tipo B terminal 1090	Tipo A, doble enlace 1034	(Montanari pag. 283)

Conviene mencionar que para los catalizadores que contienen Ni en la estructura, conforme se elevaba la temperatura, se detectó la aparición de una banda adicional a 1600 cm^{-1} , esta banda se asignó al modo de vibración $\nu_s(\text{C-O})$, correspondiente a una especie formiato (COO) adsorbido en un catión metálico, esta especie al parecer se forma por la oxidación del ion CH_3O^- , aunque requiere un análisis más detallado al respecto y fuera de los objetivos del presente trabajo. Para el catalizador más activo, el Ni2Mg1-C (Figura 17), se muestran en la Figura 21 los espectros después de evacuación a vacío medio y a varias temperaturas. Lo primero que se puede notar es que la intensidad de las bandas decrece con la temperatura. Pero el descenso más abrupto corresponde a la banda en 1050 cm^{-1} , que puede decirse, prácticamente desaparece desde 150°C , confirmando así que esta especie está solamente fisisorbida. Las bandas asociadas a especies metoxi-quimisorbido (1095 y 1070 cm^{-1}), también disminuyen con la temperatura, pero en menor medida, observándose que están mantienen presentes a 175°C .

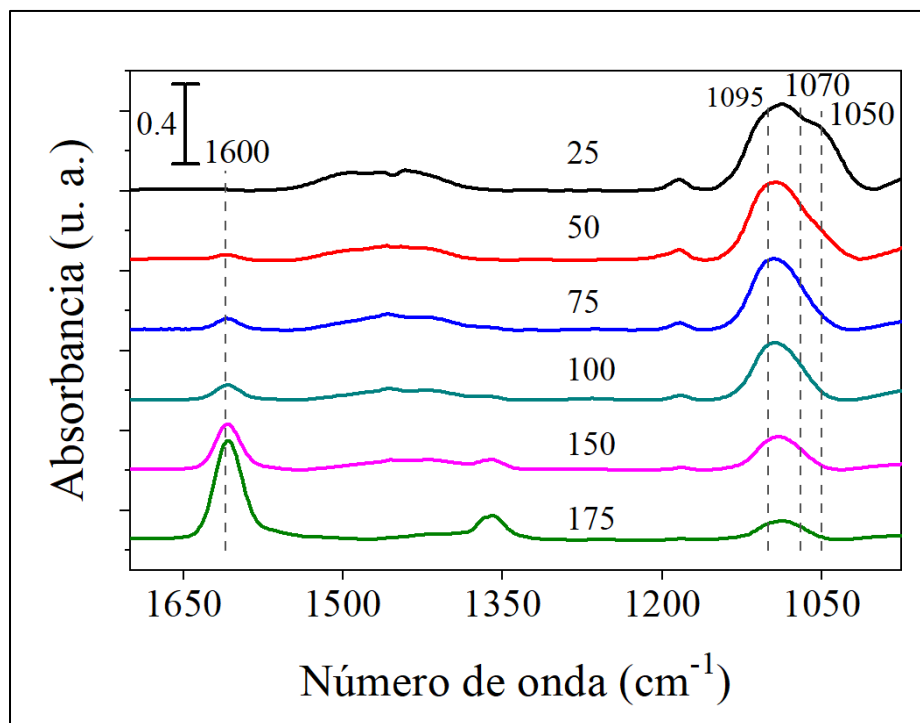


Figura 21. Espectros de adsorción de MeOH sobre Ni₂Mg₁-C, evacuación a varias temperaturas.

Siendo 175 °C la temperatura de reacción, es interesante analizar a las especies que subsisten en esas condiciones en cada uno de nuestros catalizadores. En la Figura 22 aparecen los espectros para los catalizadores Ni₀Mg₃-C, Ni₁Mg₂-C, Ni₂Mg₁-C y Ni₃Mg₀-C del metanol adsorbido tras evacuación y calentamiento a 175°C. Este estudio se enfoca en la región donde se aprecia las bandas correspondientes a la vibración $\nu_s(\text{C-O})$ (950-1200 cm⁻¹). Conforme aumenta el contenido de Ni en el catalizador se observa un corrimiento de las bandas hacia números de onda mayores.

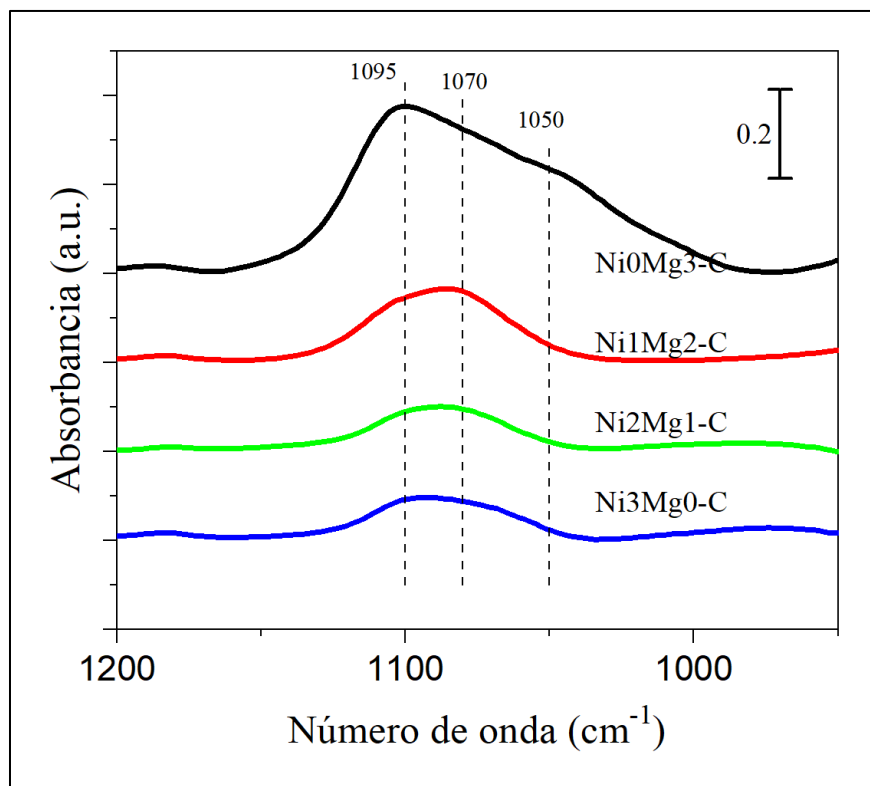


Figura 22. Espectro resta de MeOH adsorbido sobre HT-C tras la evacuación a 175 °C, región 1000-1200 cm^{-1} .

6.3.4. Relación entre la adsorción de metanol y la actividad catalítica en la transesterificación

En el apartado 6.3.3 se identificaron distintos sitios de adsorción sobre la superficie de los catalizadores, recordando que el metanol es un reactivo en la transesterificación es razonable que uno de entre ambos sitios sea responsable de catalizar dicha reacción. De los dos sitios es necesario identificar cuál es el involucrado en la actividad para transesterificación del aceite de ricino, si uno de los dos o se trata de una combinación de ambos. Así pues, con los resultados de actividad, se hizo una comparación con la cantidad de metanol adsorbida en alguno de los sitios encontrados, para determinar si podría haber algún tipo de correlación. Se han realizado algunos intentos al respecto; por ejemplo, según Hincapié et al. (Hincapié et al., 2018) el sitio activo para la conversión de triacetina (triglicérido del ácido acético) sería la especie monodentada (especie tipo I en nuestro caso).

En este trabajo para la comparación se usaron los datos de absorción de los espectros resta tras evacuación a temperatura ambiente (Figura 22). De esta manera se descarta en principio la especie localizada a (1050 cm^{-1}), relacionada a la fisorción del metanol. En las Figura 23 y Figura 24 se muestran las regresiones efectuadas entre las dos especies candidatas (I y II) versus los coeficientes cinéticos de la reacción (k_1) (Figura 17).

Para la comparación con la especie II vs la actividad, no se aprecia una correlación directa.

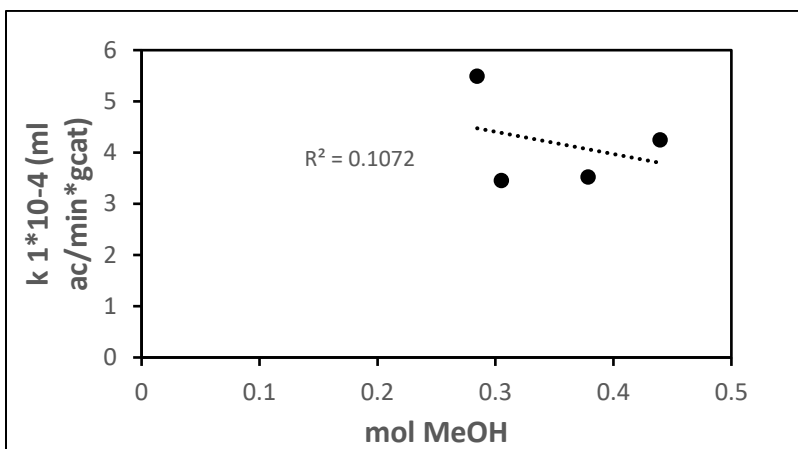


Figura 23. Correlación entre k_1 versus especie I (grupo metoxi terminal) (1100 cm^{-1}) para catalizadores Ni(x)Mg(y)-C.

En contraste, la regresión de coeficientes cinéticos vs la especie tipo II (bidentada), tal y como se ve en la Figura 24, presenta una buena correlación, se puede asumir entonces que este sitio es en efecto el responsable de la actividad en la reacción de transesterificación de aceite de ricino. Este resultado implicaría que para la reacción en cuestión es necesario un sitio básico de cierta fuerza para lograr la disociación del metanol, pues recordemos que sitio II > sitio I, pudiendo luego reaccionar con el triglicérido (TG). Sin embargo, Montanari et al. (Montanari et al., 2010) afirman que, a la especie bidentada, (bridged) le es más difícil de desorberse que la monodentada. Considerando que las que tuvieron el mayor contenido de sitios bidentados fueron los catalizadores basados en hidrotalcitas ternarias Ni-Mg-Al, parece ser que, en estos se tienen cationes metálicos cerca de los sitios básicos $M^{2+}-O^2$, en donde el metanol puede adsorberse para formar la especie MeO^- tipo II, la cual reacciona para formar la molécula de FAME correspondiente. No obstante, la regresión en la Figura 24 no parte del origen, por lo que quizá haya algún sitio adicional que también contribuye a la actividad catalítica de nuestra reacción, aunque, de existir, su contribución sería menos importante que el sitio tipo II. Pese a eso no podemos descartar completamente la contribución del sitio I o algún otro en la reacción.

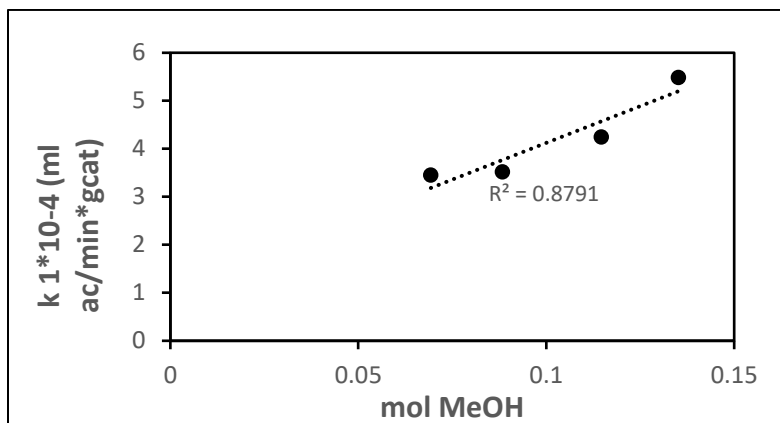


Figura 24. Correlación entre k_1 versus metanol adsorbido sobre especie metoxi bidentada (tipo II) (1070 cm^{-1}).

6.3.5. Conclusiones.

Con estos estudios se puede afirmar que la calcinación de las hidrotalcitas produce materiales con al menos tres tipos de sitios básicos diferentes. En los cuales se puede adsorber el metanol con diferentes magnitudes de fuerza.

De esos sitios, aquel que designamos como tipo II (bidentada), sobre el cual el metanol se disocia y adsorbe en dos puntos, con una fuerza suficiente para formar el ion metoxi, pero también siendo capaz de desorberse y reaccionar con la molécula del triglicérido en la fase líquida. Estos sitios se encuentran en mayor medida en los materiales ternarios (Ni-Mg-Al) gracias a la interacción entre Mg y Ni, por lo que es ideal usar como base materiales tipo hidrotalcita donde pueden obtenerse un catalizador con la proporción adecuada de estos elementos (dos partes de Ni por una de magnesio).

6.4. Producción de diésel verde

En cuanto a la reacción de hidrotreatmento de aceites, que es la segunda reacción elegida para estudiar a los catalizadores derivados de hidrotalcitas, los resultados son los que se exponen a continuación.

La reacción de hidrodesoxigenación (HDO) de los aceites vegetales involucra la eliminación de los átomos de oxígeno usando hidrógeno como reactivo, buscando obtener como resultado final compuestos desoxigenados (alcanos) que sean químicamente idénticos al diésel fósil convencional. Esta reacción se lleva a cabo con presión de hidrógeno, en presencia de un catalizador sólido con propiedades hidrogenantes, por ello es por lo que se suelen usar catalizadores similares a los del proceso de HDT para cortes de petróleo (Aslam et al., 2022), (Toba et al., 2011).

De ese modo para esta reacción lo que se necesita es un catalizador con alta área superficial, sitios metálicos que sean capaces de disociar el hidrógeno y sitios básicos que puedan adsorber a los ácidos carboxílicos en el aceite para que este reaccione con el hidrógeno disociado. Por ello surge la necesidad de reducir las hidrotalcitas después de su calcinación, obteniendo así los sitios adecuados.

Recordando que en este caso los productos de calcinación de hidrotalcitas fueron posteriormente reducidos y evaluados en la reacción de hidrotreatmento de ácido esteárico para producir diésel verde pues se buscaba obtener sitios metálicos en la superficie de los materiales para usarlos como catalizadores.

6.4.1. DRX de hidrotalcitas reducidas.

Para la reacción de HDO el catalizador son las especies metálicas, así pues, es importante caracterizar a los materiales luego de la reducción. Los resultados de la difracción de rayos X, se presentan en la Figura 25. En este caso, tras la calcinación y posterior reducción no se observó un cambio significativo en la estructura cristalina del material. Esto se debe a que los principales picos, ubicados a $2\theta=42$ y 51° , de acuerdo con las tarjetas PDF (00-078-0643) y (00-078-1601) pueden asignarse tanto a Ni metálico como a NiO - MgO o incluso al aluminato respectivo, la presencia del MgO o aluminatos se deduce que el pico se observa tanto en los productos de hidrotalcitas ternarias Ni-Mg-Al, como en la NiOMg₃-R, que no contiene Ni en su composición.

Por lo que si bien, a simple vista se observa que los materiales adquieren un color negro (que presupone la formación de níquel metálico), no es fácil asegurar si fue una reducción completa o bien fue principalmente en la superficie y no en el seno del material.

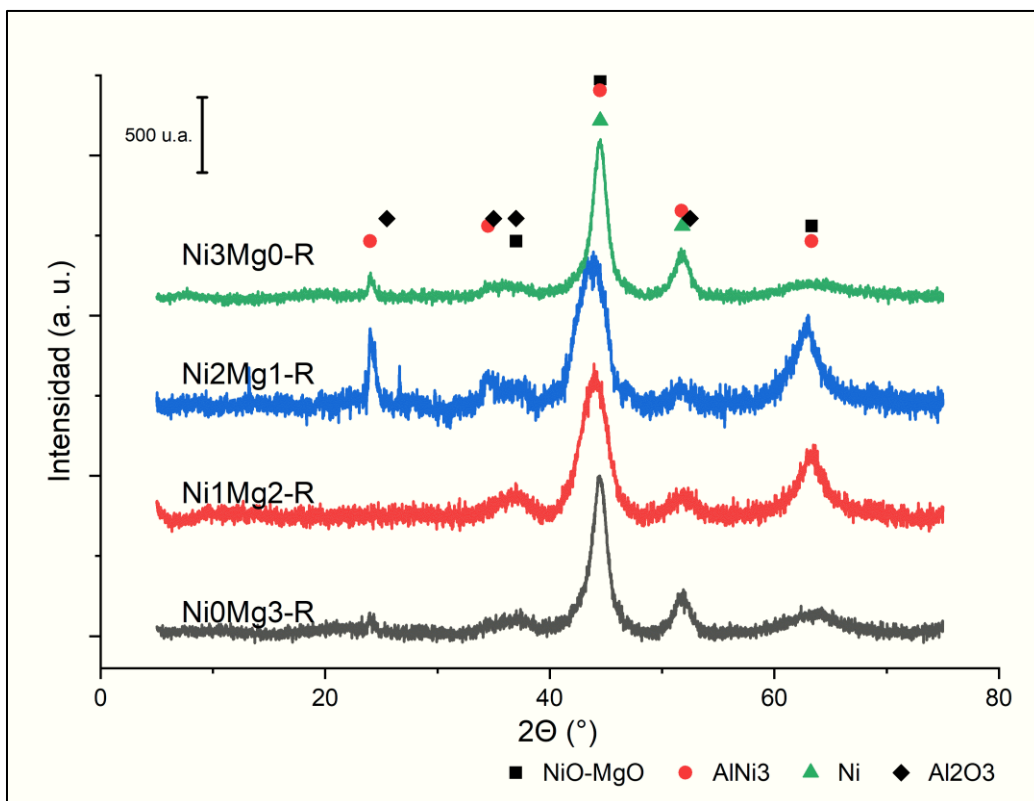


Figura 25. Espectros XRD de hidrotalcitas reducidas a 490 °C.

En conclusión, la difracción de rayos X es útil para corroborar que se logró la síntesis de las hidrotalcitas ternarias e identificar las fases cristalógraficas de sus productos de calcinación. En el caso de los catalizadores, productos de la reducción, dan información útil, pero es necesario complementarla con otros estudios.

6.4.2. Reducción a Temperatura Programada

Los materiales calcinados se analizaron mediante la técnica de reducción a temperatura programada (RTP). La ventaja de esta técnica es que permite conocer la cantidad de especies reducibles que se pueden encontrar en los materiales estudiados, siempre y cuando se reduzcan a temperaturas diferentes.

En la Figura 26 se muestran los termogramas para los distintos catalizadores. En primer lugar, tenemos al Ni0Mg3-R (que no tiene Ni en su composición); se observa que no presenta ninguna señal apreciable en el experimento, así que se concluye que no existen especies reducibles asociadas a Mg y Al. Inmediatamente destaca que todos los catalizadores con algún porcentaje de Ni en su composición si presentaron señales claras en cada caso. Por lo que es posible afirmar con exactitud que dichas señales son resultado

de la reducción de alguna especie de Ni. Donde entre mayor la temperatura de reducción, más fuerte es la interacción entre las especies de Ni con la estructura del material.

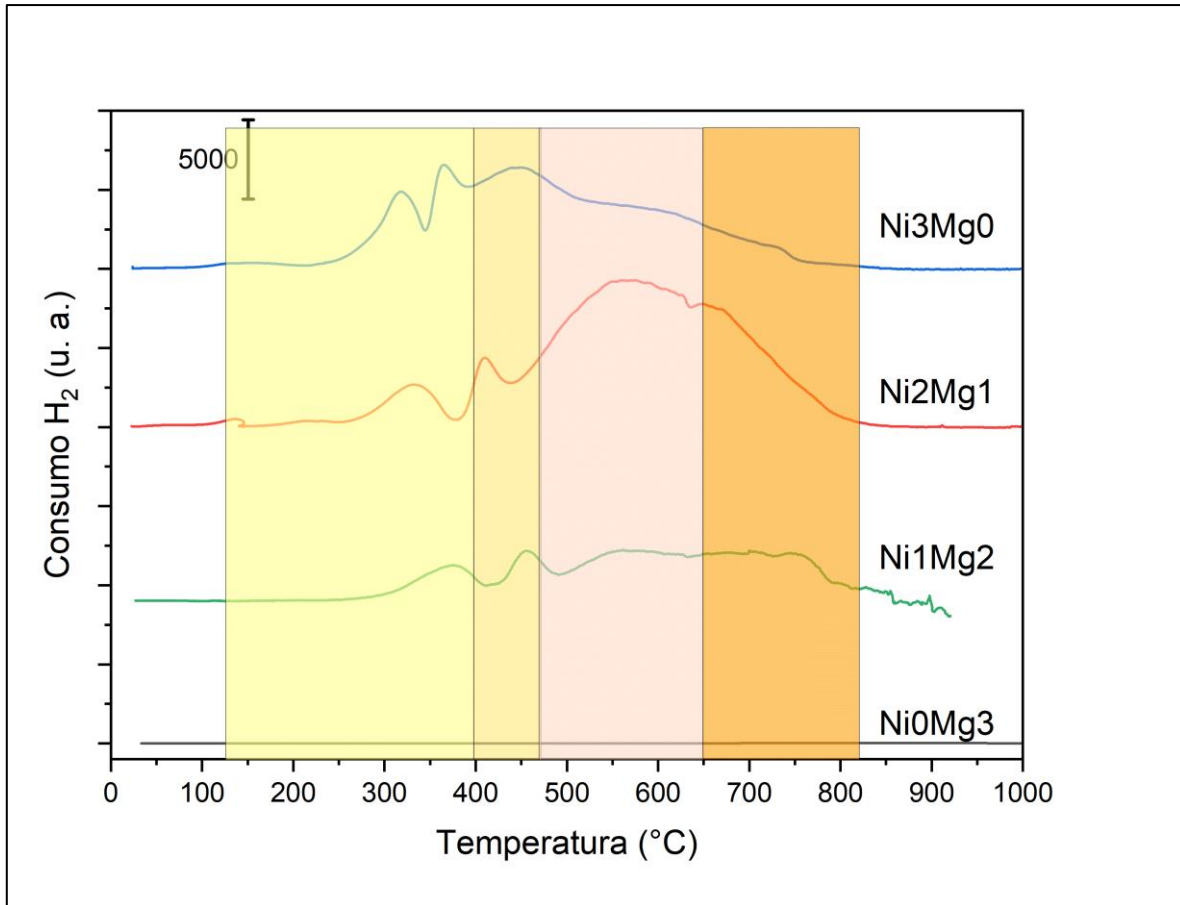


Figura 26. TPR para los materiales basados en hidrotalcitas

Enfocándonos en los materiales $Ni(x)Mg(y)-R$, se observan tres picos claramente definidos más un cuarto menos evidente a altas temperaturas de reducción:

- 280 – 400 °C.
- 370 – 470 °C
- 420-650 °C
- 650 – 820 °C

Parmaliana et al. (Parmaliana et al., 1990) estudiaron la reducción de NiO soportado en MgO y obtuvieron picos similares a los que se obtuvieron en nuestras muestras. En su caso, asignaron el primer pico (en el rango de temperatura de 300-370 °C) a cristales de NiO que presentan una baja interacción con el soporte, (el NiO no soportado se reduce aproximadamente a 370 °C). El segundo pico, con un máximo alrededor de 570 °C a iones

Ni²⁺ en una coordinación tipo piramidal cuadrada en la capa más externa de la estructura de MgO. o a una especie tipo espinela (J. Guo et al., 2004) con una fuerte interacción con el soporte.

Para el caso de nuestras muestras, en el rango de temperatura de 420 – 650 °C hay otro pico definido, probablemente otra especie de NiO con diferente interacción con el soporte, quizá en regiones del material con diferentes óxidos de fases cristalográficas análogas, como NiO/MgO bien disperso, NiO en forma de óxido mixto NiO-MgO u otra fase que contenga Al.

En los materiales, conforme aumenta el contenido de Ni se observa un desplazamiento del máximo del pico hacia temperaturas más bajas (400-500 °C), aunque la temperatura a la que empiezan a reducirse (on set) no se mueve, entonces, parece que hay un efecto autocatalítico debido al mayor contenido de níquel, quizá cuando se empieza a reducir el Ni esto cataliza la reducción del mismo Ni en los óxidos mixtos NiO-MgO, por su parte Guo et al. sugieren que si Ni está en exceso para formar la espinela estequiométrica M²⁺Al₂O₄, al calentar, el exceso de metal se expulsa de la estructura, por lo que se observaría una reducción a menores temperaturas (J. Guo et al., 2004).

