

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA.
FACULTAD DE CIENCIAS.
ESCUELA DE QUÍMICA.



**Modificación de Hidrotalcitas MgNiAl con metales nobles tales como:
Rh, Ru, Pt. Aplicación al Reformado de Metano**

Tutoras:

Dra. Mireya Rincón de Goldwasser.

Dra. Eglé Pietri de García.

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Iessica
Oriana Garcia Angulo, para
optar al título de Licenciado
en Química.

Caracas, Octubre de 2011

Agradecimientos.

Toda lo que he logrado en mi vida se lo agradezco primero que nada a Dios, la Virgen y a mí Divino Niño, por que sé que en todo momento estuvieron cuidándome y guiándome por un buen camino. Le agradezco a mis abuelos Nidia y Eloy, por cuidarme, e inculcarme todos los valores y principios que sé, gracias a ellos soy la mujer que soy y se que aunque no están conmigo físicamente, estarán conmigo en mi corazón en todo momento, los extraño mucho.

A Rita mi mamá, por luchar tanto para que mi hermano y yo nunca nos falte nada, para que podamos así alcanzar nuestras metas, por cuidarme y estar allí siempre, yo la amo. A mi papá, por darme el ejemplo, de que uno no debe rendirse y siempre luchar por lo que uno quiere.

A Alan por apoyarme, ayudarme, comprenderme, estar allí conmigo siempre, por escucharme en mis momentos de tristezas y estrés, y siempre darme un buen consejo, por hacerme reír y por tantas cosas que hemos vivido juntos. A mi hermanito Gabriel, por todos esos momentos bonitos que hemos pasado, y por que pase lo que pase siempre estaremos unidos, los amo a los dos.

A mis tías Conce, Maigua, Chabela y mi tío José, por apoyarme y ayudarme en todo momento que lo necesite, por que sé que siempre puedo contar con ustedes. A mis primas Paola y Denesis porque son como unas hermanas para mí, en fin gracias a toda mi familia.

A mi amiga Jenny, por estar conmigo siempre, por ayudarme tantas veces, por comprenderme, escucharme, darme su apoyo y palabra de aliento cuando lo necesitaba. A mi amiga Mary por todos esos años de amistad que llevamos.

A la profesora Eglé y Mireya por ser las mejores tutoras, por todos esos momentos de dedicación, por siempre estar dispuestas a ayudarme, por enseñarme tantas cosas, gracias a ambas por tenerme tanta paciencia. A Juan y Mónica, por enseñarme algo de todo lo que saben, a la gente del Laboratorio 152, quienes siempre estuvieron dispuestos a ayudarme. A todos aquellos compañeros que conocí en la carrera que hicieron que estos años fuesen un poco más divertidos.

Gracias a mi jurado (Paulino Betancourt y Virginia Sazo) y a los profesores Santiago Marrero y William Melendez por brindarme su ayuda, orientación y apoyo.

Le doy gracias a la Universidad Central de Venezuela por ofrecerme una enseñanza integral, con profesores dedicados y capaces de cumplir su rol, enseñándome no solo cosas académicas sino como también valores de la vida, por inculcarme que esta universidad es nuestra casa de estudios que debemos cuidar y respetar.

Un agradecimiento especial por el financiamiento recibido a través del Programa de apoyo a la investigación en el marco de la Ley Orgánica de Ciencia, Tecnología, e Innovación, LOCTI.

GRACIAS A TODOS.

Resumen.

Se estudió el efecto del método de síntesis y de la sustitución parcial de Ni por metales nobles tales como Ru, Rh y Pt sobre óxidos precursores tipo hidrotalcita utilizados como catalizadores en el reformado de metano con CO_2 . El estudio se basó principalmente en el comportamiento catalítico y la tendencia hacia la formación de carbón.

Con la finalidad de determinar cual metodología era la mas adecuada para la síntesis de la hidrotalcita, estas se sintetizaron utilizando dos metodologías diferentes: (i) a través del método de co-precipitación (ii) mediante la metodología sol gel, técnica de la glicina. Dos sólidos fueron sintetizados mediante una modificación realizada al catalizador obtenido por la técnica de la glicina. Esta modificación consistió en incorporar en la estructura Na_2CO_3 y una mezcla de NaOH y Na_2CO_3 .