Para determinar el contenido de cada una de las especies, en primer lugar, se calculó el consumo de hidrógeno en los distintos experimentos, después se efectuó una deconvolución de cada señal ajustando las curvas al perfil tipo Voigt (Anexo X).

En la Tabla 17 se muestra el consumo de H₂ de las distintas especies para cada material, considerando que entre mayor el consumo, mayor es el contenido de dicha especie. En primera, se observa que conforme aumenta el contenido de Ni, como es de esperarse aumenta el consumo total. El tamaño de los dos primeros picos es similar para cada uno de los materiales con Ni, es decir tanto el NiO como el Ni²⁺ más fácil de reducir se encuentran en cantidades parecidas en todos los catalizadores a pesar de que poseen composiciones diferentes. El cambio se observa entonces en las dos especies que se reducen a temperaturas por arriba de 400 °C.

Tabla 17. Consumo de H₂ de los distintos picos tras deconvolución en cada material analizado

Consumo de H ₂ (molH ₂ /g x 10 ³)	Temperatura (°C)	Material			
		Ni0Mg3	Ni2Mg1	Ni1Mg2	Ni3Mg0
Pico 1	280-400	-	1.31	1.01	1.71
Pico 2	370-470	-	0.68	0.57	0.71
Pico 3	420-650	-	3.77	9.29	6.44

Pico 4	650-820	-	3.20	4.69	6.83
Total		-	8.96	15.56	15.69

Para el caso del tercer pico, es interesante notar que la mayor área corresponde al Ni₂Mg₁-R; mientras que en el cuarto pico el máximo es para el Ni₃Mg₀-R, aquel que contiene más Ni de todos los materiales. El hecho de que el pico 3 presente un área mayor para Ni₂Mg₁-R quizá sea a causa de que, como se propone, en esta especie hay una interacción entre el Ni-Mg o incluso con el Al, que permite una reducción de este a una temperatura menor que cuando se tiene solamente la espinela NiAl.

Finalmente, podemos ver que la reducción a temperatura programada permite conocer a detalle el comportamiento cuando se reducen los materiales que se están observando y permitieron identificar al menos cuatro especies diferentes que se forman a distintas temperaturas de reducción, y dado que para la reacción de hidrotatamiento el sitio catalítico pueden ser especies de Ni metálico en la superficie, se podrían relacionar con la actividad.

6.4.3. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)-Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS),

La técnica de Microscopía electrónica de barrido se usó para caracterizar la superficie de los materiales calcinados y reducidos. Esta técnica permite hacer un mapeo de la superficie de los materiales hasta una profundidad de (3 μm) por lo que nos brinda información útil sobre la superficie. Aunado a esto la espectroscopía de rayos X de dispersión de energía permite identificar los elementos presentes en una muestra de dicha superficie.

En la Tabla 18 se muestra los resultados de porcentaje en peso aproximado para los distintos materiales después de la calcinación. Los valores se comportan según lo esperado pues, tras la calcinación se tiene la formación de óxidos derivados de las hidrotalcitas precursoras, por lo que se tiene un porcentaje alto de oxígeno, además que el porcentaje de níquel aumenta según la composición usada para la síntesis, pasando de 27.55 % para el material Ni₁Mg₂-C hasta 56.44 para el Ni₃Mg₀-C, esta última como se esperaba solo tiene Ni, Al y O en su superficie, sin rastro de Mg, recuérdese que como lo atestiguan los resultados de rayos X, el material precursor era en efecto un material con estructura cristalográfica tipo hidrotalcita. Además de que, en las micrografías se aprecia, en la resolución de la técnica, una muy buena dispersión de cada uno de los elementos presentes gracias a la estructura inherente de las hidrotalcitas (Figura 27).

Tabla 18. Porcentaje de peso de principales elementos en productos de calcinación de las HTs

Muestra	Porcentaje en peso			
	O	Mg	Al	Ni
Ni0Mg3-C	51.15	34.32	14.55	0
Ni1Mg2-C	30.98	15.12	8.28	27.55
Ni2Mg1-C	38.71	10.25	11.28	39.56
Ni3Mg0-C	28.5	0	9.85	56.44

A continuación, en la Figura 27 se presentan los resultados SEM-EDS, señalando la distribución de los átomos de O, Al, Mg y Ni. La escala en las micrografías es de 100 μm .

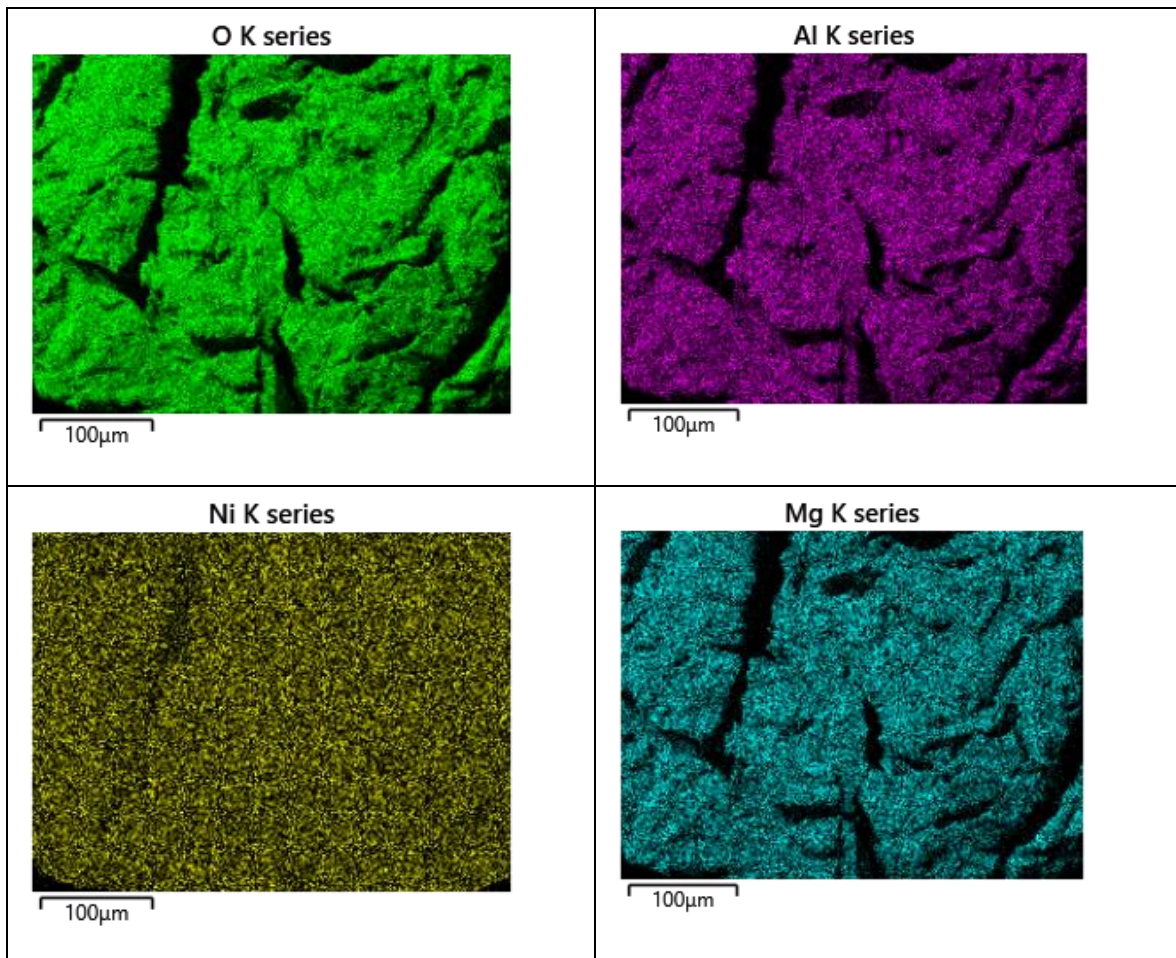


Figura 27. Ejemplo de análisis SEM-EDX para material Ni2Mg1-C.

Por otro lado, en la Tabla 19 aparecen los resultados SEM para los materiales tras la reducción a 490 °C. En este caso se sigue observando la presencia de oxígeno en la superficie, indicando que incluso con el tratamiento de reducción con H₂ parte de los metales aún se mantienen estado de oxidación (2+); por ejemplo, recuérdese que en el caso del catalizador NiO/Mg₃ no se observaron especies susceptibles de reducción, y entonces el Mg²⁺ está unido a un oxígeno. Las espinelas también han mostrado que son materiales difícilmente reducibles. A pesar de la presencia de oxígeno es posible notar como aumenta el porcentaje de níquel superficial en las distintas muestras, siguiendo nuevamente la tendencia esperada. También es importante mencionar que, en las micrografías, no se observan partículas aisladas con una composición atómica en específico; por el contrario, se sigue viendo una muy buena distribución de todos los elementos que la forman, si bien se reconoce que la resolución utilizada no es suficiente para afirmar que el material es completamente homogéneo. Por otra parte, los resultados de HREM muestran que las partículas que se forman en la superficie tras la reducción están en el orden de nanómetros, siendo demasiado pequeñas para observarse con el equipo esta técnica SEM-EDX. Aún con las limitaciones de resolución, los resultados de EDX permiten afirmar que para los materiales calcinados se obtiene una superficie con una distribución relativamente uniforme de los distintos elementos que la conforman, además se obtuvo el porcentaje esperado de Ni, Mg y Al para cada una de las preparaciones, confirmando que el método de coprecipitación a baja sobresaturación permite incorporar adecuadamente el Ni en la superficie de las hidrotalcitas.

Tabla 19. Porcentaje de peso de principales elementos en materiales Ni(x)Mg(y)-R

	O	Mg	Al	Ni
NiO/Mg ₃ -R	56.77	30.51	12.72	0
Ni ₁ Mg ₂ -R	37.34	15.86	8.87	23.12
Ni ₂ Mg ₁ -R	31.74	10.57	11.57	46.55
Ni ₃ Mg ₀ -R	27.1	0	10.73	58.55

En segundo lugar, vemos que tras los tratamientos se consiguió que los catalizadores tuvieran una superficie con los metales deseados y con una buena distribución, evitando la segregación del Ni en el seno del material. Lo que implica que pueden usarse como catalizadores para las reacciones propuestas.

6.4.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET).

Las hidrotalcitas reducidas fueron analizadas por microscopía electrónica de transmisión para conocer la morfología de la superficie catalítica e identificar la presencia de partículas metálicas de níquel. Se tomaron micrografías de los materiales a un aumento de 120000-150000x.

En la Figura 28 se muestran algunas micrografías del material NiOMg3-R, en ellas se ve una distribución uniforme sin apenas imperfecciones aparentes, pues recordemos que este material está compuesto en principio por óxidos de magnesio y aluminio, los cuales como se desprende de los análisis de reducción a temperatura programada (TPR), no se reducen a 500 °C). Como resultado, para este material no se tendría la formación de alguna especie metálica, de ahí la uniformidad de las imágenes. Además de que tenemos cristales hexagonales de aproximadamente 95 nm de longitud como los reportados por Hobbs et al. (Hobbs et al., 2018).

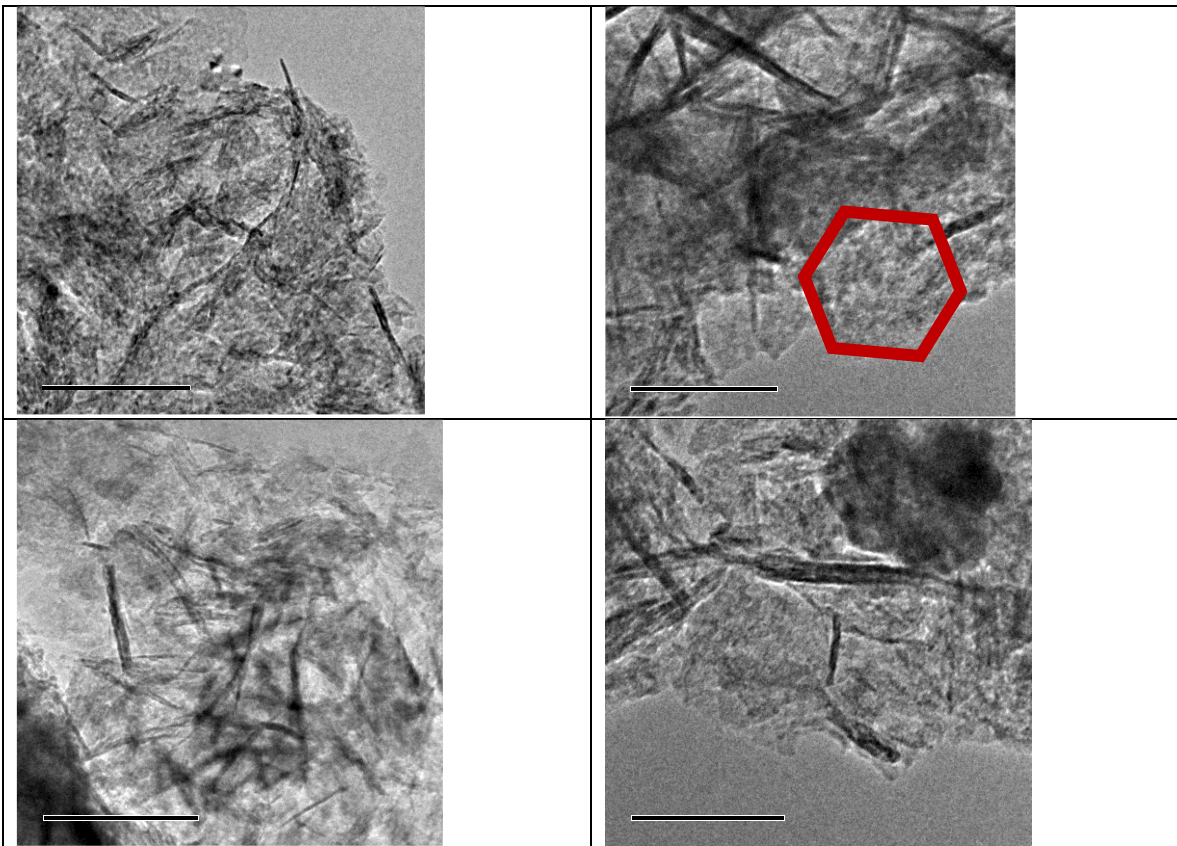
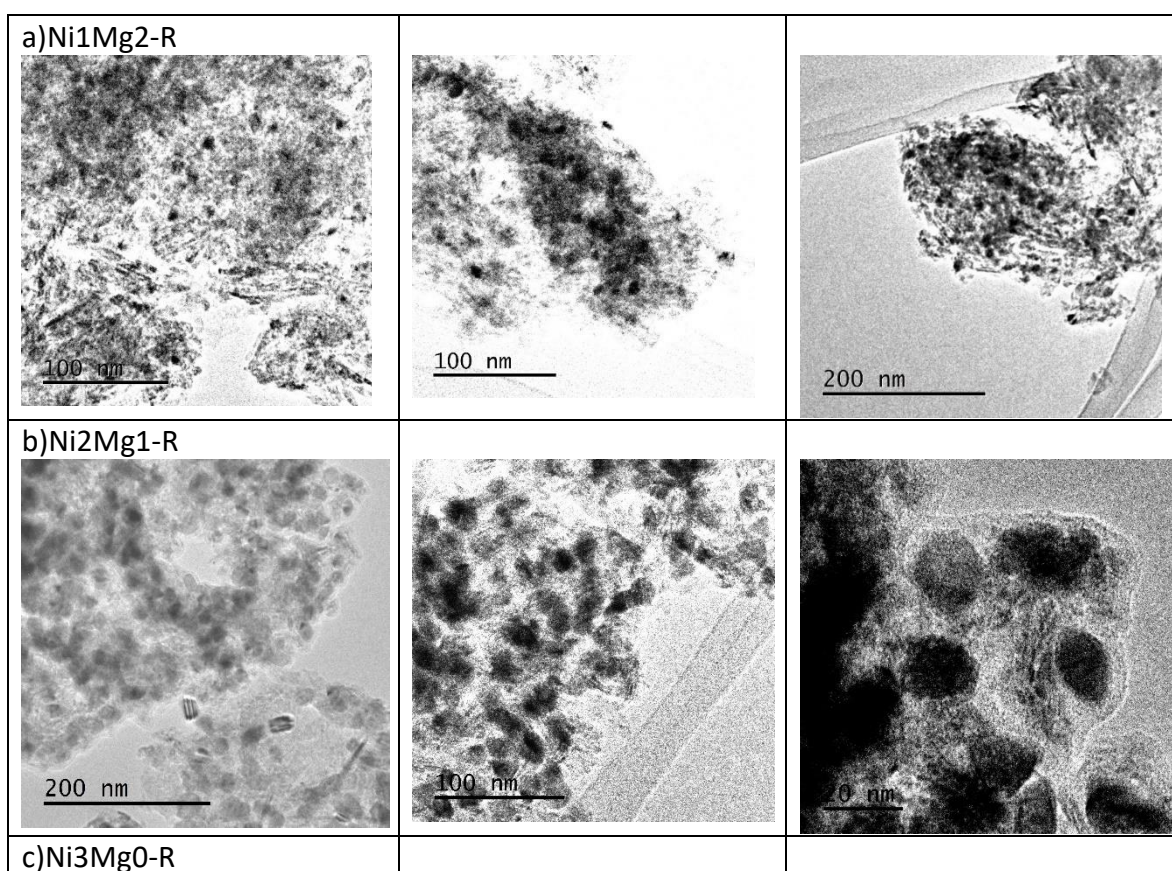


Figura 28. Micrografías TEM de NiOMg3-R. Escalas 100-200 nm

Recordemos que de acuerdo con Debek et al., (2016) en los productos de calcinación de las hidrotalcitas no es posible distinguir las partículas de Ni de otros componentes como Mg o

Al, pues estas se encuentran bien dispersas en forma de óxidos o en algunas ocasiones en una estructura tipo periclusa (Dębek et al., 2016). Sin embargo, las imágenes anteriores nos ayudan para contrastar el material basado en Mg con los catalizadores con Ni (Ni1Mg2-R, Ni2Mg1-R y Ni3Mg0-R), donde sin duda hay especies metálicas generadas en el procedimiento de reducción.

Las micrografías de los catalizadores con Ni tras la reducción se presentan en la Figura 29, la morfología de los materiales cambia dramáticamente. Se observan partículas de níquel claramente contrastantes contra el seno del material, cuyo tamaño y distribución depende del contenido de níquel (Dębek et al., 2016), (Sahu et al., 2018), (Wang et al., 2022) y (Dębek et al., 2016).



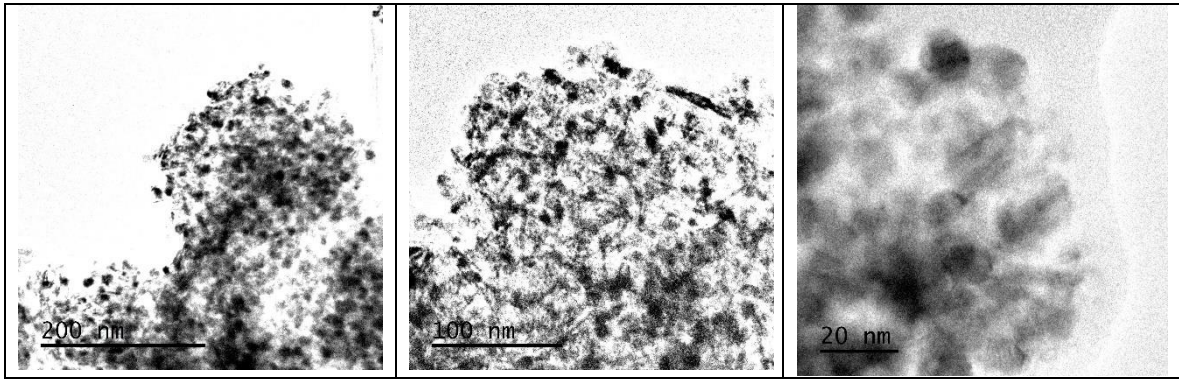


Figura 29. Micrografías de Ni(x)Mg(y)-R, los puntos negros corresponden a partículas de Ni⁰.

Usando el software Gatan Microscopy Suite[®] se realizó una medición del diámetro y área de varias partículas de Ni encontrados en la superficie de los materiales (Figura 30) en cada catalizador se contabilizaron entre 200 y 400 partículas para tener una muestra significativa. En nuestro caso se observa que el tamaño promedio de las partículas ronda entre 6-10 nm, En cuanto al contenido de Ni, este influye en el tamaño de partícula, se observa que conforme aumentaba la carga de níquel el tamaño medio de partícula aumenta, pues en el material Ni1Mg2-R el diámetro medio es de 6.7 nm, para los catalizadores Ni2Mg3-R y Ni3Mg0-R sube a 8-10 nm, es decir que al haber más níquel tenemos en promedio partículas más grandes. El resultado concuerda a lo reportado para otros catalizadores similares (Wang et al., 2022). En otro trabajo, se reporta que el tamaño de los cúmulos de Ni es de 8 nm en una HT con 5% en peso de Ni y crece hasta 19 nm de diámetro para una HT binaria Ni-Al (Dębek et al., 2016). Sahu et al. (Sahu et al., 2018) reportan que tras la reducción de hidrotalcitas Ni-Al se forman partículas de Ni⁰ redondas, pero, con un diámetro promedio de 4 nm, partículas pequeñas, los autores afirman que el menor tamaño es gracias a la buena dispersión que proporciona la HT precursora.

En cada una de nuestras preparaciones se tenía una cantidad de níquel distinto, también resulta que, al aumentar dicha carga, también aumentó significativamente la cantidad de partículas visibles, de tal manera que en los dos materiales con más níquel se identificaron muchas más partículas de Ni por área de catalizador, tal y como aparece en la Figura 31, se encontraron unas 300 partículas más que sobre el catalizador N1Mg2-R.

Además, con el aumento del Ni, pese a que en promedio las partículas siguen siendo pequeñas, también se observa la aparición de grandes aglomeraciones de partículas metálicas, con más de 10 nm de diámetros, llegando hasta casi 18 nm, para los materiales Ni2Mg1-R y Ni3Mg0-R (Figura 30). Siendo incluso notorio a simple vista en las micrografías correspondientes (Figura 29).