Los sólidos sintetizados fueron caracterizados mediante análisis elemental, difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (RTP), área específica (B.E.T.), análisis termogravimétrico (ATG), infrarrojo (IR).

Los sólidos sintetizados por el método de co-precipitación presentaron una alta pureza y cristalinidad, observado a través del análisis de DRX, en comparación a los sólidos sintetizados por la técnica de la glicina, los cuales presentaron mezcla de fases. Por otra parte, el método de co-precipitación generó hidrotalcitas con mayores áreas superficiales y un tamaño de partícula más pequeño.

Los sólidos sintetizados por la técnica de la glicina presentaron una mayor desactivación y tendencia a la formación de carbón que el sólido sintetizado por el método de co-precipitación. Es así que en base a la actividad, selectividad y características fisicoquímicas de los sólidos, se determinó que el método de co-precipitación era el más adecuado para la síntesis de las hidrotalcitas con metales nobles. Las hidrotalcitas modificadas con metales nobles fueron preparadas sustituyendo el 1% de contenido de Ni por el metal noble. Con estos catalizadores se pudo observar una baja tendencia hacia la formación de carbón.

Resumen

Con la finalidad de comparar los resultados obtenidos con los catalizadores tipo hidrotalcita sintetizados en el reformado de metano con CO_2 , se prepararon dos catalizadores de referencia por el método de impregnación por humedad incipiente, cuyo contenido de níquel era comparable al de la hidrotalcita (25%). Los sólidos utilizados como soportes fueron MgO y Al_2O_3 . El catalizador de Ni/MgO presentó una baja actividad catalítica en comparación a la hidrotalcita, mientras que el catalizador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ presentó una actividad catalítica comparable pero con una mayor tendencia a la formación de carbón.

Se empleó un catalizador comercial en base a níquel bajo las mismas condiciones de reacción para comparar su desempeño catalítico con los sólidos tipo hidrotalcita.

Los catalizadores de la serie tipo hidrotalcita sintetizados por el método de coprecipitación fueron más activos en el reformado de metano con CO_2 en comparación a los dos catalizadores de referencia y al catalizador comercial. Dentro de los óxidos tipo hidrotalcita sintetizados, el modificado con rutenio mostró los mejores resultados de actividad y selectividad con una baja tendencia a la formación de carbón en la reacción de reformación de metano con CO_2 .

Índice de contenido.

CAPÍTULO I

I. Introducción.....	1
----------------------	---

CAPÍTULO II

II. Revisión bibliográfica.....	3
II.1 Gas Natural.....	3
II.1.1 Tipos de yacimiento.....	4
II.1.2 Reservas de gas natural.....	5
II.1.3 Importancia y uso del Gas Natural.....	9
II.2 Proceso usados para la conversión del metano.....	10
II.2.1 Conversión Térmica.....	12
II.2.2 Conversión Directa.....	12
II.2.3 Conversión Indirecta.....	13
II.2.3.1 Reformado de metano con CO ₂ o reformación seca de metano (DMR).....	14
II.2.3.2 Formación de carbón.....	15
II.3 Catalizador utilizado en reformado de metano.....	17
II.3.1 Historia y nomenclatura de las arcillas aniónicas.....	17
II.3.2 Estructura de las hidrotalcitas.....	19
II.3.3 Método de Síntesis de los Sólidos tipo Hidrotalcitas.....	23
II.3.3.1 Método de Coprecipitación.....	24
II.3.3.2 Método Sol-Gel.....	25
II.3.4 Aplicaciones de las Hidrotalcitas.....	26
II.4 Antecedentes.....	27
II.4.1 Precursores catalítico tipo óxido hidrotalcitas	27
II.4.2 Sobre método de preparación de las hidrotalcitas	28
II.4.3 Sobre modificación de hidrotalcitas con Pt, Ru, Rh.....	30

Índice

CAPÍTULO III

III. Objetivos.....	32
III.1 Objetivo General.....	32
III.2Objetivos Específicos.....	32

CAPÍTULO IV

IV. Parte Experimental.....	33
IV.1 Síntesis de catalizadores.....	33
IV.1.1 Preparación de los sólidos tipo hidrotalcita (MgNiAl) por el método de coprecipitación.....	33
IV.1.2 Preparación de los sólidos tipo hidrotalcita (MgNiAl) por el método Sol-Gel. Técnica de la Glicina.....	34
IV.1.2 Preparación del sólido de referencia por impregnación por Humedad Incipiente Ni/MgO y Ni/Al ₂ O ₃	34
IV.2 Caracterización de los catalizadores.....	35
IV.2.1 Análisis Elemental.....	35
IV.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	36
IV.2.3 Área Específica.....	37
IV.2.4. Espectroscopia de infrarrojo.....	38
IV.2.5 Reducción a Temperatura Programada (RTP).....	39
IV.2.7 Análisis Termogravimétrico (ATG).....	40
IV.3 Pruebas Catalíticas.....	42
IV.3.1 Unidad de reacción para el Reformado de Metano con dióxido de carbono.....	42
IV.3.2 Método de Análisis.....	43
IV.3.2.1 Condiciones del análisis por cromatografía.....	43
IV.3.2.2 Determinación de la Mejor Temperatura de Reacción.....	44
IV.3.2.3 Selección de las Condiciones de Reacción Experimentales.....	44
IV.3.2.4 Pre-tratamiento de reducción (activación de catalizadores).....	45
IV.3.2.5 Arranque y parada del sistema.....	45

Índice

CAPÍTULO V

V. Resultados y Discusion.....	46
V.1 Síntesis de sólidos.	46
V.2 Caracterización Físicoquímica.	47
V.2.1 Análisis Elemental.....	47
V.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)	48
V.2.2.1 Difractogramas correspondientes a la primera serie.....	48
V.2.2.2 Parámetros de Celda.....	58
V.2.2.3 Difractograma de los sólidos reducidos.	60
V.2.2.4 Estimación del diámetro de partícula promedio de los precursores en condición de calcinados y reducidos.....	62
V.2.3 Área Específica BET.....	64
V.2.4. Espectroscopia de infrarrojo.....	66
V.2.5 Reducción a Temperatura Programada (RTP).....	69
V.2.6 Análisis Termogravimétrico (ATG).....	70
V.2.6.1 Análisis Termogravimétrico de los precursores catalíticos sintetizados.....	70
V.2.6.2 Determinación de la cantidad de carbón formado mediante ATG.....	76
V.3 Pruebas Catalíticas.....	78
V.3.1 Puesta a punto y funcionamiento del sistema catalítico.....	78
V.3.2 Barridos de temperaturas.....	79
V.3.3 Pruebas catalíticas de los sólidos sintetizados por la técnica de la glicina y co- precipitación.	81
V.3.4 Prueba catalítica del catalizador comercial.....	87
V.3.5 Pruebas catalíticas de los catalizadores con metales nobles.....	90
V.3.6 Pruebas catalíticas de los catalizadores de referencia.	96

Índice

CAPÍTULO VI	
VI. Conclusiones.....	101
CAPÍTULO VII	
VII. Recomendaciones.....	103
CAPÍTULO VIII	
VIII. Bibliografía.....	104
CAPÍTULO IX	
IX. Apéndice.....	109