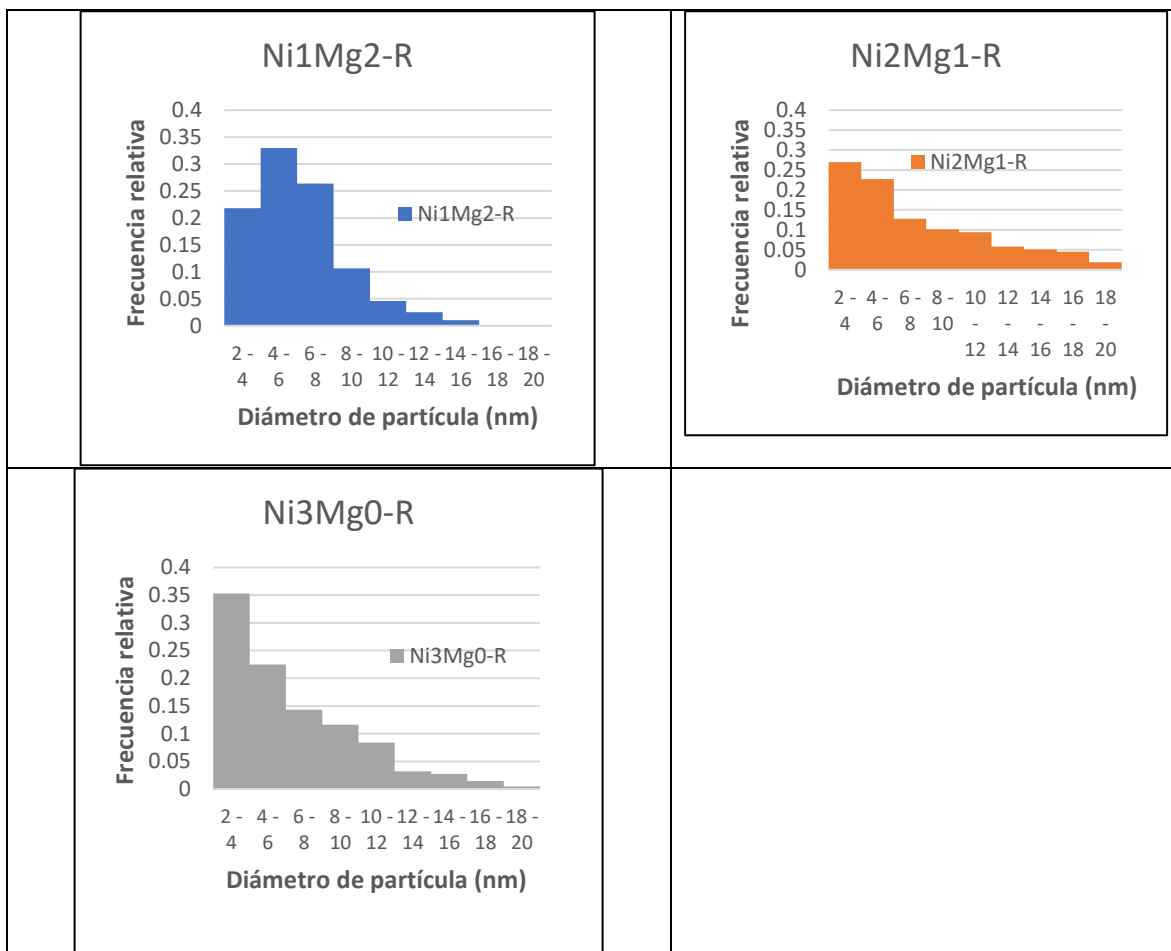


Figura 30. Distribución de tamaños de partícula de Ni metálico en Ni(x)Mg(y)-R

En la Figura 31 también se muestra como conforme se aumenta el contenido de níquel disponible en la superficie del catalizador, curiosamente se detecta que la distribución de tamaño de partículas es más amplia para el catalizador Ni2Mg1-R. Por otra parte, el catalizador que tiene el mayor contenido de Ni es el Ni3Mg0-R. En consecuencia, para este catalizador se esperaría la formación de partículas más grandes. Esto parece indicar que, pese a la mayor cantidad de níquel disponible, hubo una parte de este que no se redujo durante el tratamiento a 490 °C, esto confirma los resultados de TPR donde se muestra que se requieren temperaturas más altas para reducir al metal que presenta mayor interacción con la superficie como reporta Nares et al. (Nares et al., 2009) para Ni/SBA o Ni/MCM41.

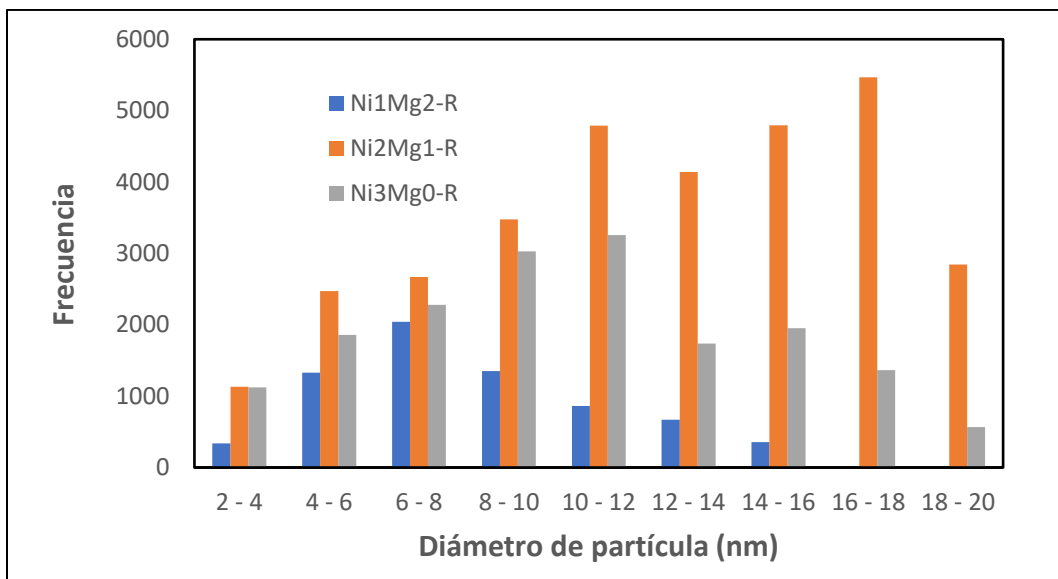


Figura 31. Contenido total de Ni en la superficie de materiales Ni(x)Mg(y)-R

Tabla 20. Tamaños promedio de partículas en catalizadores Ni(x)Mg(y)-R.

Catalizador	Área promedio (nm)	Diámetro promedio (nm)
Ni0Mg3-R	-	-
Ni1Mg2-R	35.25	6.70
Ni2Mg1-R	64.36	9.05
Ni3Mg0-R	42.39	7.35

Para la reacción de reformado de metano con HT Ni-Al, Debek et al., ha reportado que la actividad catalítica está directamente relacionada con el tamaño de partículas de Ni, siendo que, a mayor tamaño, mayor es la actividad (Dębek et al., 2016). Para la hidrogenación de tetralina, Contreras et al. y Nares et al. reportan que una dispersión uniforme del metal por toda la superficie del catalizador es más importante para obtener catalizadores más activos en la hidrogenación (Contreras et al., 2008; Nares et al., 2009). Con el comportamiento observado es posible plantear la hipótesis: Es posible que el tamaño de las partículas esté relacionado con la actividad para la reacción de HDT del ácido esteárico pues en principio, es el Ni metálico el principal responsable de la actividad catalítica para esta reacción.

En resumen, el análisis de HRTEM demuestra con seguridad la formación de partículas metálicas en la superficie de los materiales con Ni, tras la reducción. Es de esperar que estos sitios sean responsables en la reacción de HDT del ácido esteárico usado como reactivo para el estudio de la producción del diésel verde, pero se necesita encontrar como se da esta relación.

6.4.5. Identificación de las fases cristalográficas de Ni (Difracción de electrones de área selecta)

La difracción de electrones de área selecta (SAED por sus siglas en inglés) es una técnica acoplada a la microscopía electrónica de transmisión, pues, utiliza la dispersión de los electrones del haz de electrones de la misma técnica de microscopía. La dispersión de electrones crea un patrón de dispersión permite obtener información de los planos cristalinos de la muestra en el área seleccionada, es decir, de la zona en específico que está analizando el microscopio y no de la totalidad del material. El patrón de dispersión generado está formado por puntos que corresponden a los ángulos de dispersión creados por los distintos planos cristalinos del sólido; pero como se analiza un área que incluye soporte y diversos cristallitos que incluso tienen diferentes orientaciones pueden presentarse anillos concéntricos, cuya separación está relacionada a la distancia interplanar.

Se analizaron los catalizadores Ni(x)Mg(y)-R para ubicar las especies formadas en la superficie. Usando el mismo microscopio ya mencionado. Los resultados se procesaron utilizando el software CrysTBox[®] (Klinger & Jager, 2015), que mide el diámetro de los anillos formados para obtener la distancia interplanar mediante la fórmula:

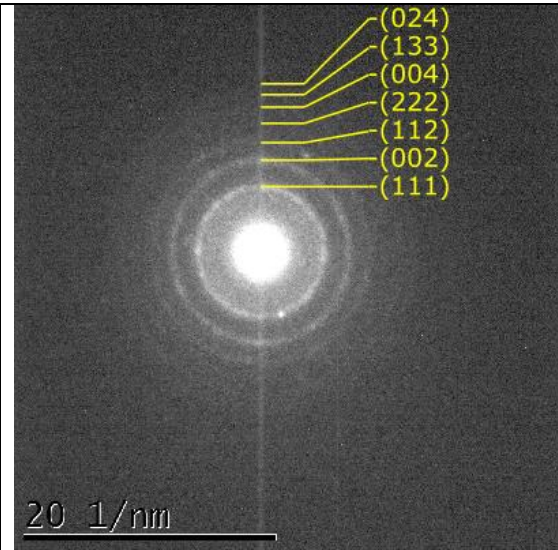
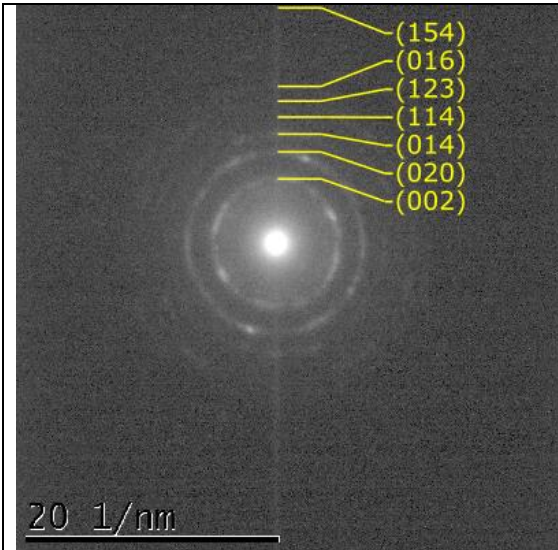
$$d = \frac{1}{r_{\text{anillo}}} \quad \text{Ecuación 2}$$

d= distancia interplanar (NM).

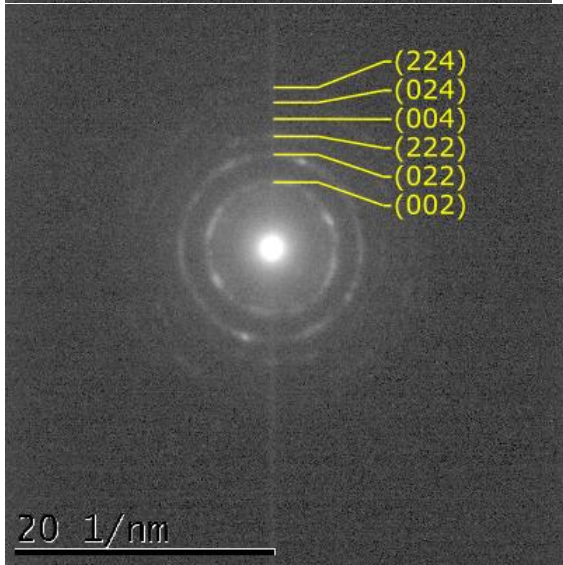
r_{anillo}= radio de un anillo de un espectro SAED (1/nm).

Para identificar el compuesto que genera al patrón de dispersión, las distancias obtenidas se comparan con las reportadas en una base de datos para diversos materiales para luego, mediante un refinamiento (ajuste de mínimos cuadrados), identificar las posibles estructuras cristalinas que se tienen en la muestra.

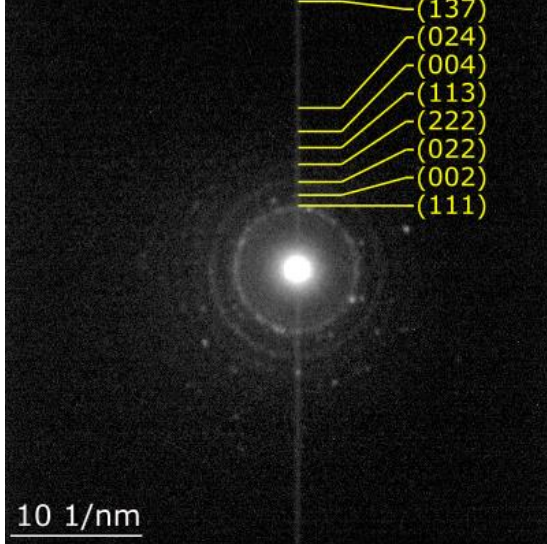
En la Figura 32 se muestra el resultado para el material NiOMg3-R, se realizó una identificación de las fases cristalinas y se determinó que en la muestra se encuentra MgO, donde el primer anillo se atribuye a los índices de Miller (0 0 2). Por su parte los anillos correspondientes a los planos (0 2 0) (0 1 4) y (1 1 4) se asignan, también, a óxido de magnesio. Por último dichos anillos también podrían interpretarse como pertenecientes a los planos (0 0 2), (0 2 2) y (2 2 2), estos atribuidos a su vez al óxido de aluminio. Por lo que es difícil identificar alguna partícula aislada en la superficie de este material. El resultado está de acuerdo con los resultados de TPR, que indican que la hidrotalcita NiOMg3-R no contiene especies reducibles, por lo tanto, no llega a formar fases metálicas en cantidades apreciables.



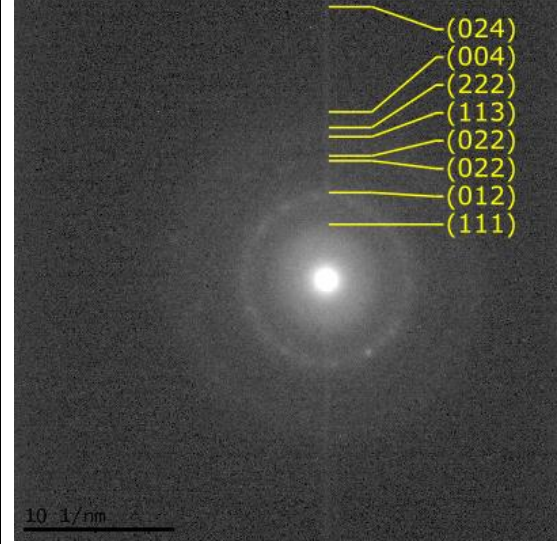
Ni1Mg2-R



Ni0Mg3-R



Ni2Mg1-R



Ni3Mg0-R

Figura 32. Identificación de planos para las muestras SAED de catalizadores Ni(x)Mg(y)-R.

Respecto a la distancia interplanar (d), para el anillo correspondiente al plano (0 0 2), esta dio como resultado 0.203 nm, estando en concordancia con los resultados de DRX, que fue también de 0.203 nm.

Tabla 21. Planos identificados para material NiO₃Mg-R.

MgO

Identificación de anillos				
Plano	Radio [1/nm]		Dist. Interplanar d [nm]	
	Teor.	Medido	Teor.	Medido
(1 1 1)	4.111	0.885	0.243	1.13
(0 0 2)	4.747	4.929	0.211	0.203
-	-	7.035	-	0.142
(2 2 2)	8.223	8.552	0.122	0.117
(0 0 4)	9.495	9.816	0.105	0.102
(1 3 3)	10.347	9.942	0.097	0.101
(0 2 4)	10.616	11.037	0.094	0.091
-	-	12.133	-	0.082
(1 1 5)	12.334	12.259	0.081	0.082
(3 5 7)	21.626	21.485	0.046	0.047

Para los materiales con níquel en su composición (Ni₁Mg₂, Ni₂Mg₁ y Ni₃Mg₀), tras el refinamiento se obtuvo una concordancia bastante buena de la distancia interplanar con Ni metálico, implicando que tras la reducción se logró la conversión del óxido del níquel, por tanto, confirmando los resultados de HRTEM de que estos cúmulos observados en las micrografías muy probablemente corresponden a níquel metálico. En todos los casos se identifica que el primer anillo corresponde casi seguramente al plano (1 1 1), asignado al níquel cúbico, FCC, especie esperada de encontrar tras la reducción, pudiéndose asegurar la obtención de níquel metálico cúbico.

Tabla 22. Planos cristalinos identificados para la muestra Ni₁Mg₂-R

Ni

Identificación de anillos		
Plano	Radio [1/nm]	Dist. Interplanar d [nm]

	Teor.	Medido	Teor.	Medido
-	-	2.227	-	0.449
(1 1 1)	4.921	5.001	0.203	0.2
-	-	7.061	-	0.142
(0 2 2)	8.035	8.616	0.124	0.116
(2 2 2)	9.841	9.834	0.102	0.102
-	-	10.002	-	0.1
-	-	11.137	-	0.09
(0 0 4)	11.364	11.221	0.088	0.089
(1 3 3)	12.383	12.188	0.081	0.082
(0 2 4)	12.705	13.07	0.079	0.077

Para el caso del segundo anillo (Figura 32) para las muestras Ni1Mg2-R y Ni2Mg1-R, estos parecen corresponder al plano (0 0 2) (Anexo XII), el cual puede tratarse de NiAl, también producto del tratamiento térmico, e incluso existe la posibilidad de que aún se mantenga algo de NiO (planos (0 0 2) y (2 2 2)), como parecen sugerir los resultados de rayos X para los catalizadores reducidos (capítulo 6.4.1).

Las distancias interplanares correspondientes al plano para el índice de Miller (1 1 1), se reporta en la Tabla 23, junto con el correspondiente al plano (0 0 2) de Ni0Mg3-R. los valores van de 0.2 a 0.356 nm, para las muestras, acercándose al valor asignado al Ni fcc metálico conforme aumenta la carga de ese metal.

Tabla 23. Distancias interplanares calculadas para planos en materiales Ni(x)Mg(y)-R

Muestra	Plano	Distancia interplanar (nm)
Ni0Mg3-R	002	0.203
Ni1Mg2-R	111	0.200
Ni2Mg1-R	111	0.204
Ni3Mg0-R	111	0.356

6.4.6. Análisis de actividad de HDO

Para el análisis de la reacción con el ácido esteárico, primero se realizó la caracterización del ácido esteárico de grado alimenticio utilizado como materia prima. El análisis revela que la muestra está compuesta fundamentalmente por dos sustancias: el ácido esteárico propiamente dicho (48.94%) y el ácido palmítico (45.31%) (ver Tabla 11). Siendo los dos

ácidos grasos saturados y que tienen 18 y 16 carbonos en sus cadenas respectivamente. Dado que las dos moléculas principales son bastante parecidas, y si bien lo ideal sería tener solamente ácido esteárico, sigue siendo posible hacer un análisis cinético para el objetivo del trabajo, donde lo que se busca es identificar los compuestos que permitan eventualmente obtener un esquema de reacción que pueda utilizarse para calcular la actividad de los catalizadores usados.

En el Anexo IX se muestran ejemplos de cromatogramas obtenidos de las reacciones. En ellos se aprecia que se obtienen esencialmente hidrocarburos lineales, que van desde heptadecano ($C_{17}H_{36}$) hasta pentano (C_5H_{12}). Además de eso se observa la presencia de productos de HDO, principalmente alcoholes como el heptadecanol y pentadecanol, así como trazas de aldehídos que también son productos esperados en esta reacción.

La predominancia de alcanos en el producto líquido implica que el catalizador efectuó exitosamente la reacción de hidrodeseoxigenación (HDO), pues son justamente los hidrocarburos que resultarán de la descarboxilación, sin mencionar que las moléculas más cortas y presentes corresponden a la ruptura de las mismas moléculas de hidrocarburo.

Mientras que en el análisis de la fase gaseosa de la reacción se identificaron gases ligeros como metano (CH_4), etano (C_2H_6) y propano (C_3H_8), así como otros productos secundarios de la reacción de HDO (Figura 33): monóxido (CO) y dióxido de carbono (CO_2). Los productos gaseosos confirman la anterior afirmación pues, recordando que CO, CO_2 y H_2O son productos del hidrotratamiento de los aceites.

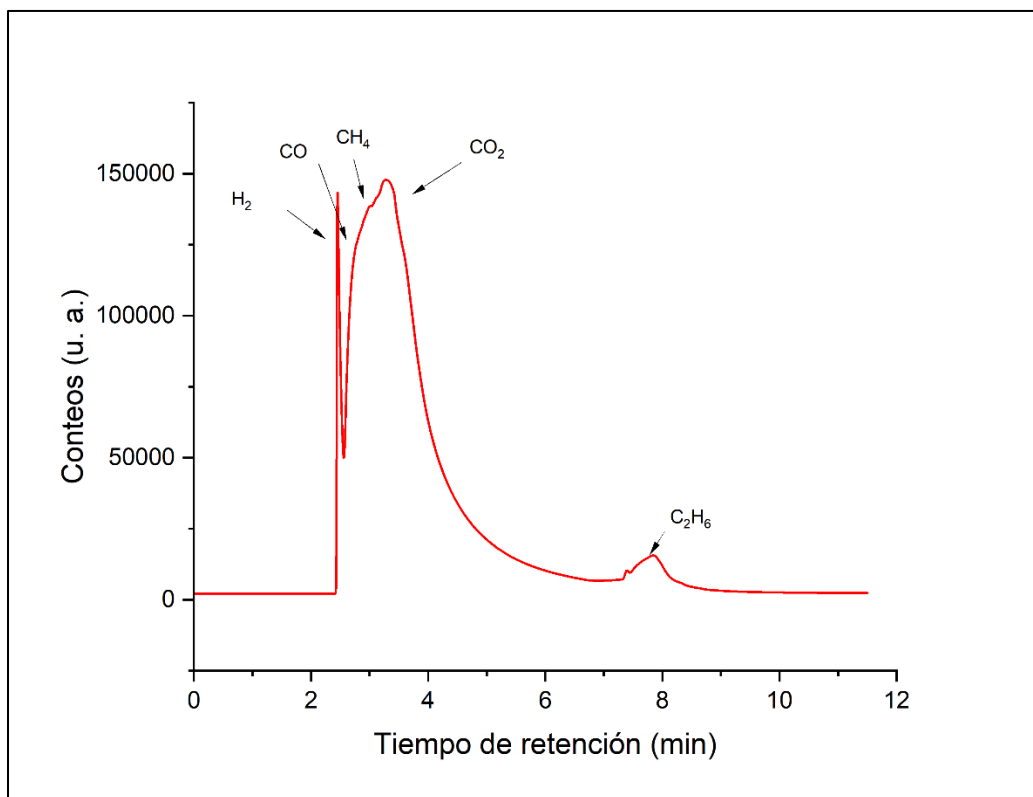


Figura 33. Análisis de cromatografía de la fase gas de reacción de HDO

En la Tabla 24 se muestra una lista de compuestos identificados en las reacciones de HDO del ácido esteárico con los catalizadores Ni(x)-Mg(y)-R.

Tabla 24. Productos de HDO de ácido esteárico (fase líquida).

Compuesto	Fórmula
n-pentano	C_5H_{12}
n-hexano	C_6H_{14}
n-heptano	C_7H_{16}
n-octano	C_8H_{18}
nonano	C_9H_{20}
decano	$C_{10}H_{22}$
undecano	$C_{11}H_{24}$
tridecano	$C_{13}H_{28}$
metil-tridecano	$C_{14}H_{30}$
tetradecano	$C_{14}H_{30}$
pentadecano	$C_{15}H_{32}$
hexadecano	$C_{16}H_{34}$

De los análisis de cromatogramas (Anexo IX) se puede apreciar además del pico correspondiente al solvente (C₁₂H₂₆) la presencia de un pico alto, que indica una cantidad importante de undecano que se va formando conforme avanza la reacción (Figura 52, Anexo IX). No obstante, del balance de masa efectuado, se concluye que este compuesto no proviene de la HDO del aceite, sino del craqueo del solvente, porque dado que se presentan reacciones de ruptura, el solvente pierde un carbono de su cadena. Así que la producción del undecano fue ignorada para el análisis posterior.

Los resultados de una reacción se muestran en la Figura 34 (para otros ejemplos consulte Anexo IX). En ella se ve claramente como la concentración de los aceites (específicamente ácido esteárico y palmítico, que forman la mayor parte de la alimentación) disminuye gradualmente con el tiempo. Como se mencionó más arriba los productos mayoritarios son alcanos con cadenas de 4-17 carbonos, más cantidades marginales de alcoholes y aldehídos correspondientes. Debido al craqueo del solvente, los productos con menos de 13 carbonos se ignoraron para evitar el ruido en el análisis cinético.