Índice de tablas

Tabla 1.	Variación en la Composición del Gas Natural.....	4
Tabla 2.	Reservas mundiales probadas de gas natural. Evolución por países....	7
Tabla 3.	Características de las diferentes formas de carbón o coque.....	17
Tabla 4.	Radio iónico de algunos cationes divalentes y trivalentes.....	22
Tabla 5.	Parámetros importantes en la preparación de Hidrotalcitas por el método de coprecipitación.....	24
Tabla 6.	Unidades del equipo de Reformado de Metano con dióxido de carbono.....	42
Tabla 7.	Condiciones del cromatógrafo para el reformado con CO ₂	44
Tabla 8.	Condiciones de reacción para el reformado con CO ₂	44
Tabla 9.	Condiciones para el pre tratamiento de los sólidos.....	45
Tabla 10.	Relaciones atómicas entre los metales para los precursores catalíticos sintetizados.	47
Tabla 11.	Ángulos 2θ característicos del precursor tipo hidrotalcita HT-50(cp) sintetizado y del patrón.....	49
Tabla 12.	Ángulos 2θ característicos del precursor tipo hidrotalcita HT-50 (cp) calcinado y de los patrones.	51
Tabla 13.	Ángulos 2θ característicos de los óxidos tipo hidrotalcita HT-50 (G) calcinado y de los patrones.	52
Tabla 14.	Ángulos 2θ característicos del precursor tipo hidrotalcita HT-50(G)-Na ₂ CO ₃ sintetizado y de los patrones.	54
Tabla 15.	Ángulos 2θ característicos del precursor tipo hidrotalcita HT-50(G)-Na ₂ CO ₃ -NaOH sintetizado y de los patrones.	55
Tabla 16.	Ángulos 2θ característicos del precursor tipo hidrotalcita HT- 50 (G) con Na ₂ CO ₃ calcinado y de los patrones.	57
Tabla 17.	Ángulos 2θ característicos del precursor tipo hidrotalcita HT-50(G)-NaOH-Na ₂ CO ₃ calcinado y de los patrones.....	58

Índice

Tabla 18.	Parámetros de celda y valores de las diferentes distancias de los óxidos tipo hidrotalcita sintetizados.	60
Tabla 19.	Ángulos 2θ característicos del catalizador HT-50 (cp) con Ru reducido y de los patrones.	62
Tabla 20.	Estimación del diámetro de partícula de los catalizadores en condición de calcinados.	63
Tabla 21.	Estimación del diámetro de partícula de los catalizadores en condición de reducidos.	64
Tabla 22.	Áreas específica de los catalizadores después de calcinados.....	64
Tabla 23.	Bandas de infrarrojo característicos de una hidrotalcita.....	68
Tabla 24.	Pérdidas de peso del Oxido tipo Hidrotalcita (HT- 50 (G)) calcinado.....	71
Tabla 25.	Pérdidas de peso del precursor tipo hidrotalcita HT-50(G)-Na ₂ CO ₃ . Sin calcinar.	72
Tabla 26.	Pérdidas de peso del precursor tipo hidrotalcita HT-50(G)-Na ₂ CO ₃ -NaOH. Sin calcinar.	74
Tabla 27.	Pérdida de peso del precursor tipo hidrotalcita (NiMgAl) HT-50 (cp). Sin calcinar.	75
Tabla 28.	Pérdidas de peso de los precursores tipo hidrotalcita HT-50(cp) con metales nobles. Sin calcinar.	76
Tabla 29.	Cantidad de carbón generado en catalizadores sintetizados y catalizador comercial.	78
Tabla 30.	Resumen de actividad catalítica de los sólidos sintetizados por el método sol gel técnica de la glicina y co- precipitación.	83
Tabla 31.	Relaciones estequiométricas teóricas para el reformado de metano con CO ₂	84
Tabla 32.	Relaciones estequiométricas teóricas y valores experimentales para catalizadores sintetizados por la técnica de la glicina.	85

Índice

Tabla 33. Relaciones estequiométricas teóricas para las reacciones (1) y (7) y valores experimentales para el catalizador HT- 50 sintetizado por coprecipitación.	86
Tabla 34. Comparación de catalizadores de la primera serie.	87
Tabla 35. Resumen de actividad catalítica del sólido comercial y HT-50 (cp).....	88
Tabla 36. Ángulos 2θ característicos del catalizador comercial reducido y de los patrones.	90
Tabla 37. Resumen de la actividad catalítica para los catalizadores HT- 50(cp) modificados con metales nobles.	91
Tabla 38. Actividad Relativa en MSR.....	94
Tabla 39. Resumen de la actividad catalítica para los catalizadores HT- 50(cp) con Ru reducido y sin reducir previamente.	95
Tabla 40. Resumen del comportamiento catalítico de los catalizadores de referencia.	96
Tabla 41. Ángulos característicos del catalizador de referencia Ni/MgO reducido a 300 °C y de los patrones.	99

Índice de figuras.

Figura 1.	Distribución de reservas, producción y consumo mundial de gas natural.....	6
Figura 2.	Primeros 10 países en reservas de gas natural (Trillones de pies cúbicos).....	8
Figura 3.	Principales reservas de gas natural en Venezuela.....	8
Figura 4.	Consumo mundial de gas natural por sector consumidor final	10
Figura 5.	Unidad octaédrica de la estructura tipo brucita.....	19
Figura 6.	Vista esquemática de una hidrotalcita.....	20
Figura 7	Estructuras de piroaurita y sjorgrenita.....	22
Figura 8.	Formación de complejos a partir de la glicina.....	26
Figura 9.	Diagrama de la unidad de reacción de Reformado de Metano con dióxido de carbono.....	43
Figura 10.	Difractograma del sólido tipo hidrotalcita HT- 50 (cp) sin calcinar.	49
Figura 11.	Difractograma del sólido tipo hidrotalcita HT- 50 (cp) calcinado a 450 °C.....	50
Figura 12.	Difractograma de los óxidos tipo hidrotalcita HT-50 (G) sintetizados por la técnica de la glicina, calcinada a 700 °C.....	51
Figura 13.	Difractogramas de los sólidos tipo hidrotalcita HT-50(G)-Na ₂ CO ₃ y HT-50(G)-Na ₂ CO ₃ -NaOH sin calcinar.....	53
Figura 14.	Difractogramas de los sólidos tipo hidrotalcita HT- 50 (G)-Na ₂ CO ₃ y HT-50(G)-NaOH- Na ₂ CO ₃ calcinados a 700 °C.....	56
Figura 15.	Difractograma del sólido tipo hidrotalcita HT- 50 (cp) con Ru reducido a 700 °C.....	61
Figura 16.	Espectro de infrarrojo (IR) obtenido para los sólidos tipo HT-50 (cp) sin calcinar A). HT-50 (cp) calcinado a 450 °C B). HT- 50 (cp) calcinado a 750 °C C).....	66

Índice

Figura 17.	Perfil de RTP del precursor tipo hidrotalcita HT-50 (cp) calcinado.....	69
Figura 18.	Termograma del Oxido tipo Hidrotalcita (HT- 50 (G)) calcinado...	71
Figura 19.	Termograma del precursor tipo hidrotalcita HT- 50(G)-Na ₂ CO ₃ Sin calcinar.	72
Figura 20.	Termograma del precursor tipo hidrotalcita HT- 50(G)-NaOH- Na ₂ CO ₃ . Sin calcinar.....	73
Figura 21.	Termograma del precursor tipo hidrotalcita (NiMgAl) HT-50 (cp) Sin calcinar.....	74
Figura 22.	Termograma del catalizador tipo hidrotalcita HT-50 (cp) (MgNiAl). Después de reacción.....	77
Figura 23.	Variación de la conversión de metano con la temperatura para la primera serie de catalizadores estudiados.	80
Figura 24.	Variación de la conversión de metano con la temperatura para los catalizadores modificados con metales nobles.....	81
Figura 25.	Desempeño catalítico de los catalizadores sintetizados por la técnica de la glicina y co-precipitación.....	82
Figura 26.	Comparación del desempeño catalítico del catalizador sintetizado a partir del precursor tipo hidrotalcita HT-50 (cp) y el catalizador comercial.....	88
Figura 27.	Difractograma del catalizador comercial reducido a 700 °C.....	89
Figura 28.	Desempeño catalítico de los catalizadores modificados con metales nobles.....	91

Índice

Figura 29.	Desempeño catalítico de los catalizadores HT- 50(cp) con Ru reducido y sin reducir previamente.....	96
Figura 30.	Desempeño catalítico de los catalizadores de referencia en comparación con los catalizadores sintetizados a partir del precursor tipo hidrotalcita.....	98
Figura 31.	Difractograma del catalizador de referencia Ni/MgO reducido a 300 °C.....	99
Figura 32.	Perfil de RTP del catalizador Ni/MgO.....	100

I. Introducción.

El gas natural es de suma importancia como recurso energético debido esencialmente al bajo impacto ambiental que tiene en el uso como combustible, en comparación con otros carburantes. Es un recurso muy importante como materia prima para el sector industrial, así como un producto final de gran utilidad para los sectores doméstico y comercial. Por estos motivos, por la abundancia de sus yacimientos y el bajo precio del producto, el valor de éste hidrocarburo gaseoso ha aumentado significativamente a lo largo de las dos últimas décadas y, además, cuenta con un mercado internacional en continua expansión.