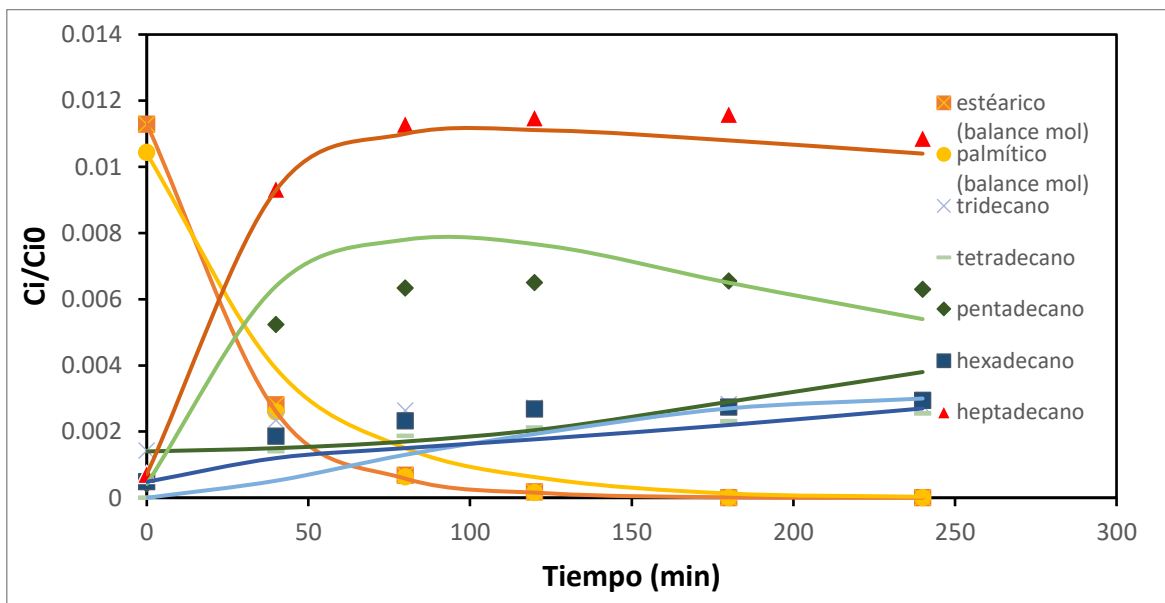


Figura 34. Reacción de HDT de la mezcla de ácidos con el catalizador Ni₂Mg₁-R. P₀=1200 psig T=320 °C.

En primer lugar, es importante señalar que, respecto del octadecano, las concentraciones fueron muy bajas; se puede decir que solamente se detectó. La importancia de este compuesto es que se trata del producto principal esperado de la reacción de HDO,

propriadamente dicha, del ácido esteárico (cuya formula es $C_{18}H_{36}O_2$) (Figura 6). Lo mismo respecto al hexadecano ($C_{16}H_{34}$) que, si bien si se detectó, se esperaba una cantidad mayor, por tratarse del producto principal teórico del HDO del ácido palmítico ($C_{16}H_{34}O_2$).

En cambio, conforme se terminaba el aceite, se hace evidente el predominio de dos compuestos: pentadecano ($C_{15}H_{32}$) y heptadecano ($C_{17}H_{34}$). Estos dos compuestos corresponden, por su parte, a los productos, ya sea de decarbonilación (DCN) o descarboxilación (DCX), de los ácidos palmítico y esteárico, respectivamente. En otras palabras, con el predominio de estos dos productos, es posible concluir que no ocurre en gran medida la HDO; entonces, las rutas preferidas sobre los catalizadores basados en hidrotalcitas son la DCN o la DCX. Aunque, dado que los productos finales de ambas reacciones son los mismos (heptadecano y pentadecano) no es posible en nuestro caso, distinguir definitivamente cuál de las dos rutas es la predominante con los catalizadores aquí trabajados. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Onyestyák et al. (Onyestyák et al., 2012) quienes usaron Ni-Raney y Ni/Al₂O₃ como catalizadores y encontraron que la ruta preferida de reacción fueron efectivamente DCX+DCN en lugar de HDO.

Con el transcurso de la reacción se aprecia, además, ocurre el craqueo de los productos principales, pues aumenta lentamente la concentración de hidrocarburos más ligeros, lo que significa que en las condiciones en que se trabajó el catalizador también es capaz de promover el hidrocrqueo de los alcanos, que son los productos iniciales.

En lo que respecta a la actividad para los catalizadores probados. Considerando la conversión global de todo el aceite, es decir, la suma de la conversión de ácidos esteárico y palmítico. En la Figura 40 se muestra dicha conversión global contra el tiempo para cada uno de los catalizadores.

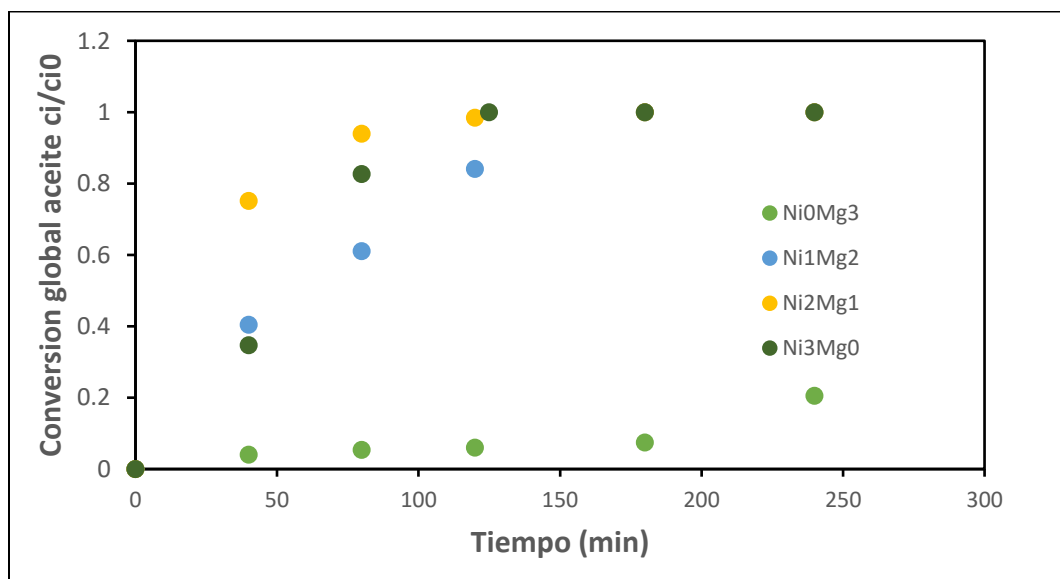


Figura 35. Conversión global de mezcla de reacción en los distintos catalizadores Ni(x)Mg(y)-R. P₀=1200 psig T=320 °C

En primer lugar, se deja claro que el catalizador Ni0Mg3-R muestra apenas actividad, como se esperaba, pues de acuerdo con las caracterizaciones realizadas, al tratarse de una hidrotalcita típica, no contiene especies reducibles en su superficie y por tanto no promueve la reacción de HDO.

Por otra parte, todos los demás catalizadores (Ni1Mg2-R, Ni2Mg1-R, Ni3Mg0-R) sí que mostraron actividad hacia el HDO. Recordando que estos tenían Ni en su estructura, se puede concluir sin lugar a duda que la presencia de este elemento en los catalizadores es fundamental para promover dicha reacción.

De los catalizadores estudiados, el Ni2Mg1-R presentó la mayor actividad, siendo interesante pues no es el catalizador con el mayor contenido de Ni (siendo este el Ni3Mg0-R) por lo que es necesario encontrar una explicación adicional para el porqué de este fenómeno.

Para proponer el esquema de reacción se presenta la Figura 36. Que es rendimiento contra conversión. El rendimiento de la reacción fue definido por la siguiente fórmula:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Concentración de producto } i}{\text{Concentración inicial de reactivo limitante}} = \frac{\text{Concentración de producto } i}{\text{aceite}}$$

Ecuación 3

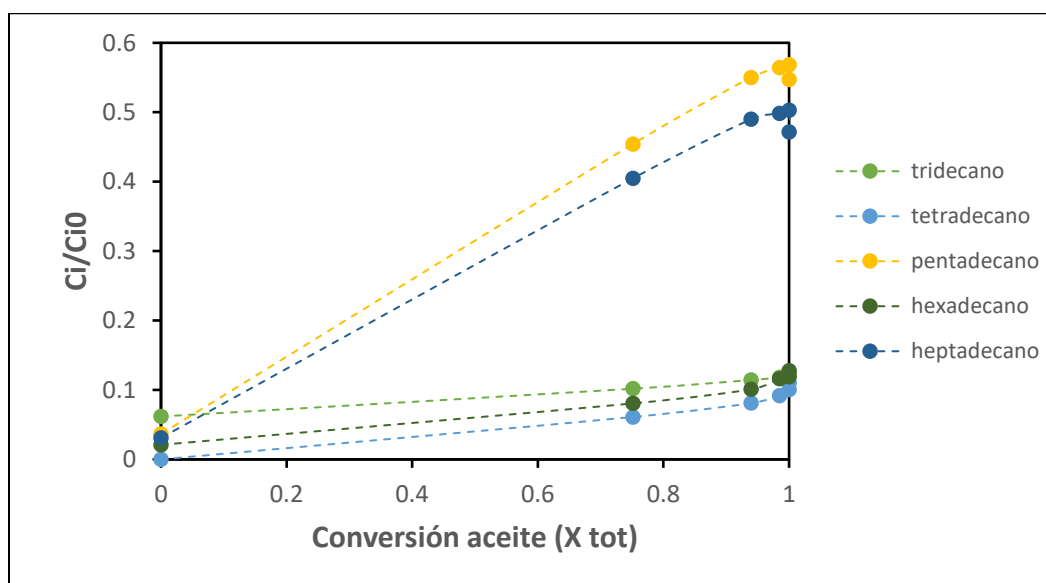


Figura 36. Rendimiento vs conversión total para el catalizador Ni2Mg1-R. P₀=1200psig T=230 °C

En la Figura 36, queda claro que la selectividad de (DCX-DCN)/HYC es muy alta, confirmando que se tuvo éxito para producir compuestos hidrogenados que se consideran como diésel verde. Por lo que los catalizadores basados en hidrotalcitas de Ni son ideales para producir este combustible pues consiguen la conversión completa de los aceites (Figura 35) produciendo prácticamente solo alcanos, sin productos intermedios indeseados, como alcoholes, cetonas y aldehídos. Así que sería muy recomendable seguir investigando estos materiales para tener unos catalizadores óptimos para la reacción de hidrotratamiento de aceites. Pues es casi seguro que al usarse con otras alimentaciones tendrán resultados y rendimientos similares, consiguiendo el diésel verde esperado. Adicionalmente, se observa también una caída en el rendimiento para el heptadecano y pentadecano a conversiones muy altas; esta caída está acompañada del incremento en el rendimiento de hexadecano y tetradecano. Lo que indica que el $C_{16}H_{34}$ proviene del $C_{17}H_{36}$ y el $C_{14}H_{30}$ del $C_{15}H_{32}$.

6.4.6.1. Esquema de reacción para HDT

Con los datos obtenidos de las reacciones, viendo que los principales productos fueron alcanos. La medición de la concentración de estos en las muestras analizadas a cada intervalo de tiempo se realizó con ayuda de la curva de calibración elaborada con muestras de los distintos alcanos (véase Anexo III). Entonces se propuso un esquema de reacción, el cual se muestra en la Figura 37. Donde se muestran los componentes principales del aceite usado (es decir: ácido esteárico, palmítico y heptadecanoico) así como los principales productos de la reacción. Como se menciona previamente se ignoran al dodecano y undecano por tratarse el primero del solvente y el segundo un reactivo de este.

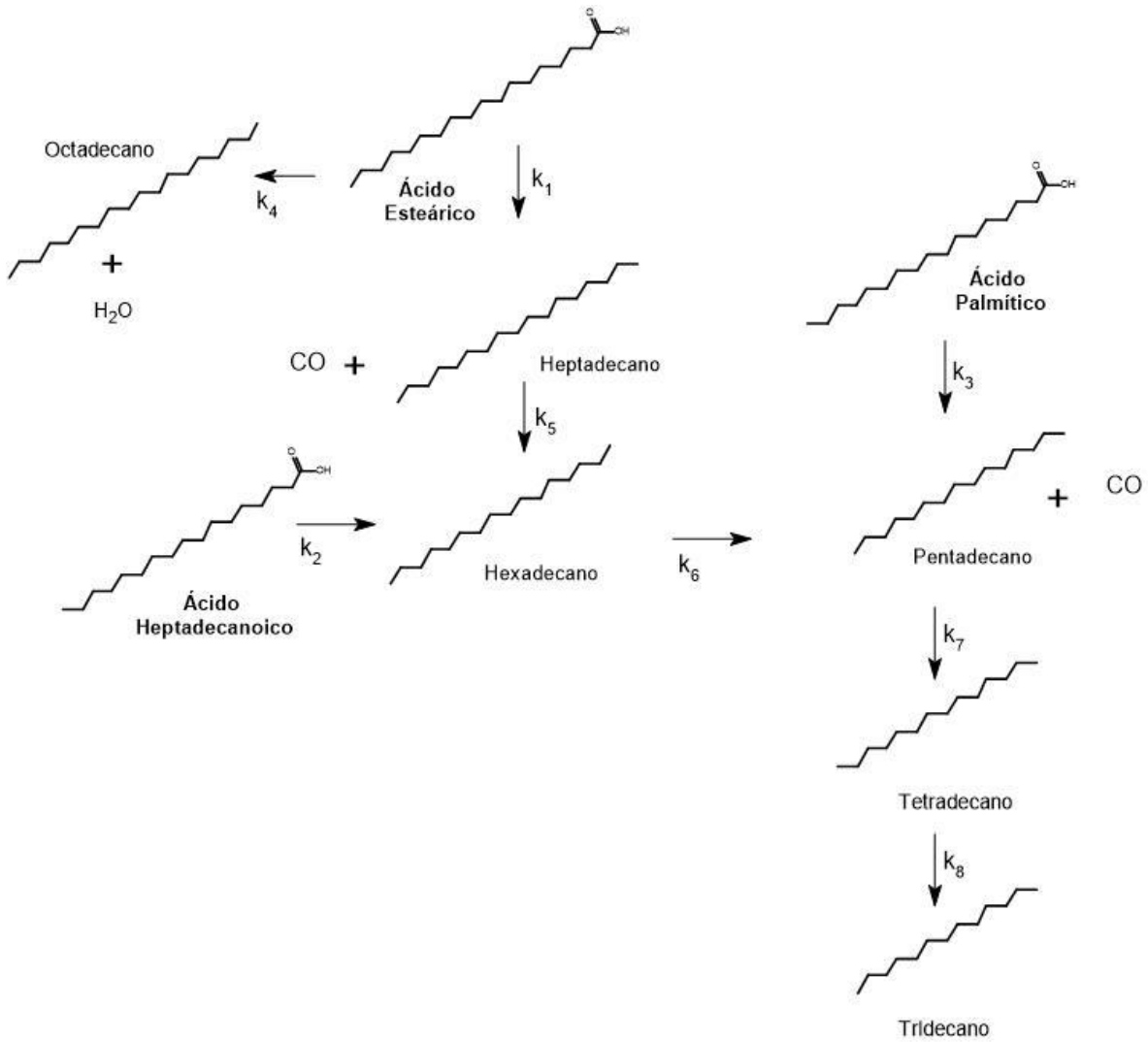


Figura 37. Esquema de reacción para el HDT de ácidos esteárico y palmítico.

Con el esquema de reacción propuesto, se establecieron las ecuaciones cinéticas para los distintos compuestos. En primer lugar, el hidrógeno es reactivo en cada una de las reacciones propuestas, sin embargo, este se encuentra en exceso durante todo el proceso (relación $H_2/\text{aceite} = 17$) por lo que su concentración pudo considerarse como constante en este caso, quedando definida únicamente por el hidrocarburo a tomar en cuenta.

Para este último, se propone un mecanismo de ley de potencias, empezando con uno de pseudo primer orden. Las ecuaciones propuestas quedan entonces de la siguiente manera (ver Figura 37 y Anexo VII):

$$\frac{dC_1}{dt} = -(k_1 + k_4)C_1 \text{ Ecuación 4}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_2}{dt} &= -k_2 C_2 \\ \frac{dC_3}{dt} &= -k_3 C_3 \\ \frac{dC_4}{dt} &= k_4 C_1 \\ \frac{dC_5}{dt} &= k_1 C_1 - k_5 C_5 \\ \frac{dC_6}{dt} &= k_2 C_2 + k_5 C_5 - k_6 C_6 \\ \frac{dC_7}{dt} &= k_3 C_3 + k_6 C_6 - k_7 C_7 \\ \frac{dC_8}{dt} &= k_7 C_7 - k_8 C_8 \\ \frac{dC_9}{dt} &= k_8 C_8 \end{aligned}$$

Donde:

C_1 = concentración de ácido esteárico a tiempo t

C_2 = concentración de ácido heptadecanoico $C_{17}H_{34}O_2$ a tiempo t

C_3 = concentración de ácido palmítico $C_{16}H_{32}O_2$ a tiempo t

C_4 = concentración de $C_{18}H_{38}$ a tiempo t

C_5 = concentración de $C_{17}H_{36}$ a tiempo t

C_6 = concentración de $C_{16}H_{32}$ a tiempo t

C_7 = concentración de $C_{15}H_{30}$ a tiempo t

C_8 = concentración de $C_{14}H_{28}$ a tiempo t

C_9 = concentración de $C_{13}H_{28}$ a tiempo t

k_i = coeficientes cinéticos

Estas ecuaciones se resolvieron numéricamente usando el software (Matlab®), para luego realizar una regresión con los datos experimentales obtenidos de las reacciones, mediante el método de minimización de los residuos, para finalmente obtener los valores para los coeficientes cinéticos, que se muestran en la Tabla 25.

Tabla 25. Valores de coeficientes k , para la reacción de HDO del ácido esteárico

Coeficientes (k) (L)/(min*gcat)*10 ³	Ni0Mg3-R	Ni1Mg2-R	Ni2Mg1-R	Ni3Mg0-R
k1	0.065	2.077	6.508	3.548
k2	0.002	3.944	19.614	7.987
k3	0.063	2.016	4.278	2.728
k4	0.000	0.001	0.001	0.001
k5	0.003	0.169	0.120	0.051
k6	0.002	0.279	0.000	0.003
K7	0.003	1.056	0.617	0.507
K8	0.002	0.656	0.977	1.064

Para el análisis estadístico véase el Anexo VII.

De todos los coeficientes de rapidez, conviene enfocarse en los que corresponden a la DCX o DCN de los reactivos, ácido esteárico y palmítico. Siendo k_1 y k_3 (Figura 38).

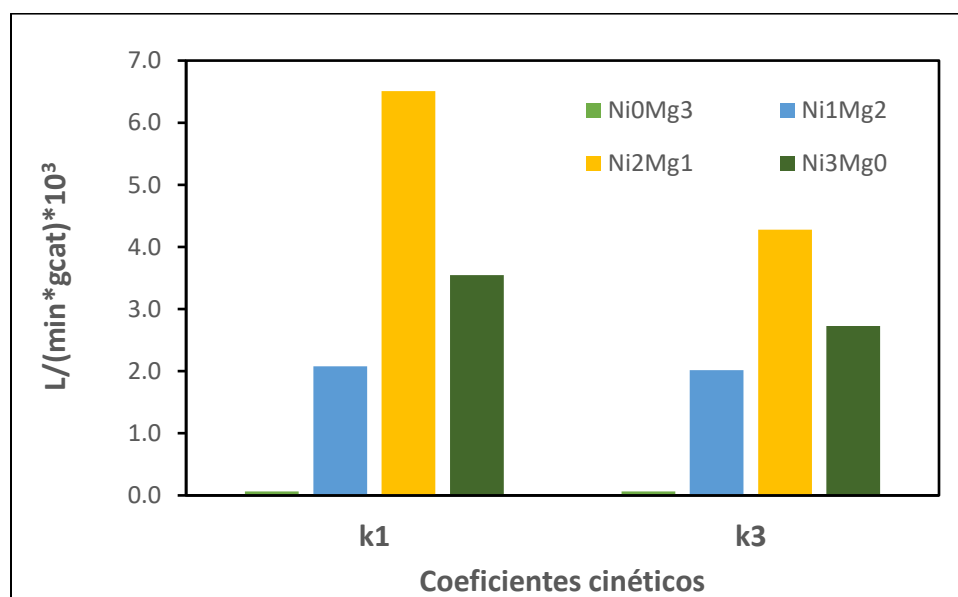


Figura 38. Comparación de los coeficientes cinéticos (k_1 y k_3) obtenidos para los catalizadores estudiados.

k_1 es la constante para la conversión de ácido esteárico para $C_{17}H_{36}$ y k_3 es para la conversión de ácido palmítico a $C_{15}H_{32}$, por último, k_2 es la de ácido heptadecanoico hacia $C_{16}H_{34}$. Mientras que las constantes (k_x) corresponderían a las reacciones de hidrocrqueo HYC para los respectivos compuestos, por ejemplo, k_5 es el paso de $C_{17}H_{36}$ a $C_{16}H_{34}$.

Los valores de los coeficientes (específicamente k_1 y k_3) comprueban lo visto en los resultados de cromatografía; que el catalizador Ni0Mg3-R es poco activo para esta reacción, mientras que los catalizadores que si contienen Ni si son capaces de promover la HDO del ácido esteárico en las condiciones estudiadas. Siendo como ya se mencionaba, el catalizador más activo, el Ni2Mg1-R, que tiene un valor de k_1 de casi el doble con respecto al segundo más activo (Ni3-Mg0-R). De aquí, se concluye que una mejor actividad se requiere una cierta proporción de Mg además del níquel en el catalizador. Los resultados del ajuste también nos confirman las reacciones de desoxigenación directa e hidrocrqueo no son tan rápidas en estos catalizadores, lo que garantiza que se obtendrán productos de la calidad buscada y sin la presencia de oxígeno, como se desea.

El análisis de la reacción de HDO del ácido esteárico comprueba pues, que los catalizadores basados en hidrotalcitas reducidas son adecuados para la producción de diésel verde usando aceites vegetales como materia prima, lo que los hace atractivos comercialmente. Así mismo la reacción, como demuestran los ajustes cinéticos, se lleva a cabo principalmente por la vía, ya sea de hidrodecarbonilación o hidrodscarboxilación, con algunos rastros también de hidrocrqueo. Ahora que se ha visto que los catalizadores son adecuados para la reacción propuesta, para terminar de entender que está pasando con la reacción, es necesario buscar enlazar lo aprendido en este capítulo con la información obtenida de las distintas caracterizaciones hechas a los catalizadores

6.4.7. Relación entre especies reducibles de Níquel y la actividad para la hidrogenación de aceites

Para intentar relacionar la actividad catalítica con la información sobre la superficie de los catalizadores, podemos partir de la suposición de que la actividad debe estar ligada a la formación de partículas de Ni formadas tras la reducción de los materiales.

Recordando los análisis de microscopía electrónica en el apartado 6.4.4. Una vez que se tienen los ajustes de la cinética, se construyó la Figura 39, comparando los coeficientes cinéticos con el diámetro promedio de partícula en cada catalizador (Contreras et al., 2008; Nares et al., 2009); lo que nos indica que al parecer lo que se necesita son partículas grandes. Sin embargo, aún falta determinar de qué manera la interacción con el Mg y el Al influye en la actividad hacia HDO del ácido esteárico de estas partículas. Los resultados concuerdan con Debek et al (Debek et al., 2016). Esto se puede explicar porque si suponemos que las partículas de Ni tienen forma esférica como el esquema de la Figura 40 entonces los átomos que podrían participar en la actividad catalítica serían aquellos ubicados en la superficie de dichas esferas (o más concretamente la mitad expuesta de las mismas), o quizá los del perímetro de una, si suponemos que son aquellos que se encuentran en la interfaz Ni-seno del material (Figura 41). Y recordando que el área para una esfera se expresa en función del diámetro como:

$$A = \pi D^2 \text{Ecuación 5}$$

Siendo entonces que el área y, por ende, la cantidad de níquel expuesta para reaccionar es directamente proporcional al cuadrado del diámetro, por lo que entre más grande son las partículas, mayor la cantidad de Ni metálico disponible para la reacción.

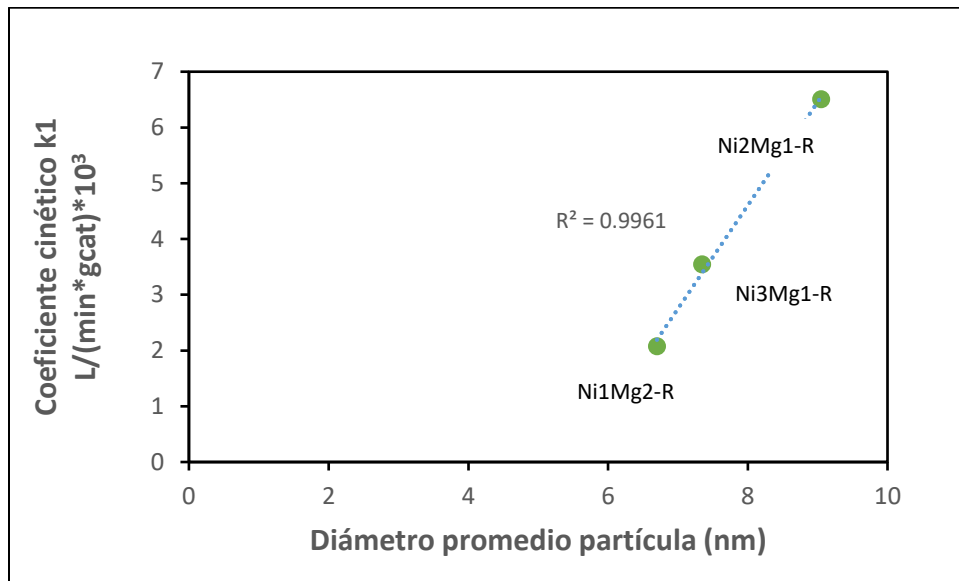


Figura 39. Relación entre actividad catalítica para reacción de HDT de ácido esteárico y el diámetro de partícula en catalizadores Ni(x)Mg(y)-R

Aún queda por resolver si los responsables de la actividad son en efecto la totalidad de las partículas en la superficie de los cristales, o algunos otros en específicos, como aquellos ubicados en la frontera entre las partículas y el resto del material.