En este contexto, Venezuela se encuentra en una posición privilegiada al ser el octavo país del mundo y el primero de América Latina en lo que a reservas probadas de gas natural se refiere, contando oficialmente con cerca de 4,2 billones de metros cúbicos, aunque en los últimos tiempos se ha producido un crecimiento de las reservas por lo que se espera que próximamente se encuentre entre las posiciones 5 o 6 [1].

El reformado catalítico de metano, componente principal del gas natural, es un proceso comercial para producir gas de síntesis, el cual es de gran importancia en sectores como el energético, químico y petroquímico ya que puede ser usado directamente como combustible o bien puede transformarse en otros productos de mayor valor agregado como amoniaco, metanol, etanol, hidrógeno o en combustibles líquidos sintéticos como el diesel o la gasolina.

Actualmente las tecnologías disponibles para la producción de gas de síntesis son: el reformado con vapor, la oxidación parcial y el reformado auto-térmico. Conjuntamente, también está siendo propuesto el reformado catalítico de metano con dióxido de carbono. La reacción entre CH_4 y CO_2 constituye una alternativa atractiva para su utilización simultánea, contribuyendo a la reducción de la emisión de los gases responsables del efecto invernadero al medio ambiente.

Sin embargo, las condiciones de operación del reformado de CH_4 con CO_2 , implican alto riesgo de acumulación de carbón por craqueo del metano o por desproporción de CO. El control de tal problema requiere de catalizadores muy resistentes a la acumulación de carbón (coke). En tal sentido, se conoce que los metales nobles son muy buenos por no permitir la acumulación de carbón, pero su limitada disponibilidad y elevado costo hacen aconsejable la búsqueda y desarrollo de catalizadores con metales mas disponibles y menos costosos como por ejemplo el Ni.

Con el fin de desarrollar catalizadores resistentes a la formación de carbón y de menor costo, se evaluarán hidrotalcitas del tipo MgNiAl sintetizadas por diferentes métodos para obtener la mejor estructura MgNiAl y posteriormente esta estructura se modificará con pequeñas cantidades de metales nobles tales como Rh, Ru, Pt para observar el efecto de tales modificaciones sobre la actividad y estabilidad catalítica de estos precursores en la reacción de reformado de metano.

II. Revisión bibliográfica.

II.1. **Gas Natural.**

Se denomina gas natural al conjunto de hidrocarburos gaseosos formados principalmente por el metano, en proporción superior al 70%, que se obtiene de la naturaleza en los yacimientos petrolíferos gasíferos acompañando al crudo del petróleo (gas natural asociado) o acompañado únicamente por pequeñas cantidades de otros hidrocarburos o gases (gas natural no asociado) [2]. Los primeros descubrimientos de yacimientos de gas natural fueron hechos en Irán entre los años 6000 y 2000 A.C., y en China se reporta la perforación del primer pozo conocido de gas natural de 150 metros de profundidad en el año 211 A.C.

Los componentes que pueden acompañar al metano en el gas natural son hidrocarburos saturados como etano, propano, butano, pentano y pequeñas proporciones de gases inertes, tales como anhídrido carbónico, nitrógeno y, en algunos casos, ácido sulfhídrico, oxígeno e hidrógeno. La proporción de estos componentes pocas veces supera el 15%. Es importante mencionar que la cantidad de componentes varía dependiendo de las características del yacimiento [4]. Ver tabla 1.

Es así que el gas natural es un vector energético de origen fósil, que se encuentra normalmente en el subsuelo continental o marino. Se formó hace millones de años cuando una serie de organismos descompuestos como animales y plantas, quedaron sepultados bajo lodo y arena, en lo más profundo de antiguos lagos y océanos. En la medida que se acumulaba lodo, arena y sedimento, se fueron formando capas de roca a gran profundidad. La presión causada por el peso sobre éstas capas más el calor de la tierra, transformaron lentamente el material orgánico en petróleo crudo y en gas natural. El gas natural se acumula en bolsas entre la porosidad de las rocas subterráneas. Pero en ocasiones, el gas natural se queda atrapado debajo de la tierra por rocas sólidas que evitan que el gas fluya, formándose lo que se conoce como un yacimiento [3].

Tabla 1. Variación en la Composición del Gas Natural [4].

Componente	Nomenclatura	Composición (%)	Estado Natural
Metano	(CH ₄)	95,08	Gas
Etano	(C ₂ H ₆)	2.14	Gas
Propano	(C ₃ H ₈)	0.29	Gas licuable (GLP)
Butano	(C ₄ H ₁₀)	0.11	Gas licuable (GLP)
Pentano	(C ₅ H ₁₂)	0.04	Líquido
Hexano	(C ₆ H ₁₄)	0.01	Líquido
Nitrógeno	(N ₂)	1.94	Gas
Gas Carbónico	(CO ₂)	0.39	Gas

El gas natural no es ni corrosivo ni tóxico, su temperatura de combustión es elevada y posee un estrecho intervalo de inflamabilidad, lo que hace de él un combustible fósil seguro en comparación con otras fuentes de energía. Además, dada su densidad de 0,60, inferior a la del aire 1,00, el gas natural tiene tendencia a elevarse y puede, consecuentemente desaparecer fácilmente por cualquier grieta del sitio donde se encuentra [5].

II.1.1 Tipos de yacimientos.

El gas natural se encuentra en cuatro tipos de yacimientos. Que pueden ser [6]:

- **Yacimientos de petróleo:** El fluido predominante es el crudo que contiene disuelto el gas en cantidades que dependen de la presión y la temperatura del yacimiento. Estos yacimientos pueden ser saturados cuando el petróleo no admite más gas y cualquier exceso del mismo forma una capa en la parte superior del crudo o no saturados, cuando se forma la misma capa de gas pero por la acción del descenso de la presión en el yacimiento. La mayor parte de la producción de gas natural en Venezuela proviene de esta categoría.

- Yacimientos de gas/petróleo: Poseen las mismas características explicadas para el caso anterior; sin embargo, por circunstancias de la gran extensión y espesor que pudiese formarse en este tipo de yacimiento, se requiere que se apliquen prácticas operacionales específicas para aprovechar la energía del gas natural como fuerza de empuje del petróleo hacia los pozos, y también para conservar el mayor volumen de gas en el propio yacimiento.
- Yacimientos de condensado: Los hidrocarburos se encuentran en estado gaseoso, por las características de presión, temperatura y composición de la mezcla. Sin embargo, durante la producción, el punto de rocío decrece hasta alcanzar un valor característico en el cual el gas comienza a condensarse; por lo tanto, en este tipo de yacimientos conveniente inyectar gas para mantener la presión por encima del valor en el cual ocurre la condensación, y de esta forma minimizar la formación de líquidos en el yacimiento y aumentar la extracción de hidrocarburos gaseosos.
- Yacimientos de gas: Contienen hidrocarburos en su fase gaseosa, con la diferencia que al producirlos no ocurre formación de líquidos por cambios de presión y temperatura. La producción de gas aquí, ocurre por expansión, en un proceso similar al que ocurre en una bomba comercial de oxígeno o nitrógeno, donde la cantidad de gas está relacionada con la presión de confinamiento.

II.1.2 Reservas de Gas Natural.

La localización de las reservas mundiales del gas natural se inicia con una serie de exploraciones que consisten en efectuar perforaciones en aquellas zonas donde se presupone su existencia. Posteriormente, cuando el yacimiento de gas natural es encontrado, se analiza para determinar la calidad y la cantidad de gas natural que alberga y su duración. Una vez concluidos estos estudios, el gas natural de ese yacimiento pasa a denominarse reserva probada [7].

Constantemente se realizan perforaciones para localizar yacimientos, aunque luego no sean analizados debido al alto coste que ello conlleva. De esta manera, no todos los yacimientos llegan a ser reservas probadas [7].

Las reservas probadas de gas natural en el mundo a principios del año 2008 eran de más de 181,9 billones de m³. Las principales reservas están localizadas en Oriente Medio (39,9%) y en Europa Oriental (31,8%), mientras que Europa Occidental sólo posee el 2,9% de las reservas mundiales (figura 1) [7] ver tabla 2.