PARTÍCULA EN CATALIZADOR

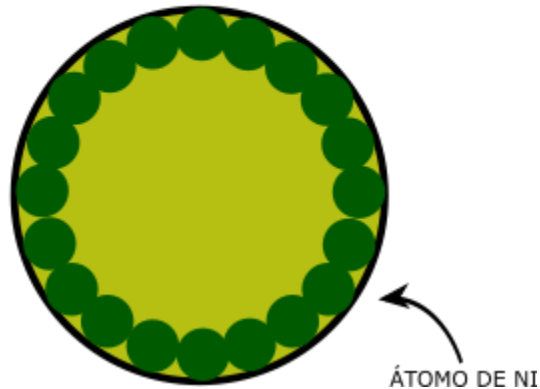


Figura 40. Representación de partícula de Ni formada en materiales reducidos

Con ayuda de los resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM) podemos conocer la proporción exacta de Ni en la superficie de los catalizadores analizados (Tabla 19). De esa manera se pueden hacer un estimado de la cantidad de cristales en la superficie. al considerar que los moles del metal están distribuidos de la misma manera que en las micrografías pues son muestras estadísticas. (Tabla 20) (Ayala Arroyo, 2016). Las ecuaciones usadas para determinar los átomos de níquel son:

Átomos de níquel en cristales de Ni metálico:

$$atm\ Ni\ en\ cristal = \left(\frac{D_{cristal}}{D_{atm\ Ni}} \right)^3 \quad \text{Ecuación 6}$$

$D_{cristal}$ = Diámetro promedio de cristal (nm)

$D_{atm\ Ni}$ = Diámetro de átomo de Ni (nm)

Para calcular la cantidad de átomos de Ni en la superficie del catalizador

$$Ni_{cat} = \left(\frac{\%Ni\ en\ cat}{100} \right) * (masa\ cat\ red) \left(\frac{N\ Avogadro}{M_{Ni}} \right) \quad \text{Ecuación 7}$$

$\%Ni\ en\ cat$ = porcentaje en masa de Ni en catalizador

$masa\ cat\ red$ = masa de catalizador tras reducción (g)

$N\ Avogadro$ = número de avogadro

M_{Ni} = peso molecular de Ni (g/mol)

Total de cristales en superficie de catalizador:

$$\# \text{ cristales en cat} = \frac{Ni_{cat}}{atm \ Ni \ cristal} \text{ Ecuación 8}$$

Entonces, al dividir por área se puede conocer la cantidad de cristales por área, y si consideramos que las partículas de Ni son esferas, es posible conocer entonces la cantidad exacta de níquel que está expuesta y que puede participar en la reacción, de manera análoga a lo propuesto en el modelo de Kasztellan para catalizadores de MoS₂.

Átomos de Ni totales en superficie de cristales:

$$Ni_{sup} = (\# \text{ cristales en cat}) * (Ni_{sup \ cris}) \text{ Ecuación 9}$$

$Ni_{sup \ cris}$ = átomos de Ni en la superficie de un cristal individual.

Recordando que no todo el níquel de las partículas puede funcionar como sitio activo sino solamente el externo (Figura 41). Aún queda por definir cuál es la localización de los sitios activos responsables de la actividad, si el Ni que se encuentra en la superficie de la mitad de las esferas o el de los bordes, el que está en contacto con el “soporte”. Es decir, con átomos de Mg y el Al en el caso de las HT ternarias.

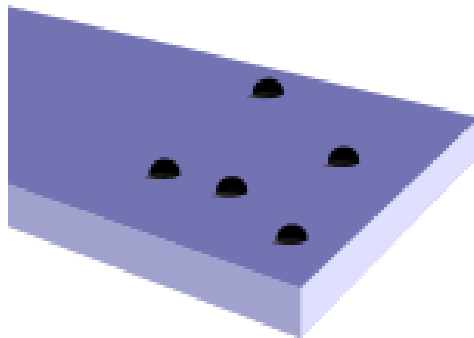


Figura 41. Partículas de Ni en superficie de catalizador

Si bien se espera que, al aumentar diámetro de partícula, tengamos más níquel expuesto, es importante recordar que en cada catalizador aumenta el contenido de Ni, por lo que en los catalizadores con partículas más grande también tenemos más ni en total, dando lugar a más metal expuesto para reaccionar (Figura 42).

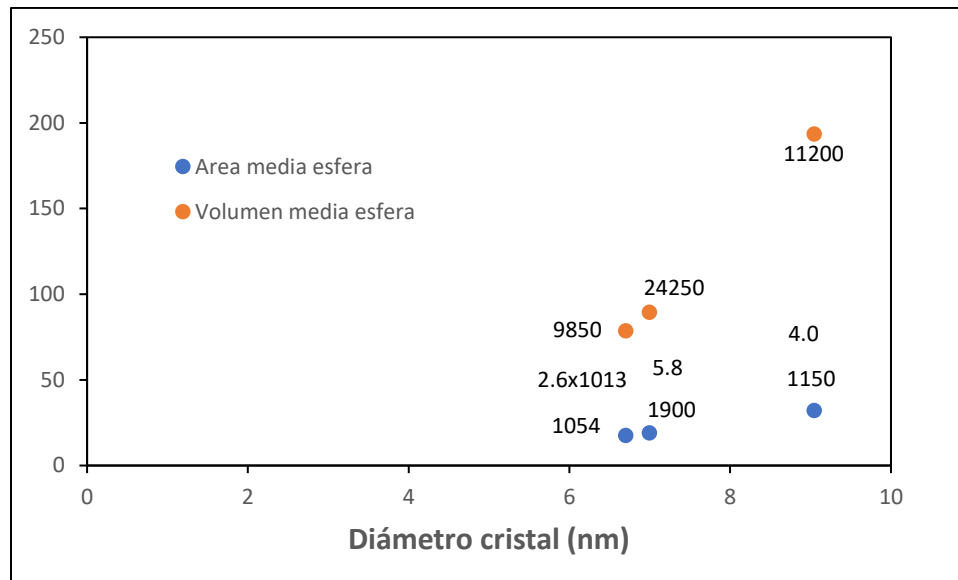


Figura 42. Volumen y area de partículas (mitades) con respecto al diámetro promedio de partícula en catalizadores Ni(x)Mg(y)-R. Se muestran la cantidad de partículas de Ni en cada caso.

Al hacer una comparación entre el número de átomos de Ni en la mitad expuesta de la superficie de las partículas y los coeficientes cinéticos (k_1) (Figura 43), no parece haber en primera instancia una correlación clara entre ambas. Lo que podemos interpretar como que el metal en la superficie de las partículas no es el principal responsable de la actividad, sino que quizá es aquel que se encuentra en la interfase partícula-soporte.

$$Ni_{expuesto} = \frac{Ni_{sup}}{2} \text{ Ecuación 10}$$

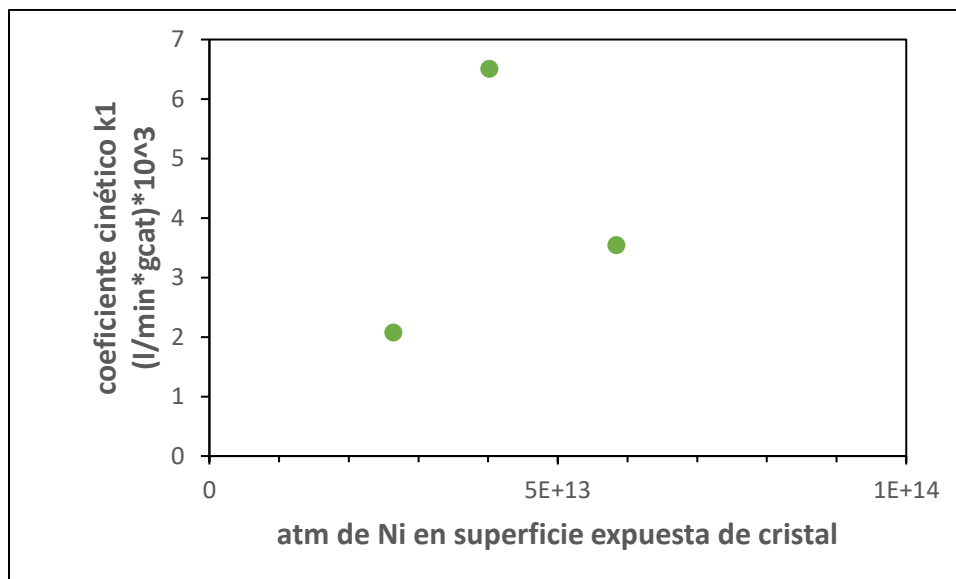


Figura 43. Comparación entre coeficiente cinético y átomos de Ni en la mitad de los cristales esféricos en los catalizadores

La técnica de microscopía electrónica de transmisión nos da una información muy útil respecto a la formación de partículas de Ni en la superficie de los materiales reducidos, lo cuales indican que la actividad hacia el HDO del ácido esteárico está relacionada con partículas de entre 6-10 nm, siendo el mejor tamaño alrededor de 9 nm.

Por otra parte, utilizando los resultados de actividad catalítica (sección 6.4.6), la mayor actividad corresponde con el catalizador Ni2Mg1-R. Dado que todos los catalizadores se reducen a 490 °C, se pueden intentar asociar alguna de las especies encontrada con la técnica de TPR a dicha actividad.

Para el catalizador Ni0Mg3-R, que no presenta apenas actividad, los resultados de TPR muestran que no contiene especies reducibles; lo que concuerda con los resultados de TEM donde tampoco se aprecian cúmulos metálicos en su superficie, podemos concluir entonces que la actividad está relacionada con alguna o algunas de las especies de Ni en los catalizadores, cuya interacción con el soporte es distinta.

Respecto a las especies que se obtienen a temperaturas de reducción por encima de 700 °C es razonable suponer que no participan en la actividad a las condiciones usadas pues la temperatura de pretratamiento a la que se sometieron es menor a la que se forman dichas especies (490 °C). Es así como las especies de óxidos que pueden considerarse como responsables de la actividad son:

- a) Pico I. NiO fácilmente reducible
- b) Pico II. NiO bien disperso probablemente sobre óxidos mixtos MgO-NiO
- c) Pico III. Ni reducible en una estructura tipo periclase de MgO.

Para ello se realizó una regresión entre el consumo de H₂ de cada una de las especies y el coeficiente cinético (k_1) que corresponde a la actividad para descarboxilación del ácido esteárico. La mejor correlación corresponde para la especie del pico III, aquella que se asoció con Ni reducible en MgO en una espinela incipiente, esta regresión se muestra en la Figura 44 las otras regresiones pueden encontrarse en el Anexo XI.

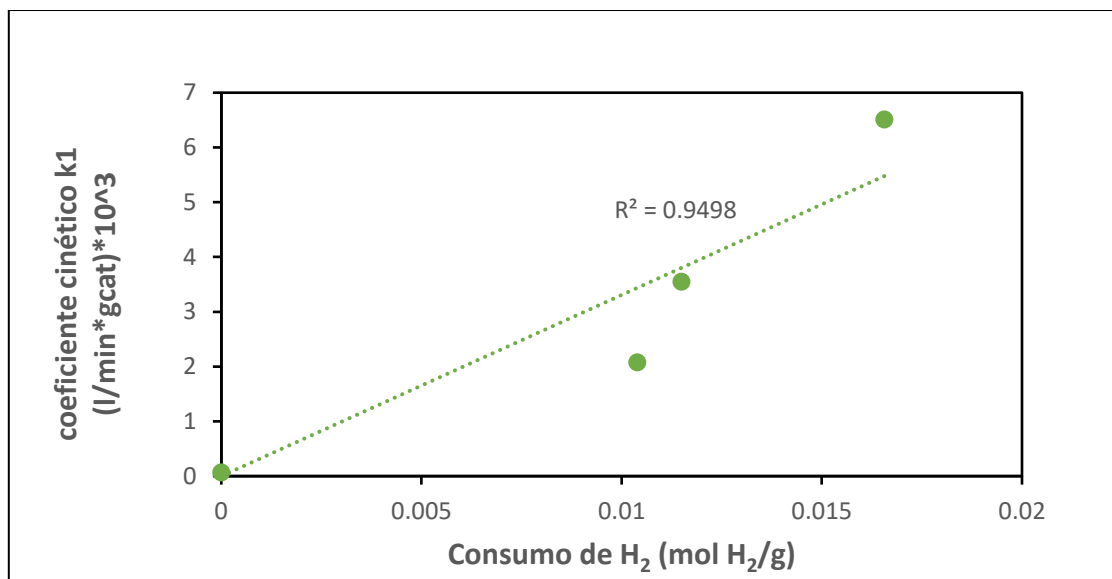


Figura 44. Comparación entre el coeficiente cinético de reacción con el consumo de H₂ para el pico III obtenido en TPR

Lo que se puede decir es que el NiO en el seno o bien disperso, tras la reducción, produce cristales de Ni con baja área superficial, que no contribuyen demasiado a la actividad global. (Algo similar con el pico asociado a Ni en óxidos mixtos, que tampoco contribuye significativamente), pues no se observó una correlación clara con la actividad.

La principal actividad en el proceso de HDO para el ácido esteárico está entonces relacionada con el Ni reducible en los soportes generados MgO, NiO-MgO y espinelas que tras reducirse produce cristales de Ni de entre 9-12 nm de diámetro que de acuerdo con los resultados de TEM, tienen la mayor área expuesta para actuar como catalizador. Hay que notar que esta especie no corresponde al catalizador con el mayor contenido de Ni, el Ni₃MgO-R, sino para el Ni₂Mg₁-R. Guo et al. que trabajaron con catalizadores Ni/MgAl₂O₄, Ni/MgO y Ni/Al₂O₃ para el reformado de metano reportaron que el Ni en MgAl₂O₄ tiene una alta actividad a causa de la baja acidez y resistencia a la sinterización comparado con la γ -Al₂O₃. (J. Guo et al., 2004). Es entonces posible que en el catalizador Ni₃MgO-R la ausencia de magnesio en la estructura lleva a una disminución en la dispersión de los cristales tras la

reducción, en contraste con la Ni₂Mg₁-R donde el magnesio junto al Ni disponible para reducción da lugar a la formación de NiO-MgO y/o espinela que permite la dispersión de las partículas lo bastante grandes para catalizar la reacción similar a lo que propone (Dębek et al., 2016).

Como resultado parece que la actividad para el hidrotratamiento tiene que ver muy probablemente con la reducción de especies de NiO en el material tipo hidrotalcita, siendo los más importantes los de Ni reducible en MgO, que se reducen a una temperatura de 420-650 °C. Por lo que para tener un buen catalizador es importante tener Ni en interacción con el Mg en el material.

7. Conclusiones

Producto de los estudios realizados en esta tesis se pueden desprender las siguientes conclusiones:

- El método de coprecipitación a baja sobresaturación permite obtener exitosamente materiales tipo hidrotalcitas gracias a que al pH de 10.5 se tiene la precipitación de las especies de hidróxido (y carbonatos) de los metales requeridos. La estructura de la hidrotalcita se afina en los procesos posteriores al mantener el material a 100°C por 24 h.
- Tras la calcinación, los materiales tipo hidrotalcita forman óxidos mixtos con sitios básicos de distintas magnitudes de fuerza.
- Los productos de calcinación de hidrotalcitas Ni-Mg-Al promueven la reacción de transesterificación del aceite de ricino, para formar metil ésteres, gracias principalmente a la formación de sitios básicos de fuerza media Ni-O-Mg.
- Cuando los productos de calcinación se reducen, los materiales con Mg y Al no presentan especies reducibles
- Si se reducen productos de calcinación de hidrotalcitas con Ni, se forman partículas de Ni metálicos en la superficie.
- En la superficie de materiales tipo hidrotalcita Ni-Mg-Al calcinado se pueden encontrar 4 especies reducibles diferentes.
- La especie reducible de Ni en MgO, que se reduce entre 420- 650 °C, forma partículas metálicas de níquel de 9 – 12 nm de diámetro. Dicha especie parece ser la responsable de la actividad para el hidrotratamiento del ácido esteárico.
- Los catalizadores basados en hidrotalcitas con Ni y Mg promueven la descarboxilación o descarbonilación del ácido esteárico, eliminando finalmente el grupo funcional carboxilo (COOH).

8. Anexos

Anexo I. Cálculo de las concentraciones de las soluciones para la síntesis de hidrotalcitas por coprecipitación.

Para las soluciones precursoras de las síntesis hidrotalcitas es necesario preparar soluciones con concentraciones totales de cationes iguales a 0.64, y al mismo tiempo mantener la relación $M^{2+}/M^{3+}=3$, por lo tanto:

$$M^{2+} = 0.48 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad M^{3+} = 0.16 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Es decir, que la concentración, para aluminio es 0.16 mol/L, Entonces la masa necesaria de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para preparar 50 mL de solución serán:

$$\begin{aligned} & \text{masa de } \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \\ &= (0.25 \text{ L}) * \left(0.16 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) * \left(375.16 \frac{\text{g}}{\text{mol de } \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}\right) \end{aligned}$$

$$\text{masa de } \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 15 \text{ g de } \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

Se usó esta misma cantidad para cada una de las distintas preparaciones. En cambio, para las soluciones de iones II+ (magnesio y/o níquel). Las concentraciones se cambian dependiendo cual HT se desea sintetizar.

Hidrotalcita Ni0Mg3:

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mg}} = 0 \text{ Entoces } \text{Ni} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad \text{Mg} = 0.48 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Para el magnesio se usa $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la cantidad es:

$$\begin{aligned} & \text{masa de } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ &= (0.25 \text{ l}) * \left(0.48 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) * \left(256.41 \frac{\text{g}}{\text{mol de } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right) \end{aligned}$$

$$\text{masa de } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 30.76 \text{ g de } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

El níquel se obtiene de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y la masa necesaria es:

$$\text{masa de } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0 \text{ g de } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Para las siguientes:

Hidrotalcita Ni1Mg2:

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mg}} = 0.33 \text{ Entoces } \text{Ni} = 0.16 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad \text{Mg} = 0.32 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

masa de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$= (0.25 \text{ l}) * \left(0.32 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) * \left(256.41 \frac{\text{g}}{\text{mol de } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right)$$

$$\text{masa de } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 20.51 \text{ g de } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

masa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$= (0.25 \text{ L}) * \left(0.16 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) * \left(352.80 \frac{\text{g}}{\text{mol de } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right)$$

$$\text{masa de } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 14.11 \text{ g de } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Hidrotalcita Ni2Mg1:

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mg}} = 0.66 \text{ Entoces } \text{Ni} = 0.32 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad \text{Mg} = 0.16 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

masa de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$= (0.25 \text{ l}) * \left(0.16 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) * \left(256.41 \frac{\text{g}}{\text{mol de } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right)$$

$$\text{masa de } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 10.25 \text{ g de } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{masa de Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O} = (0.25 \text{ l}) * \left(0.32 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) * \left(352.80 \frac{\text{g}}{\text{mol de Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}}\right)$$

$$\text{masa de Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O} = 28.22 \text{ g de Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}$$

Hidrotalcita Ni3MgO

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mg}} = 1 \text{ Entoces } \text{Ni} = 0.48 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad \text{Mg} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{masa de Mg(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O} = 0 \text{ g de Mg(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{masa de Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O} = (0.25 \text{ l}) * \left(0.48 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) * \left(352.80 \frac{\text{g}}{\text{mol de Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}}\right)$$

$$\text{masa de Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O} = 42.34 \text{ g de Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}$$

Cálculo de concentración para la solución con los aniones.

Para los proporcionar los aniones (OH⁻, CO₃²⁻) se usaron hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de amonio ((NH₄)₂CO₃) respectivamente, las concentraciones usadas para 500 mL de solución son:

Para NaOH 1.25 M la masa es:

$$\text{masa NaOH} = \left(40 \frac{\text{gNaOH}}{\text{molNaOH}}\right) * \left(1.25 \frac{\text{molNaOH}}{\text{l sol}}\right) * (0.5 \text{ l sol}) = 25 \text{ gNaOH}$$

Para (NH₄)₂CO₃ 0.15 M:

$$\text{masa (NH}_4)_2\text{CO}_3 = \left(96.09 \frac{\text{g(NH}_4)_2\text{CO}_3}{\text{mol(NH}_4)_2\text{CO}_3}\right) * \left(0.15 \frac{\text{ol(NH}_4)_2\text{CO}_3}{\text{l sol}}\right) * (0.5 \text{ l sol}) = 7.2 \text{ g.}$$

Anexo II. Isotermas de adsorción.

Isotermas de adsorción para los materiales tipo hidrotalcitas sintetizados

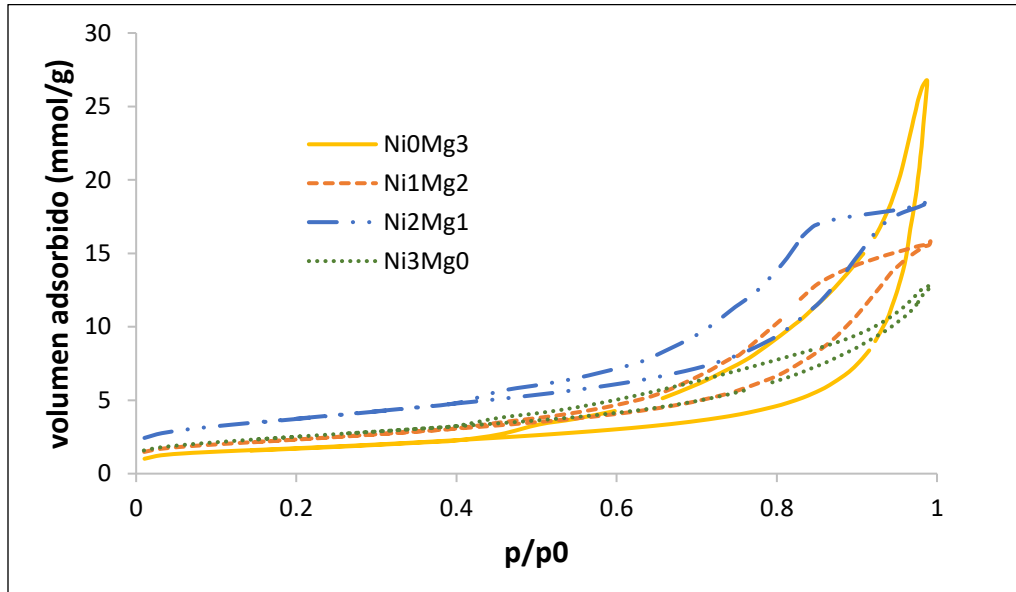


Figura 45. Isotermas de adsorción-desorción para Hidrotalcitas.

Isotermas de adsorción para los materiales tras la calcinación:

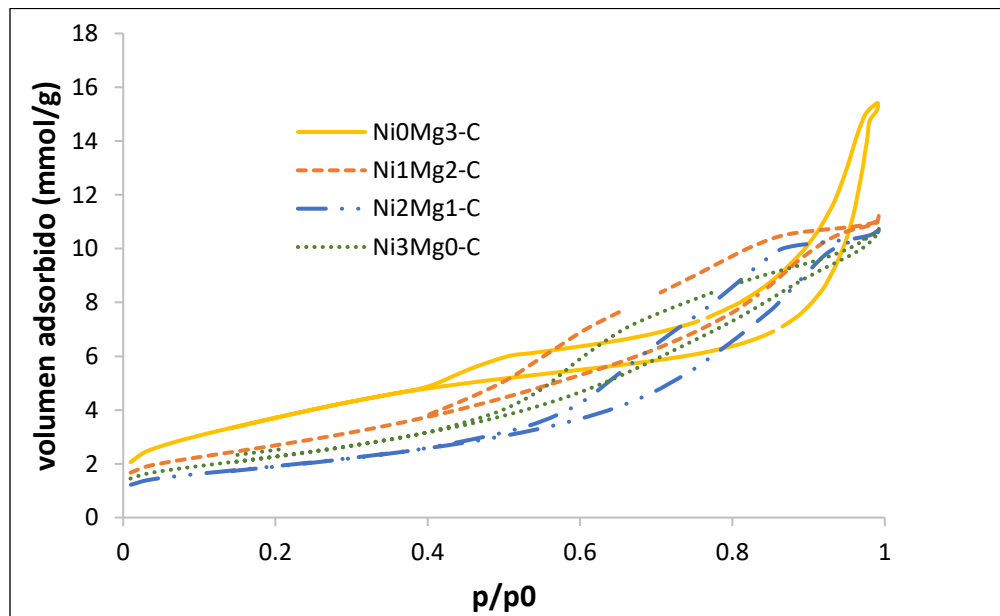


Figura 46. Isotermas de adsorción-desorción para productos de calcinación.

Anexo III. Calibración de cromatógrafo para identificación de productos de reacción de hidrotratamiento.

Para poder determinar los moles de alcanos producidos en la reacción de hidrotratamiento para la producción del diésel verde, 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 soluciones patrones de n-alcanos en dodecano, los compuestos usados y las respectivas concentraciones se exponen la Tabla 26

Tabla 26. Soluciones patrón usadas para calibración de cromatógrafo de gases

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

Las soluciones patrón se analizaron en el equipo de cromatografía de gases Agilent Technologies modelo 7890A que cuenta con un detector de ionización de llama (FID) y una columna de 100 m de longitud y 0.25 µm de diámetro interno. usando el mismo método de análisis que el empleado en las reacciones. En la Figura 47 se muestra el comportamiento de los conteos para cada uno de los compuestos. Se observa que, para todos ellos, el comportamiento es lineal, aunque con una pendiente distinta para cada compuesto, como se esperaba. Con esos datos de regresión fue posible calcular entonces 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) (Tabla 27). En la tabla 20 se presentan los datos de los coeficientes de correlación obtenidos. Se observa que los valores son adecuados.

Usando los factores de respuesta se determina la concentración para dichos compuestos en las muestras tomadas para la reacción de HDT, los valores de factor de respuesta para los otros compuestos encontrados se interpolaron con base en su peso molecular y su punto de ebullición.

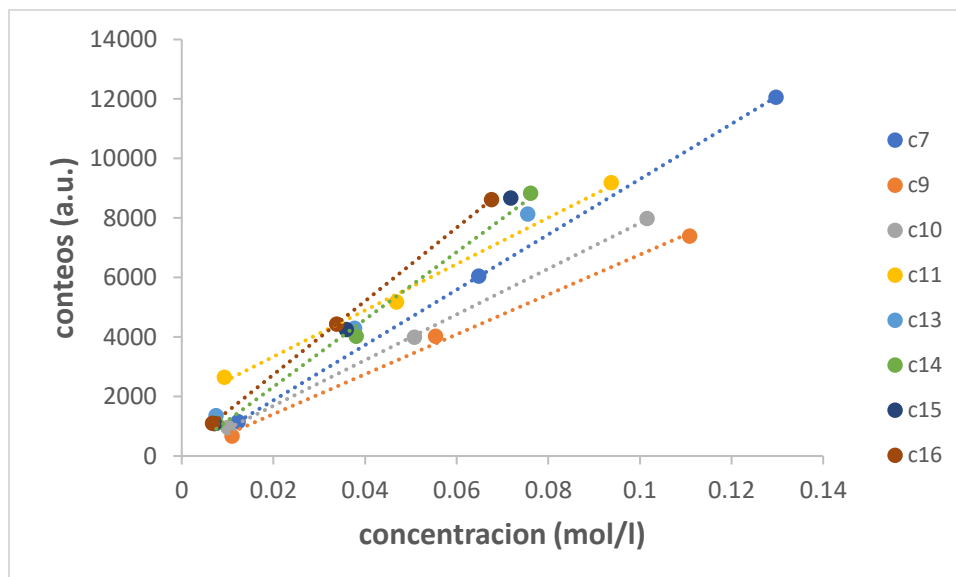


Figura 47. Conteos vs concentración para las soluciones patrones de n-alcenos en C12.

Tabla 27. Factores de respuestas para distintos alcanos.

Compuesto	Coefficiente de correlación	factor de respuesta a concentración
Heptano (C ₇ H ₁₆)	1.00	92938
Nonano (C ₉ H ₂₀)	1.00	67010
Decano (C ₁₀ H ₂₂)	0.9998	76812
Undecano (C ₁₁ H ₂₄)	0.9956	77861
Tridecano (C ₁₃ H ₂₈)	0.9999	99713
Tetradecano (C ₁₄ H ₃₀)	0.9943	113246
Pentadecano (C ₁₅ H ₃₂)	0.9990	117452
Hexadecano (C ₁₆ H ₃₄)	1.00	123476

Anexo IV. Calibración de metanol adsorbido por IR

Para los experimentos de adsorción de metanol seguidos por FT-IR. Para conocer los moles a los que equivalen las áreas obtenidas, se realizó una serie de experimentos de calibración, para obtener los coeficientes de extinción para las especies identificadas en los materiales.

En cada material, se inyectaron pulsos de vapor de metanol a presiones conocidas, manteniendo constante la temperatura, para que estas se adsorbieran sobre la superficie. Posteriormente se esperó a que se alcanzara el equilibrio al interior del sistema. El procedimiento se repitió hasta alcanzar una presión de saturación (Figura 48).

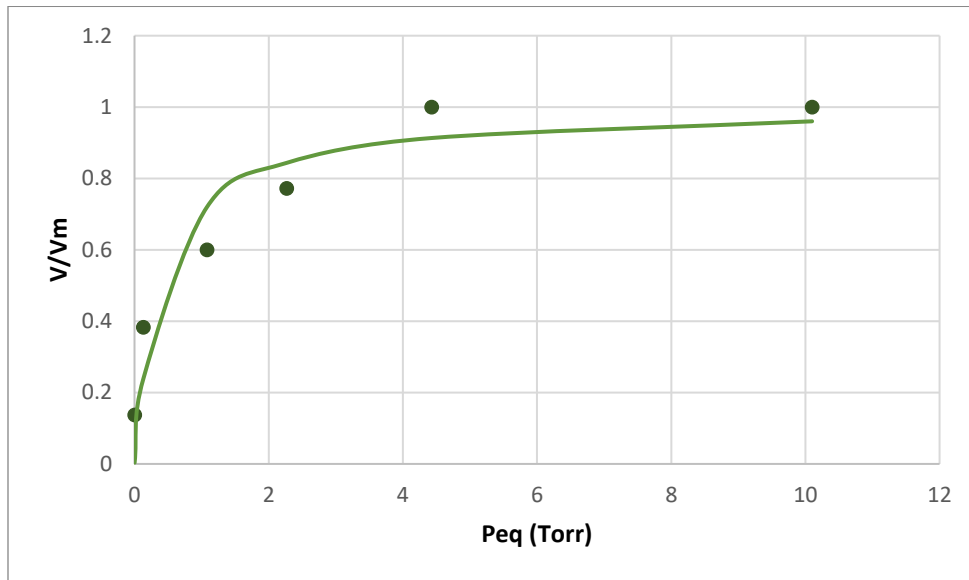


Figura 48. Curva de equilibrio de adsorción de metanol sobre material NiOMg3-C

Como se ve en la Figura 48 la curva presenta un comportamiento de una adsorción de tipo Langmuir, siguiendo la ecuación:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{K_{eq}P_a}{1+K_{eq}P_a} \text{ Ecuación 11}$$

Donde:

V = volumen de MeOH adsorbido en el material (ml)

V_m = volumen de MeOH de monocapa (ml)

P_a = Presión de MeOH en equilibrio tras la adsorción (torr)

K_{eq} = Constante de equilibrio de adsorción ($\frac{1}{\text{torr}}$)

P_a = Presión de MeOH en equilibrio tras la adsorción (torr)

Conociendo el volumen de la celda usada y la presión de cada pulso de MeOH inyectado, es posible conocer aproximadamente el volumen de etanol que en cada experimento, así mismo, en cada caso se efectuó además una medición mediante el FT-IR del material con el MeOH adsorbido.

Ahora si graficamos el volumen adsorbido contra la señal obtenida en el equipo Nicolet 6700, antes de alcanzar el volumen de saturación de la monocapa se observa que muestran un comportamiento claramente lineal.

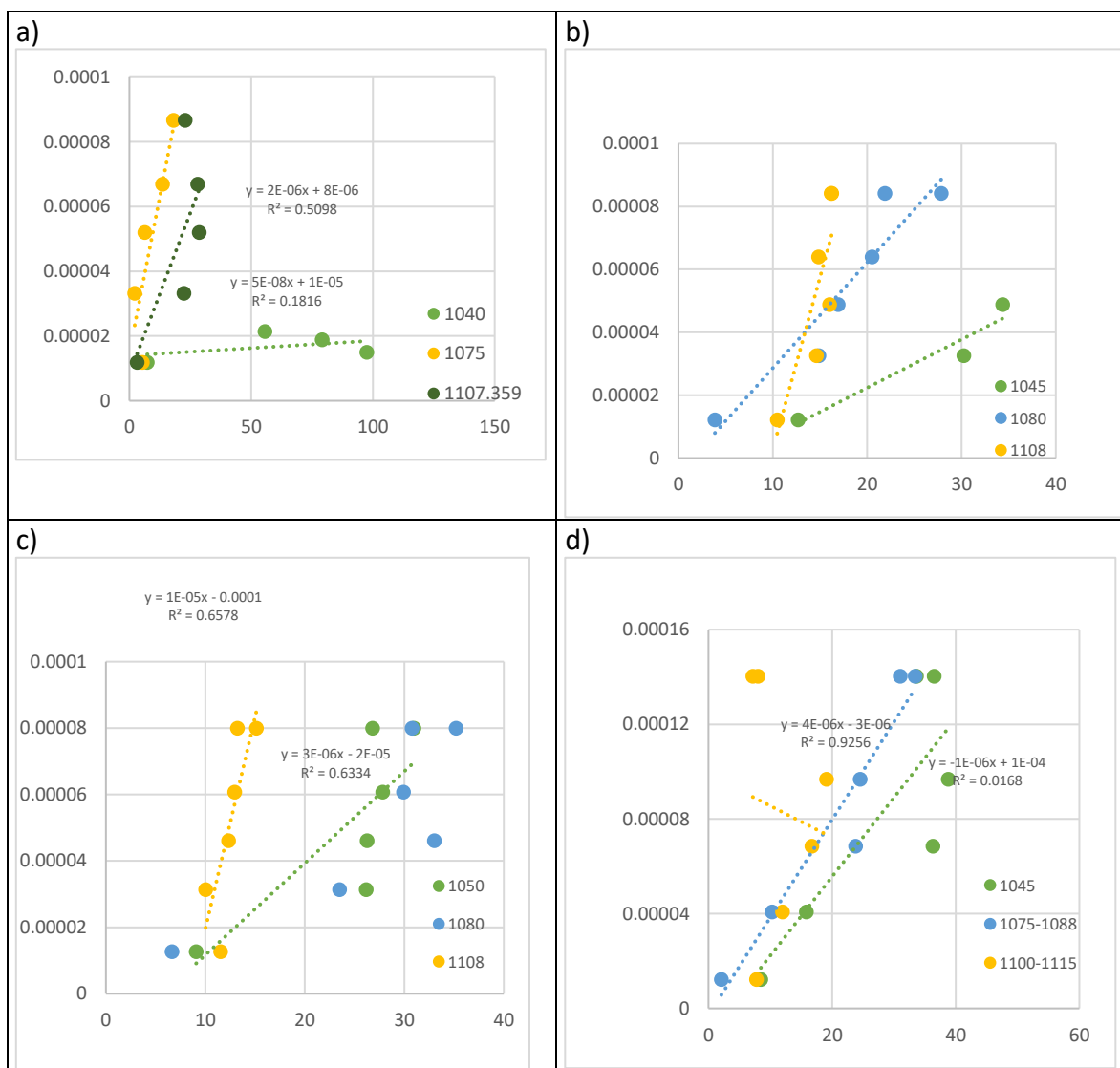


Figura 49. Moles de metanol adsorbido vs área de los picos para los distintos materiales: a)Ni0Mg3-C, b)Ni1Mg2-C, c)Ni2Mg1-C y d)Ni3Mg0-C.

El cual corresponde a la ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon bc \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde:

A=absorción para la especie de MeOH sobre la hidrotalcita calcinada

$\epsilon =$ coeficiente de absorción de cada especie sobre el material ($\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$)

$b =$ longitud de la celda a través de la que paa el haz de luz (cm)

$c =$ moles de MeOH adsorbidos en el material (mol)

De esa manera, con estas curvas es posible obtener los coeficientes de extinción, o más correctamente el producto $\epsilon \cdot c$, para los distintos picos en cada material. Cuyos resultados se muestran en la Tabla 28.

Tabla 28. Coeficientes de extinción del metanol adsorbido en catalizadores Ni(x)Mg(y)-C

Catalizador	Pico (cm-1)	$\epsilon c \text{ (cm/mol)} \times 10^6$		
		1050	1070	1100
Ni0Mg3-C	a	0.602	3.12	4.16
Ni1Mg2-C	a	1.53	2.48	6.23
Ni2Mg1-C	a	1.51	2.38	9.04
Ni3Mg0-C	a	1.87	2.53	6.27

Esos valores permiten entonces convertir las áreas obtenidas de las deconvoluciones de la medición de metanol tras la evacuación hacia moles de MeOH, pues en esos casos la cantidad adsorbida está por debajo de la monocapa.

Anexo V. Áreas de picos deconvolución de adsorción de metanol

Tras la adsorción y posterior evacuación de metanol sobre los catalizadores se realizó una deconvolución de las curvas obtenidas entre 1040-1150 cm^{-1} usando para ello curvas tipo Voigt. Los resultados se muestran en la Tabla 29.

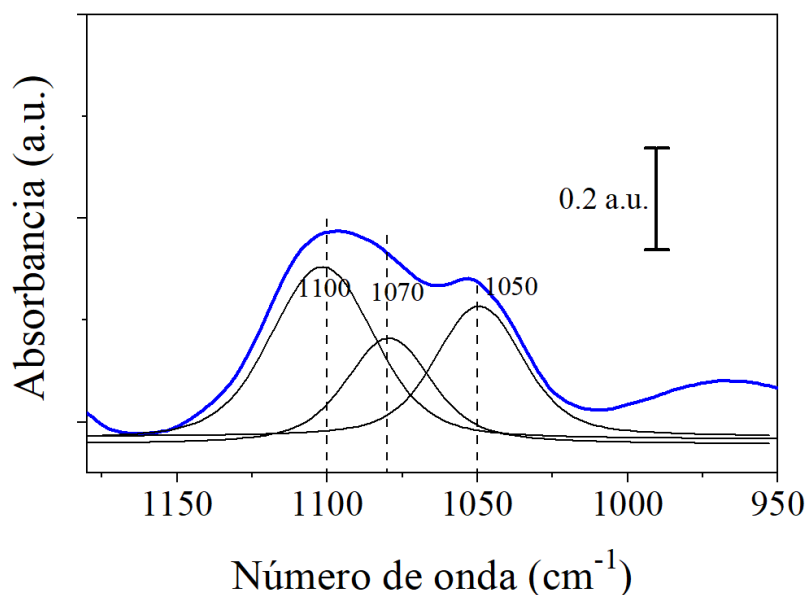


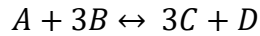
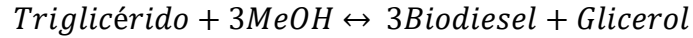
Figura 50. Ejemplo de la deconvolución tipo Voigt del metanol adsorbido tras evacuación sobre catalizador Ni₃MgO-C

Tabla 29. Área de deconvolución de picos de adsorción de metanol tras evacuación a 25 °C.

k1 (mol_oil/min*gcat)*10 ⁻⁴	Área de picos (mol MeOH adsorbido)		
	1050 cm-1	1070 cm-1	1100 cm-1
3.52	0.10	0.09	0.38
4.25	0.17	0.11	0.44
5.49	0.06	0.14	0.28
3.46	0.06	0.07	0.30

Anexo VI. Ecuaciones de transesterificación de aceite de ricino.

Para la reacción de transesterificación del aceite de ricino para producir biodiesel, el esquema propuesto fue el siguiente:



$$r = k_1 C_A - k_2 C_C^3 C_D$$

Siendo:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k_2 C_C^3 C_D$$

$$\frac{dC_C}{dt} = 3(k_1 C_A - k_2 C_C^3 C_D)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_C^3 C_D$$

Donde:

C_A = concentración de triglicéridos a tiempo t

C_C = concentración de metil esteres a tiempo t

C_D = concentración de glicerol a tiempo t

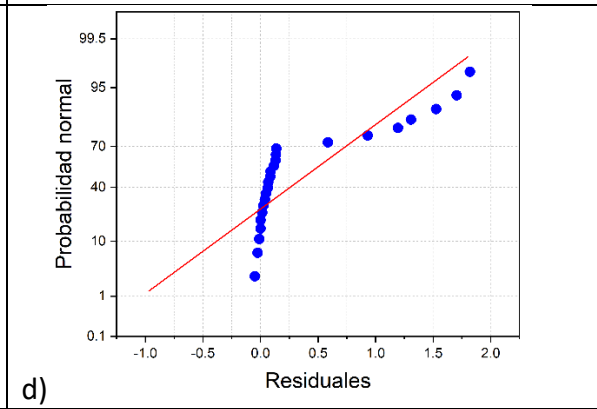
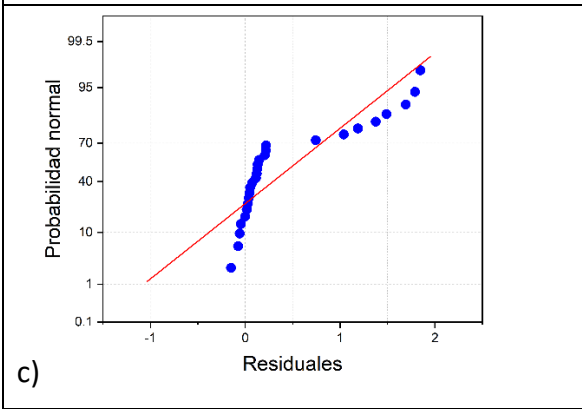
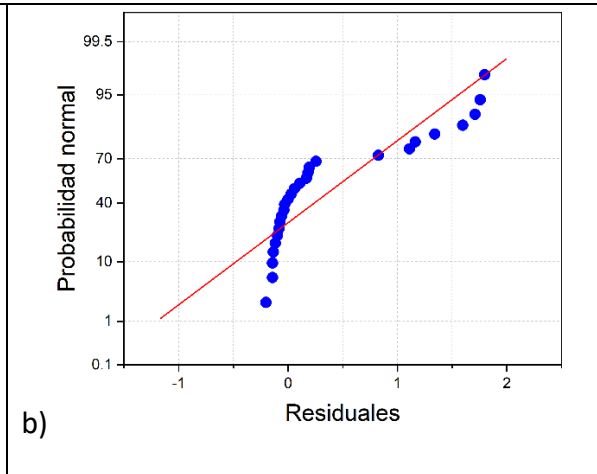
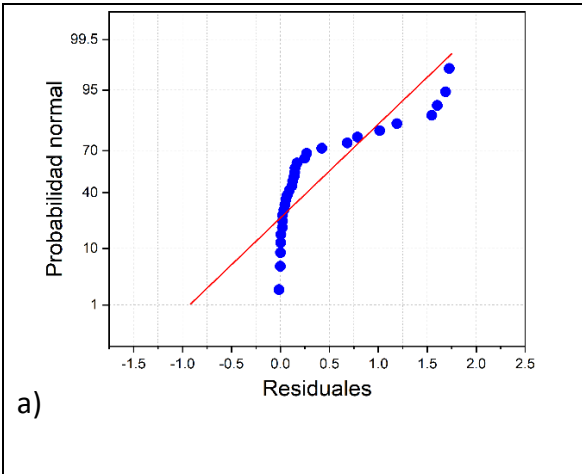
k_1, k_2 = coeficientes cinéticos

Estas ecuaciones diferenciales se resuelven numéricamente de manera simultánea, luego se ajustan mediante mínimos cuadrados, usando el software Matlab®.

Los datos estadísticos de los ajustes son:

El análisis de los residuales obtenidos se presenta en la Tabla 30, los valores exhiben una distribución del tipo normal y con una baja desviación, así que podemos considerar que el modelo representa bien los datos.

Tabla 30. Residuales para los ajustes de las reacciones de transesterificación a)Ni0Mg3-C, a)Ni1Mg2-C, a)Ni2Mg1-C y a)Ni3Mg0-C.



Anexo VII. Ecuaciones cinéticas para el proceso de hidrodeshidrogenación del “ácido esteárico”.

Las reacciones propuestas para la reacción de hidrotratamiento del ácido esteárico sobre los catalizadores basados en hidrotalcitas, derivadas del esquema propuesto en el capítulo 6.4.6.1, son las siguientes:

$$\begin{aligned}\frac{dC_1}{dt} &= -(k_1 + k_4)C_1 \\ \frac{dC_2}{dt} &= -k_2C_2 \\ \frac{dC_3}{dt} &= k_3C_3 \\ \frac{dC_4}{dt} &= k_4C_1 \\ \frac{dC_5}{dt} &= k_1C_1 - k_5C_5 \\ \frac{dC_6}{dt} &= k_2C_2 + k_5C_5 - k_6C_6 \\ \frac{dC_7}{dt} &= k_3C_3 + k_6C_6 - k_7C_7 \\ \frac{dC_8}{dt} &= k_7C_7 - k_8C_8 \\ \frac{dC_9}{dt} &= k_8C_8\end{aligned}$$

Donde:

C_1 = concentración de ácido esteárico a tiempo t

C_2 = concentración de ácido heptadecanoico $C_{17}H_{34}O_2$ a tiempo t

C_3 = concentración de ácido palmítico $C_{16}H_{32}O_2$ a tiempo t

C_4 = concentración de $C_{18}H_{38}$ a tiempo t

C_5 = concentración de $C_{17}H_{36}$ a tiempo t

C_6 = concentración de $C_{16}H_{32}$ a tiempo t

C_7 = concentración de $C_{15}H_{30}$ a tiempo t

C_8 = concentración de $C_{14}H_{28}$ a tiempo t

C_9 = concentración de $C_{13}H_{28}$ a tiempo t

k_i , = *coeficientes cinéticos*

Todas las reacciones propuestas siguen el modelo de ley de potencias de pseudoprimer orden con respecto a los hidrocarburos.

Estas ecuaciones diferenciales se resuelven numéricamente de manera simultánea, luego se ajustan mediante mínimos cuadrados, usando el software Matlab®. Los resultados de los ajustes para los coeficientes cinéticos (k 's) se muestran a continuación:

Tabla 31. Valores estadísticos de las k 's para las reacciones de hidrotratamiento.

Coeficientes (k) (L)/(min*gcat)*10³	Ni0Mg3-R	Ni1Mg2-R	Ni2Mg1-R	Ni3Mg0-R
k1	0.065± 0.01	2.077± 0.14	6.508± 0.49	3.548± 0.23
k2	0.002± 0.25	3.944± 6.17	19.614± 7.56	7.987± 14.88
k3	0.063± 0.01	2.016± 0.15	4.278± 0.27	2.728± 0.17
k4	0.000±	0.001±	0.001±	0.001±
k5	0.003± 0.47	0.169± 0.06	0.120± 0.02	0.051± 0.03
k6	0.002± 0.48	0.279± 0.34	0.000± 0.17	0.003± 0.26
k7	0.003± 0.56	1.056± 0.11	0.617± 0.05	0.507± 0.06
k8	0.002± 10	0.656± 0.17	0.977± 0.22	1.064± 0.26
r²	0.9994	0.9252	0.9859	0.9628

Para confirmar los resultados se realizó un análisis residual de los datos con respecto al modelo. En Figura 51 se muestran los valores de probabilidad normal de los residuales, los cuales indican que la correlación de los datos experimentales con el modelo es buena.

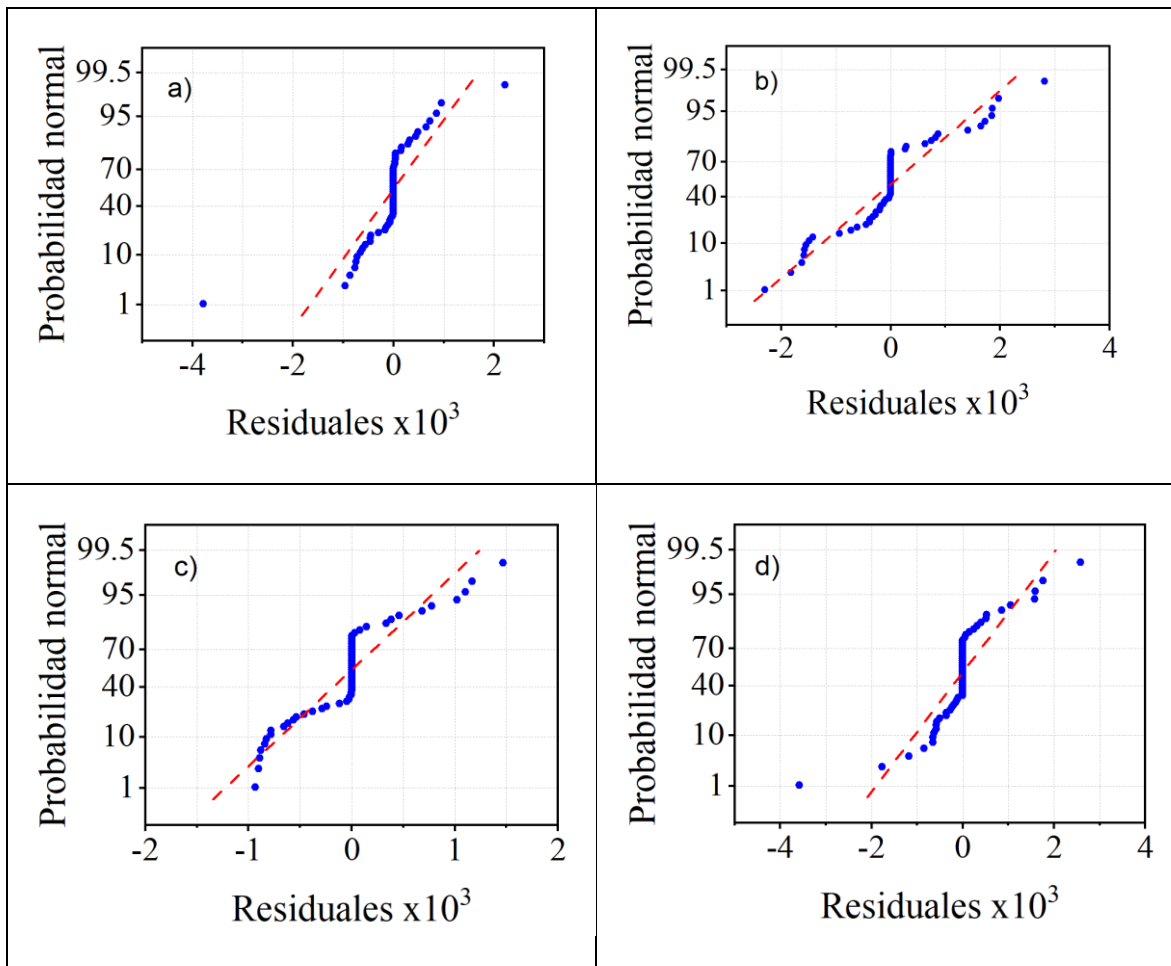


Figura 51. Graficas de distribución de probabilidad normal para los residuales de los resultados de los ajustes a)Ni0Mg3-R b)Ni1Mg2-R c)Ni2Mg1-R d)Ni3Mg0-R.

Anexo VIII. Cálculos análisis microscopía electrónica de transmisión

Determinación de átomos de Ni en cristales en la superficie de catalizadores.

$$\text{átomos de Ni en cristal} = \left(\frac{D_{\text{cristal}}}{D_{\text{atm Ni}}} \right)^3$$

$$\text{Relación} = RD = \left(\frac{D_{\text{cristal}}}{D_{\text{atm Ni}}} \right)$$

Átomos de ni en la superficie de un cristal

$$Ni_{\text{sup cris}} = 3(RD)^2 - 3(RD) + 1$$

Para calcular la cantidad de átomos de Ni en la superficie del catalizador

$$Ni_{\text{cat}} = \left(\frac{\%Ni \text{ en cat}}{100} \right) * (\text{masa cat red}) * \left(\frac{N \text{ Avogadro}}{M_{Ni}} \right)$$

$\%Ni \text{ en cat}$ = porcentaje en masa de Ni en catalizador

masa cat red = masa de catalizador tras reducción (g)

$N \text{ Avogadro}$ = número de avogadro

M_{Ni} = peso molecular de Ni (g/mol)

Total de cristales en catalizador:

$$\# \text{ cristales en cat} = \frac{Ni_{\text{cat}}}{\text{atm Ni cristal}}$$

Los resultados de las operaciones para los materiales se presentan en la Tabla 32.

Tabla 32. Resumen de cálculo de cristales de Ni en catalizadores Ni(x)Mg(y)-R.

Material	Diámetro promedio cristal (nm)	n (D/Dni)	Volumen cristal (nm ³)	Ni por cristal	Ni en superficie cristal	Perímetro cristal (nm)	Ni en catalizador
Ni1Mg2-R	6.70	27.01	157.44	19713.85	2109.24	53.03	1.43E+15
Ni2Mg1-R	9.04	36.47	387.32	48496.91	3881.21	71.93	2.93E+15
Ni3Mg0-R	6.99	28.20	179.19	22436.82	2302.89	55.41	3.46E+15

Material	Diámetro promedio cristal (nm)	Ni en catalizador	Cristales en catalizador	Ni total en superficie	Ni total en perímetro
Ni1Mg2-R	6.70	1.43E+15	7.24E+10	1.53E+14	3.84E+12
Ni2Mg1-R	9.04	2.93E+15	6.05E+10	2.35E+14	4.35E+12
Ni3Mg0-R	6.99	3.46E+15	1.54E+11	3.55E+14	8.55E+12

Anexo IX. Cromatografía de reacción HDO de ácido esteárico

Ejemplos de resultados del análisis de cromatografía de gases para las muestras tomadas de las reacciones del HDO de ácido esteárico con catalizadores. Se puede ver que el pico del solvente (C_{12}) es mucho más alto que el resto.

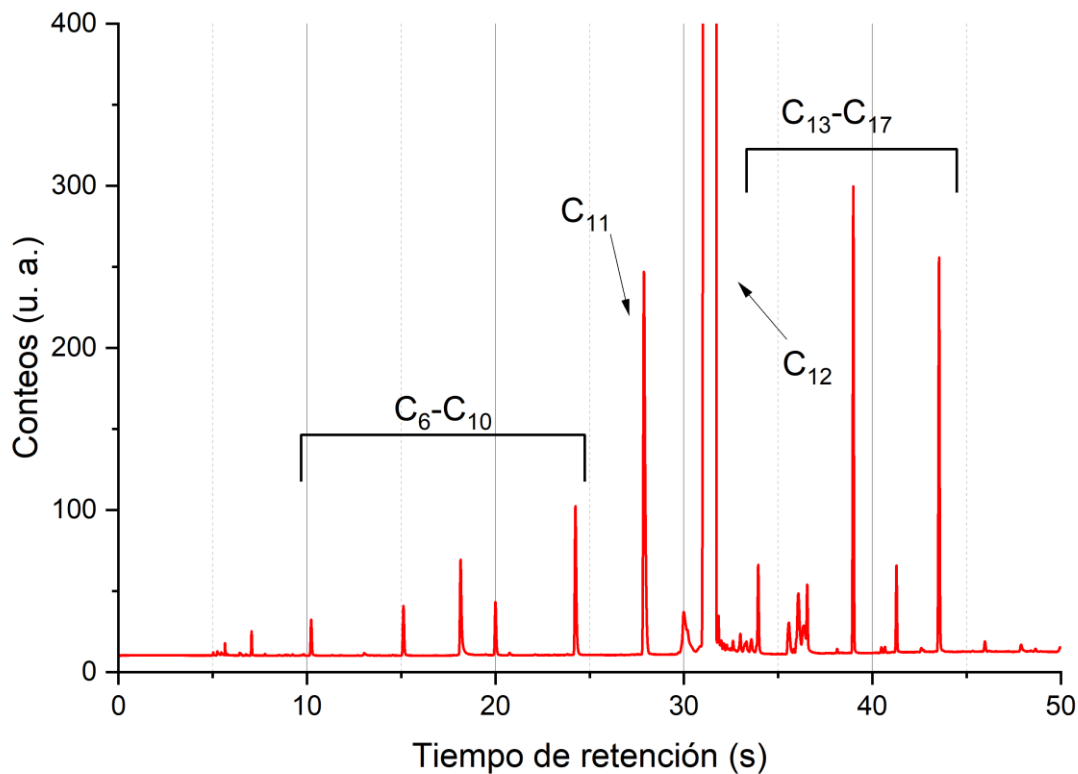


Figura 52. Cromatograma de reacción de HDO de ácido esteárico con catalizador Ni1Mg2-R a $T=320\text{ }^\circ\text{C}$, $P_0=1200\text{ psig}$, tiempo de reacción $t=120\text{ min}$.

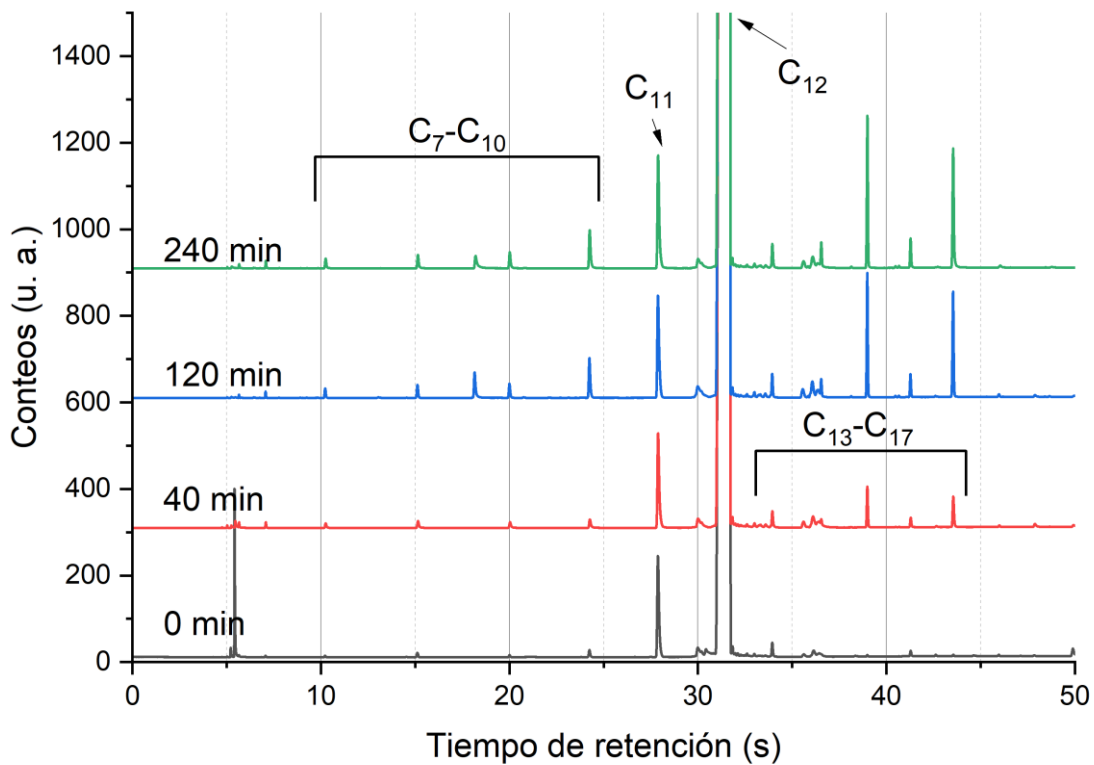


Figura 53. Ejemplo de análisis de cromatografía para HDO de ácido esteárico con catalizador Ni1Mg2-R a $t=320\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_0=1200\text{ psig}$ a diversos tiempos de reacción

Anexo X. Cálculos de termogramas de Reducción a Temperatura Programada

Los termogramas obtenidos para cada uno de los catalizadores estudiados mediante reducción a temperatura programada fueron analizados mediante una deconvolución usando curvas tipo Voigt, usando el software OriginLab®. Un ejemplo de uno del ejercicio de deconvolución se muestra en la Figura 54. Mientras que los resultados obtenidos para los picos en cada catalizador se muestran en la Tabla 17.

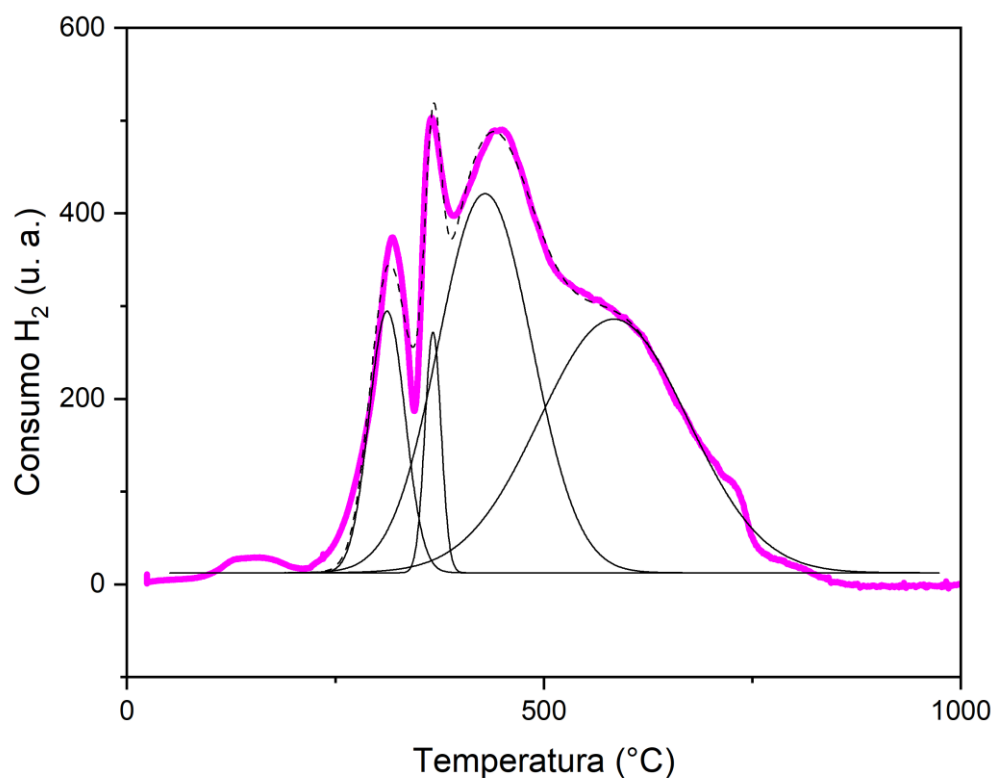


Figura 54. Deconvolución de TPR de catalizador Ni₃MgO-R

Anexo XI. Relación entre los análisis de reducción a temperatura programada con la actividad catalítica para HDT.

Comparación de la actividad catalítica de la reacción de HDO del ácido esteárico con catalizadores Ni(x)Mg(y)-R. Se muestran las regresiones del área obtenida para los picos contra la actividad catalítica, representada por la constante k_1 , para el paso de ácido esteárico a heptadecano

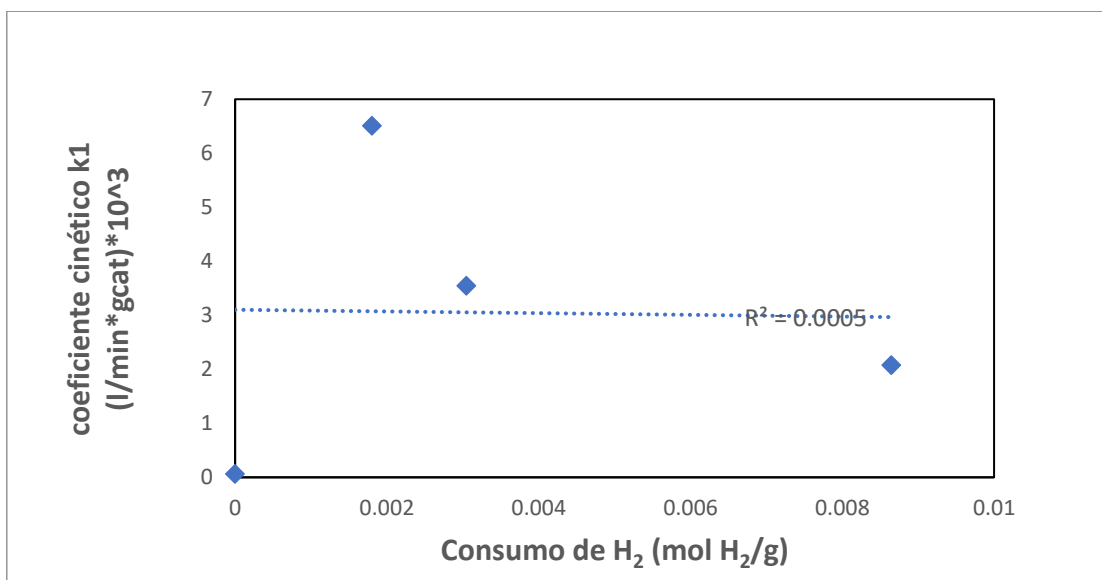


Figura 55. Comparación de actividad catalítica para HDO vs el área del pico 1.

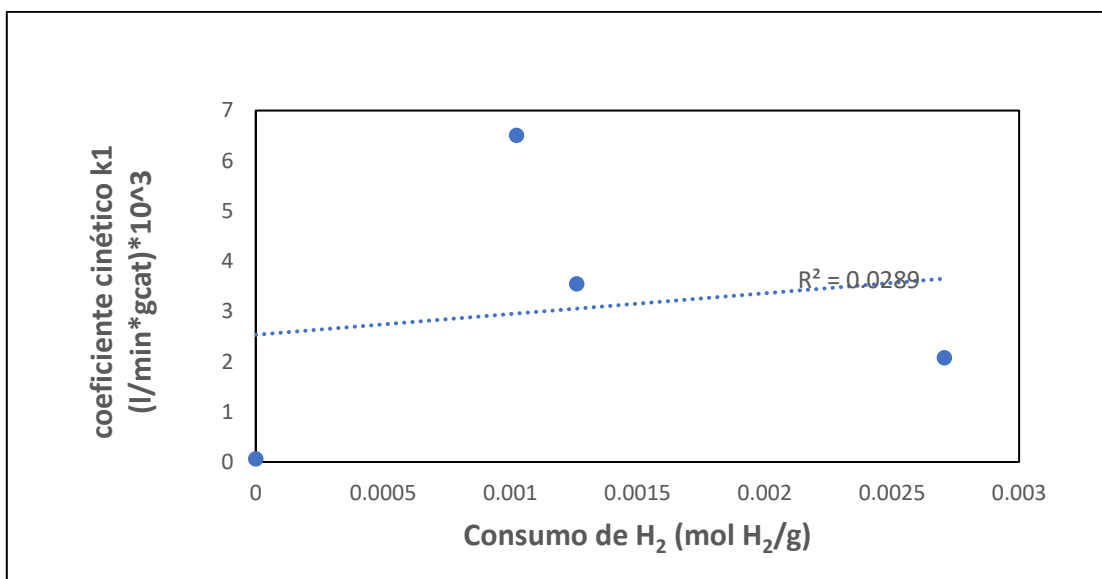


Figura 56. Comparación de actividad catalítica para HDO vs el área del pico 2

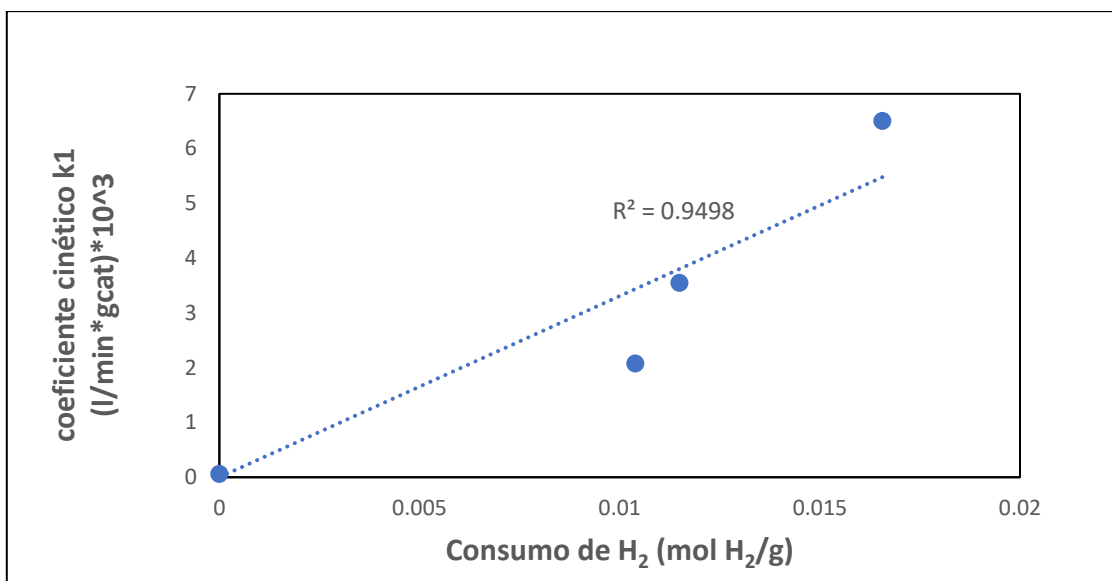


Figura 57. Comparación de actividad catalítica para HDO vs el área del pico 3.

Anexo XII. Difracción de electrones de área selecta

Los resultados del ajuste hacia los espectros obtenidos por la difracción de electrones de área selecta se muestran a continuación.

Para el NiOMg₃-R

Tabla 33. Ajustes para los planos de Al

Al

Identificación de anillos				
Plano	Radio [1/nm]		Dist. Interplanar d [nm]	
	Teor.	medido	teor.	Medido
(0 0 2)	4.933	4.929	0.203	0.203
(0 2 2)	6.977	7.035	0.143	0.142
(2 2 2)	8.545	8.551	0.117	0.117
(0 0 4)	9.867	9.815	0.101	0.102
(0 0 4)	9.867	9.941	0.101	0.101
(0 2 4)	11.031	11.037	0.091	0.091
(2 2 4)	12.084	12.09	0.083	0.083
(2 2 4)	12.084	12.216	0.083	0.082

Para el Ni₂Mg₁-R

Tabla 34. Ajustes para los planos de NiAl

NiAl

Identificación de anillos				
Planos	Radio [1/nm]		Dist. Interplanar d [nm]	
	Teor.	Medido.	Teor.	Medido.
(0 0 1)	3.464	2.227	0.289	0.449
(0 1 1)	4.899	5.001	0.204	0.2
(0 0 2)	6.928	7.061	0.144	0.142
(1 1 2)	8.485	8.616	0.118	0.116
(0 2 2)	9.797	9.834	0.102	0.102
(0 2 2)	9.797	10.002	0.102	0.1
(0 1 3)	10.954	11.137	0.091	0.09

(1 1 3)	11.488	11.221	0.087	0.089
(2 2 2)	11.999	12.188	0.083	0.082
(1 2 3)	12.96	13.07	0.077	0.077

Tabla 35. Ajustes para los planos de NiO

NiO

Identificación de anillos				
Plano	Radio [1/nm]		Dist. Interplanar d [nm]	
	Teor.	Medido.	Teor.	Medido.
(1 1 1)	4.155	1.106	0.241	0.904
(0 0 2)	4.798	4.848	0.208	0.206
(0 0 2)	4.798	5.699	0.208	0.175
(0 2 2)	6.785	6.805	0.147	0.147
(2 2 2)	8.31	8.166	0.12	0.122
(2 2 2)	8.31	8.293	0.12	0.121
(0 0 4)	9.596	9.442	0.104	0.106
(0 2 4)	10.729	10.76	0.093	0.093
(1 1 5)	12.466	12.546	0.08	0.08
(3 5 7)	21.856	21.69	0.046	0.046

9. Referencias

- Abbas, M., Sikander, U., Mehran, M. T., & Kim, S. H. (2022). Exceptional stability of hydrotalcite derived spinel Mg(Ni)Al₂O₄ catalyst for dry reforming of methane. *Catalysis Today*, 403, 74–85. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.08.029>
- Albertazzi, S., Basile, F., & Vaccari, A. (2004). Catalytic properties of hydrotalcite-type anionic clays. *Interface Science and Technology*, 1(C), 496–546. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(04\)80052-8](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(04)80052-8)
- Anastopoulos, G., Zannikou, Y., Stournas, S., & Kalligeros, S. (2009). Transesterification of vegetable oils with ethanol and characterization of the key fuel properties of ethyl esters. *Energies*, 2(2), 362–376. <https://doi.org/10.3390/en20200362>
- Andreo-Martínez, P., García-Martínez, N., Durán-del-Amor, M. del M., & Quesada-Medina, J. (2018). Advances on kinetics and thermodynamics of non-catalytic supercritical methanol transesterification of some vegetable oils to biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 173(July), 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.069>
- Aslam, M., Shivaji, S., Anil, M., & Sarma, K. (2022). *Green Diesel: An Alternative to Biodiesel and Petrodiesel: Vol. 1* (R. J. Howlett, J. R. Littlewood, & L. C. Jain, Eds.; 1). <https://link.springer.com/bookseries/16477>
- ASTM D6751-15 International. (2020). *Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels*. ASTM D6751-15 International.
- Ayala Arroyo, A. (2016). *Estudio de la relación hidrogenación/desulfuración en catalizadores NiMo/Al₂O₃ y NiMo/SiO₂/Al₂O₃*. UNAM.
- Bejblová, M., Zámotný, P., Červený, L., & Čejka, J. (2005). Hydrodeoxygenation of benzophenone on Pd catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 296(2), 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.061>
- Bender, M. L. (1960). Mechanisms of Catalysis of Nucleophilic Reactions. *Chemical Reviews*, 60(1), 53–113.
- Burns, D. A., Aherne, J., Gay, D. A., & Lehmann, C. M. B. (2016). Acid rain and its environmental effects: Recent scientific advances. *Atmospheric Environment*, 146, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.019>
- Cabrera Munguia, D. A., Tzompantzi, F., Gutiérrez-Alejandro, A., Rico, J. L., & González, H. (2017). ZnAl-Zr hydrotalcite-like compounds activated at low temperature as solid base catalyst for the transesterification of vegetable oils. *Energy Procedia*, 142, 582–589. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.097>

- Cavani, F., Trifirò, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparations, properties and applications. *Catalysis Today*, *11*, 173–301.
- Chizallet, C., Bailly, M. L., Costentin, G., Lauron-Pernot, H., Krafft, J. M., Bazin, P., Saussey, J., & Che, M. (2006). Thermodynamic brønsted basicity of clean MgO surfaces determined by their deprotonation ability: Role of Mg²⁺-O²⁻ pairs. *Catalysis Today*, *116*(2 SPEC. ISS.), 196–205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.01.030>
- Clause, O., Rebours, B., Merlen, E., Trifiró, F., & Vaccari, A. (1992). Preparation and characterization of nickel-aluminum mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcite-type precursors. *Journal of Catalysis*, *133*(1), 231–246. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90200-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90200-2)
- Coelho, A., Perrone, O. M., Gomes, E., Da-Silva, R., Thoméo, J. C., & Boscolo, M. (2017). Mixed metal oxides from sucrose and cornstarch templated hydrotalcite-like LDHs as catalysts for ethyl biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General*, *532*, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.12.012>
- Contreras, R., Cuevas-García, R., Ramírez, J., Ruiz-Azuara, L., Gutiérrez-Alejandre, A., Puente-Lee, I., Castillo-Villalón, P., & Salcedo-Luna, C. (2008). Transformation of thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene over Pt/HMFI, Pt/HMOR and Pt/HFAU: Effect of reactant molecular dimensions and zeolite pore diameter over catalyst activity. *Catalysis Today*, *130*(2–4), 320–326. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.007>
- Dai, P. S. E., Sherwood, D. E., & Petty, R. H. (1994). *Hydrodesulfurization of cracked naphtha with hydrotalcite-containing catalyst* (Patent 5340466). Google Patents.
- D’Cruz, A., Kulkarni, M. G., Meher, L. C., & Dalai, A. K. (2007). Synthesis of biodiesel from canola oil using heterogeneous base catalyst. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists’ Society*, *84*(10), 937–943. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1121-x>
- de Oliveira Camargo, M., Castagnari Willimann Pimenta, J. L., de Oliveira Camargo, M., & Arroyo, P. A. (2020). Green diesel production by solvent-free deoxygenation of oleic acid over nickel phosphide bifunctional catalysts: Effect of the support. *Fuel*, *281*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118719>
- Dębek, R., Galvez, M. E., Launay, F., Motak, M., Grzybek, T., & Da Costa, P. (2016). Low temperature dry methane reforming over Ce, Zr and CeZr promoted Ni–Mg–Al hydrotalcite-derived catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, *41*(27), 11616–11623. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.074>
- Dębek, R., Motak, M., Duraczyska, D., Launay, F., Galvez, M. E., Grzybek, T., & Da Costa, P. (2016). Methane dry reforming over hydrotalcite-derived Ni-Mg-Al mixed oxides: The influence of Ni content on catalytic activity, selectivity and stability. *Catalysis Science and Technology*, *6*(17), 6705–6715. <https://doi.org/10.1039/c6cy00906a>

- Dębek, R., Zubek, K., Motak, M., Galvez, M. E., Da Costa, P., & Grzybek, T. (2015). Ni-Al hydrotalcite-like material as the catalyst precursors for the dry reforming of methane at low temperature. *Comptes Rendus Chimie*, 18(11), 1205–1210. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.04.005>
- Deng, X., Fang, Z., Liu, Y. hu, & Yu, C. L. (2011). Production of biodiesel from Jatropha oil catalyzed by nanosized solid basic catalyst. *Energy*, 36(2), 777–784. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.043>
- Di Serio, M., Tesser, R., Dimiccoli, M., Cammarota, F., Nastasi, M., & Santacesaria, E. (2005). Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239(1–2), 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.05.041>
- Dossin, T. F., Reyniers, M. F., & Marin, G. B. (2006). Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62(1–2), 35–45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.04.005>
- Endalew, A. K., Kiros, Y., & Zanzi, R. (2011). Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and Bioenergy*, 35(9), 3787–3809. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.011>
- Fan, M., Liu, Y., Zhang, P., & Jiang, P. (2016). Blocky shapes Ca-Mg mixed oxides as a water-resistant catalyst for effective synthesis of biodiesel by transesterification. *Fuel Processing Technology*, 149, 163–168. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.029>
- Formo, M. W., & Company, A. (1953). *Ester Reactions of Fatty Materials*. 31(130), 548–559.
- Gabrovska, M., Edreva-Kardjieva, R., Crişan, D., Tzvetkov, P., Shopska, M., & Shtereva, I. (2011). Ni–Al layered double hydroxides as catalyst precursors for CO₂ removal by methanation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 105(1), 79–99. <https://doi.org/10.1007/s11144-011-0378-0>
- Gao, L., Teng, G., Xiao, G., & Wei, R. (2010). Biodiesel from palm oil via loading KF/Ca-Al hydrotalcite catalyst. *Biomass and Bioenergy*, 34(9), 1283–1288. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.03.023>
- gros1949. (n.d.).
- Guo, F., Wei, N. N., Xiu, Z. L., & Fang, Z. (2012). Transesterification mechanism of soybean oil to biodiesel catalyzed by calcined sodium silicate. *Fuel*, 93, 468–472. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.064>
- Guo, J., Lou, H., Zhao, H., Chai, D., & Zheng, X. (2004). Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. *Applied Catalysis A: General*, 273(1–2), 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.06.014>

- Guo, X., Peng, Z., Hu, M., Zuo, C., Traitangwong, A., Meeyoo, V., Li, C., & Zhang, S. (2018). Highly Active Ni-Based Catalyst Derived from Double Hydroxides Precursor for Low Temperature CO₂ Methanation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(28), 9102–9111. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01619>
- Hájek, M., Kocík, J., Frolich, K., & Vávra, A. (2017). Mg-Fe mixed oxides and their rehydrated mixed oxides as catalysts for transesterification. *Journal of Cleaner Production*, 161, 1423–1431. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.199>
- Hájek, M., Kutálek, P., Smoláková, L., Troppová, I., Čapek, L., Kubička, D., Kocík, J., & Thanh, D. N. (2015). Transesterification of rapeseed oil by Mg-Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio. *Chemical Engineering Journal*, 263, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.006>
- Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Kim, J., & Fernando, W. J. N. (2009). Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General*, 363(1–2), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.021>
- Heriyanto, H., Murti Sumbogo, S., Heriyanti, S. I., Sholehah, I., & Rahmawati, A. (2018). Synthesis of Green Diesel from Waste Cooking Oil Through Hydrodeoxygenation Technology with NiMo/γ-Al₂O₃ Catalysts. *MATEC Web of Conferences*, 156. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201815603032>
- Hincapié, G., López, D., & Moreno, A. (2018). Infrared analysis of methanol adsorption on mixed oxides derived from Mg/Al hydrotalcite catalysts for transesterification reactions. *Catalysis Today*, 302(7), 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.052>
- Hobbs, C., Jaskaniec, S., McCarthy, E. K., Downing, C., Opelt, K., Güth, K., Shmeliov, A., Mourad, M. C. D., Mandel, K., & Nicolosi, V. (2018). Structural transformation of layered double hydroxides: an in situ TEM analysis. *Npj 2D Materials and Applications*, 2(1). <https://doi.org/10.1038/s41699-018-0048-4>
- Horáček, J., Tišler, Z., Rubáš, V., & Kubička, D. (2014). HDO catalysts for triglycerides conversion into pyrolysis and isomerization feedstock. *Fuel*, 121, 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.014>
- Huang, Y., Li, X., Zhang, Q., Vinokurov, V. A., & Huang, W. (2022). Enhanced carbon tolerance of hydrotalcite-derived Ni-Ir/Mg(Al)O catalysts in dry reforming of methane under elevated pressures. *Fuel Processing Technology*, 237. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107446>
- Janampelli, S., & Darbha, S. (2019). Highly efficient Pt-MoO_x/ZrO₂ catalyst for green diesel production. *Catalysis Communications*, 125, 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.03.027>

- Karmakar, A., Karmakar, S., & Mukherjee, S. (2010). Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. In *Bioresource Technology* (Vol. 101, Issue 19, pp. 7201–7210). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.079>
- Klinger, M., & Jager, A. (2015). Crystallographic Tool Box (CrysTBox): automated tools for transmission electron microscopists and crystallographers. *Journal of Applied Crystallography*, 48(6). <https://doi.org/10.1107/S1600576715017252>
- Kon, K., Toyao, T., Onodera, W., Siddiki, S. M. A. H., & Shimizu, K. I. (2017). Hydrodeoxygenation of Fatty Acids, Triglycerides, and Ketones to Liquid Alkanes by a Pt–MoO_x/TiO₂ Catalyst. *ChemCatChem*, 9(14), 2822–2827. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700219>
- Kumar, A., Osembo, S. O., Namango, S. S., & Kiriamiti, K. H. (2012). Heterogeneous Basic Catalysts for Transesterification of Vegetable Oils: A Review. *Proceedings of the 2012 Mechanical Engineering Conference on Sustainable Research and Innovation*, 4(May), 59–68.
- Li, M., Wang, X., Li, S., Wang, S., & Ma, X. (2010). Hydrogen production from ethanol steam reforming over nickel based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 6699–6708. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.105>
- Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., & Piao, X. (2008). Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, 87(2), 216–221. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.04.013>
- Liu, Y., Yang, X., Liu, H., Ye, Y., & Wei, Z. (2017). Nitrogen-doped mesoporous carbon supported Pt nanoparticles as a highly efficient catalyst for decarboxylation of saturated and unsaturated fatty acids to alkanes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 218, 679–689. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.065>
- Liu, Y., Zheng, D., Yu, H., Liu, X., Yu, S., Wang, X., Li, L., Pang, J., Liu, X., & Yan, Z. (2020). Rapid and green synthesis of SAPO-11 for deoxygenation of stearic acid to produce bio-diesel fractions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 303. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110280>
- Liu, Z., Gao, X., Wang, K., Atchimarungsri, T., Tian, J., Reubroycharoen, P., Ma, Q., Zhao, T. S., Tsubaki, N., & Zhang, J. (2023). Designing hydrotalcite-derived CoAlO catalysts for highly selective catalytic CO₂ methanation. *Fuel Processing Technology*, 241. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107628>
- Lois, E., Gupta, A. K., & Keating E. L. (2003). Fuels. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology: Vol. I* (pp. 275–314).

- López, D. E., Goodwin, J. G., & Bruce, D. A. (2007). Transesterification of triacetin with methanol on Nafion[®] acid resins. *Journal of Catalysis*, *245*(2), 381–391. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.10.027>
- Lotero, E., Jr, J. G., Bruce, D., Suwannakarn, K., Liu, Y., & Lopez, D. (2006). The catalysis of biodiesel synthesis. *Specialist Periodical Reports - Catalysis, Vol. 19, the Royal Society of Chemistry*, *19*, 41–84.
- Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakarn, K., Bruce, D. A., & Goodwin, J. G. (2005). Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *44*(14), 5353–5363. <https://doi.org/10.1021/ie049157g>
- Lu, H., Liu, Y., Zhou, H., Yang, Y., Chen, M., & Liang, B. (2009). Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. *Computers and Chemical Engineering*, *33*(5), 1091–1096. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2008.09.012>
- Ma, F., Clements, L. D., & Hanna, M. A. (1998). The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, *41*(5), 1261–1264. <https://doi.org/10.13031/2013.17292>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.03.019>
- Marín, J., Perez, W., & Rios, L. (2022). Low-Temperature and Highly Active Nickel Catalyst Based on Hydrotalcite Mg–Al for CO₂ Methanation. *Energy Technology*, *10*. <https://doi.org/10.1002/ente.202200431>
- Montanari, T., Sisani, M., Nocchetti, M., Vivani, R., Delgado, M. C. H., Ramis, G., Busca, G., & Costantino, U. (2010). Zinc–aluminum hydrotalcites as precursors of basic catalysts: Preparation, characterization and study of the activation of methanol. *Catalysis Today*, *152*(1–4), 104–109. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.09.012>
- Na, J. G., Han, J. K., Oh, Y. K., Park, J. H., Jung, T. S., Han, S. S., Yoon, H. C., Chung, S. H., Kim, J. N., & Ko, C. H. (2012). Decarboxylation of microalgal oil without hydrogen into hydrocarbon for the production of transportation fuel. *Catalysis Today*, *185*(1), 313–317. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.08.009>
- Na, J. G., Yi, B. E., Kim, J. N., Yi, K. B., Park, S. Y., Park, J. H., Kim, J. N., & Ko, C. H. (2010). Hydrocarbon production from decarboxylation of fatty acid without hydrogen. *Catalysis Today*, *156*(1–2), 44–48. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.11.008>
- Nares, R., Ramírez, J., Gutiérrez, A., & Cuevas, R. (2009). Characterization and Hydrogenation Activity of Ni / Si (Al) - MCM-41 Catalysts. *Ind.Eng.Chem.Res*, *48*, 1154–1162.

- Natile, M. M., & Glisenti, A. (2002). Surface reactivity of NiO: Interaction with methanol. *Chemistry of Materials*, *14*(12), 4895–4903. <https://doi.org/10.1021/cm0211047>
- Navajas, A., Arzamendi, G., Romero-Sarria, F., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., & Gandía, L. M. (2012). DRIFTS study of methanol adsorption on Mg-Al hydrotalcite catalysts for the transesterification of vegetable oils. *Catalysis Communications*, *17*, 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.11.005>
- Navajas, A., Campo, I., Arzamendi, G., Hernández, W. Y., Bobadilla, L. F., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., & Gandía, L. M. (2010). Synthesis of biodiesel from the methanolysis of sunflower oil using PURAL®Mg-Al hydrotalcites as catalyst precursors. *Applied Catalysis B: Environmental*, *100*(1–2), 299–309. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.006>
- Navajas, A., Campo, I., Moral, A., Echave, J., Sanz, O., Montes, M., Odriozola, J. A., Arzamendi, G., & Gandía, L. M. (2018). Outstanding performance of rehydrated Mg-Al hydrotalcites as heterogeneous methanolysis catalysts for the synthesis of biodiesel. *Fuel*, *211*(September 2017), 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.061>
- Ogawa, M., & Kaiho, H. (2002). Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles. *Langmuir*, *18*(11), 4240–4242. <https://doi.org/10.1021/la0117045>
- Onyestyák, G., Harnos, S., Szegedi, Á., & Kalló, D. (2012). Sunflower oil to green diesel over Raney-type Ni-catalyst. *Fuel*, *102*, 282–288. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.001>
- Orozco, L. M., Echeverri, D. A., Sánchez, L., & Rios, L. A. (2017). Second-generation green diesel from castor oil: development of a new and efficient continuous-production process. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.027>
- Parmaliana, A., Arena, F., Frusteri, F., & Giordano, N. (1990). Temperature-programmed Reduction Study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, *86*(14), 2663–2669.
- Patil, S. J., & Vaidya, P. D. (2017). Catalytic Hydrotreatment of Jatropha Oil over Lanthanum Hydroxide Supported Noble Metals: Effect of Promotion with Cerium. *ChemistrySelect*, *2*(35), 11918–11925. <https://doi.org/10.1002/slct.201702258>
- 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*(September 2017), 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.09.026>
- Pattanaik, B. P., & Misra, R. D. (2017). Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *73*(January), 545–557. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.018>

- Peng, B., Yao, Y., Zhao, C., & Lercher, J. A. (2012). Towards quantitative conversion of microalgae oil to diesel-range alkanes with bifunctional catalysts. *Angewandte Chemie - International Edition*, *51*(9), 2072–2075. <https://doi.org/10.1002/anie.201106243>
- Rivera De La Rosa, J. La, Solís Maldonado, C., & Lucio Ortiz, C. J. (2014). Difracción de rayos X de Polvos. In *Caracterización de catalizadores* (pp. 105–132).
- Rives, V., Labajos, F. M., Trujillano, R., Romeo, E., Royo, C., & Monzón, A. (1998). Acetylene hydrogenation on Ni–Al–Cr oxide catalysts: the role of added Zn. *Applied Clay Science*, *13*(5–6), 363–379. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00033-7](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00033-7)
- Romero, M. J. A., Pizzi, A., Toscano, G., Bosio, B., & Arato, E. (2014). Study of an innovative process for the production of biofuels using non-edible vegetable oils. *Chemical Engineering Transactions*, *37*(2013), 883–888. <https://doi.org/10.3303/CET1437148>
- Romero, M., Pizzi, A., Toscano, G., Casazza, A. A., Busca, G., Bosio, B., & Arato, E. (2015a). Preliminary experimental study on biofuel production by deoxygenation of Jatropha oil. *Fuel Processing Technology*, *137*, 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.002>
- Romero, M., Pizzi, A., Toscano, G., Casazza, A. A., Busca, G., Bosio, B., & Arato, E. (2015b). Preliminary experimental study on biofuel production by deoxygenation of Jatropha oil. *Fuel Processing Technology*, *137*, 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.002>
- Sahu, P. K., Sahu, P. K., Gupta, R., Messali, M., Almutairi, S. M., Sahu, P. L., & Agarwal, D. D. (2018). Sustainable Synthesis and Characterization of Ni-Al-Containing Double-Layered Nanocatalysts and Their Catalytic Activity. *ACS Omega*, *3*(12), 18976–18983. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01994>
- Salam, M. A., Sufian, S., & Murugesan, T. (2013). Characterization of nano-crystalline Mg-Ni-Al hydrotalcite derived mixed oxides as hydrogen adsorbent. *Materials Chemistry and Physics*, *142*(1), 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.07.008>
- Schulze, K., Makowski, W., Chyzy, R., Dziembaj, R., & Geismar, G. (2001). Nickel doped hydrotalcites as catalyst precursor for the partial oxidation of light paraffins. *Applied Clay Science*, *18*(1–2), 59–69. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00031-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00031-4)
- Serrano-Ruiz, J. C., Braden, D. J., West, R. M., & Dumesic, J. A. (2010). Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental*, *100*(1–2), 184–189. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.029>
- Shibasaki-Kitakawa, N., Honda, H., Kuribayashi, H., Toda, T., Fukumura, T., & Yonemoto, T. (2007). Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, *98*(2), 416–421. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.010>

- Shu, C., Sun, T., Guo, Q., Jia, J., & Lou, Z. (2014). Desulfurization of diesel fuel with nickel boride in situ generated in an ionic liquid. *Green Chemistry*, *16*(8), 3881–3889. <https://doi.org/10.1039/c4gc00695j>
- Silva, C. C. C. M., Ribeiro, N. F. P., Souza, M. M. V. M., & Aranda, D. A. G. (2010). Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. *Fuel Processing Technology*, *91*(2), 205–210. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.09.019>
- Srifa, A., Viriya-Empikul, N., Assabumrungrat, S., & Faungnawakij, K. (2015). Catalytic behaviors of Ni/ γ -Al₂O₃ and Co/ γ -Al₂O₃ during the hydrodeoxygenation of palm oil. *Catalysis Science and Technology*, *5*(7), 3693–3705. <https://doi.org/10.1039/c5cy00425j>
- Suppes, G. J., Dasari, M. A., Daskocil, E. J., Mankidy, P. J., & Goff, M. J. (2004). Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *257*(2), 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.07.010>
- Toba, M., Abe, Y., Kuramochi, H., Osako, M., Mochizuki, T., & Yoshimura, Y. (2011a). Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts. *Catalysis Today*, *164*(1), 533–537. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.049>
- Toba, M., Abe, Y., Kuramochi, H., Osako, M., Mochizuki, T., & Yoshimura, Y. (2011b). Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts. *Catalysis Today*, *164*(1), 533–537. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.049>
- Trakarnpruk, W., & Porntangjitlikit, S. (2008). Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. *Renewable Energy*, *33*(7), 1558–1563. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.08.003>
- Vargas, M. A. L., Busca, G., Costantino, U., Marmottini, F., Montanari, T., Patrono, P., Pinzari, F., & Ramis, G. (2007). *An IR study of methanol steam reforming over ex-hydrotalcite Cu – Zn – Al catalysts*. *266*, 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.08.085>
- Vargas Tah, A. A. (UNAM). (2006). *Eliminación de azufre del tiofeno en el proceso de FCC, mediante el uso de aditivos obtenidos a partir de espinelas de hidrotalcitas Zn-Mg-Al*. UNAM.
- Vonortas, A., & Papayannakos, N. (2014). Comparative analysis of biodiesel versus green diesel. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, *3*(1), 3–23. <https://doi.org/10.1002/wene.78>
- Wang, J., Xiao, X., Li, J., Gao, X., Zheng, J., & Chu, W. (2022). Hydrotalcite-derived Ni-LDO catalysts via new approach for enhanced performances in CO₂ catalytic reduction. *Fuel*, *324*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124491>
- Wierzbicki, D., Baran, R., Debek, R., Motak, M., Grzybek, T., G??lvez, M. E., & Da Costa, P. (2016). The influence of nickel content on the performance of hydrotalcite-derived

catalysts in CO₂ methanation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.148>

World Energy Outlook 2021. (2021).

Xie, W., Huang, X., & Li, H. (2007). Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 98(4), 936–939. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.04.003>

Yadav, G. D., & Nair, J. J. (1999). Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 33(1–3), 1–48. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00147-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00147-X)

Yenumala, S. R., Kumar, P., Maity, S. K., & Shee, D. (2019). Production of green diesel from karanja oil (*Pongamia pinnata*) using mesoporous NiMo-alumina composite catalysts. *Bioresource Technology Reports*, 7. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100288>

Zeng, H. yan, Feng, Z., Deng, X., & Li, Y. qin. (2008). Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. *Fuel*, 87(13–14), 3071–3076. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.001>