Debido a la amplia utilización del gas en las diferentes industrias, cada día se optimiza la calidad en las técnicas de búsqueda de estos yacimientos. También es posible encontrar gas natural en los yacimientos de petróleo, aproximadamente 1 m³ de petróleo es acompañado por 85 m³ de gas natural.



Figura 1. Distribución de reservas, producción y consumo mundial de gas natural (%) [7].

Con los datos disponibles hoy en día las reservas evaluadas de gas natural son suficientes para abastecer al mundo, con un consumo semejante al del año 2007, durante más de 65 años [7].

Tabla 2. Reservas mundiales probadas de gas natural. Evolución por países (billones de m³) [7].

Año	2006	2007	2008	2009	2010
América del Norte	7,4	7,6	8,4	9,2	9,5
América Central y Sur	7,2	8,0	7,7	7,9	7,9
Europa Occidental	5,8	5,6	6,2	6,1	6,0
Europa Oriental y CEI	57,8	57,9	53,9	54,2	58,9
África	14,2	14,5	14,6	14,8	14,8
Oriente Medio	72,4	73,0	73,9	75,2	77,1
Asia-Oceanía	14,4	15,1	15,5	16,4	20,5
TOTAL MUNDIAL	179,6	181,8	180,0	183,7	194,7

Las reservas mundiales de gas natural, aunque limitadas, son muy importantes y las estimaciones de su dimensión continúan progresando a medida que las nuevas técnicas de exploración, explotación y extracción son descubiertas. Las reservas de gas natural son abundantes y ampliamente distribuidas por el mundo. Se estima que una cantidad significativa de gas natural queda aún por descubrir [8].

Venezuela cuenta hoy en día con amplias reservas probadas de gas natural ubicándose como el octavo país del mundo (Figura 2) con mayores reservas probadas de gas natural y el primero en América Latina, según cifras oficiales. Sin embargo, en los últimos tiempos se han descubierto aun más reservas de gas natural en Venezuela, haciendo que próximamente pase a una posición 5 o 6 dependiendo del número de reservas probadas. Gracias a la importante participación del gas natural en el mercado energético nacional es posible también ahorrar gran cantidad de petróleo [1].

Las reservas probadas de gas en Venezuela alcanzan los 151 billones de pies cúbicos de gas, cuenta con un volumen de 40 billones de pies cúbicos de reservas posibles y una base de recursos aproximada de 196 billones de pies cúbicos, para totalizar un volumen de reservas de 427 billones de pies cúbicos. Según el Ente Nacional del Gas (Enagas), adscrito al Ministerio de Energía y Petróleo [1].

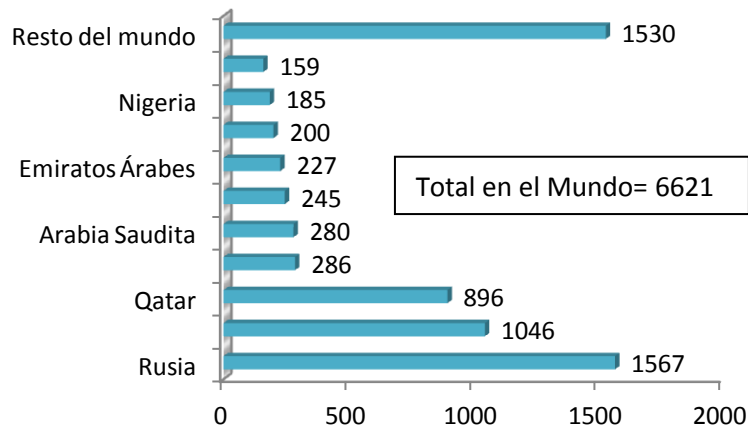


Figura 2. Primeros 10 países en reservas de gas natural (Trillones de pies cúbicos) [9].

El 50% de estas reservas, se encuentran en nuestra plataforma continental Costa Afuera (Figura 3). Las mayores reservas de gas de Venezuela están ubicadas al norte y noroeste del territorio nacional, en las costas de la plataforma continental caribeña y atlántica, abarcando una extensión de más de 500 mil kilómetros cuadrados [1].

El 71% de las reservas probadas de gas se encuentran en la zona oriental de nuestro país, el 24% en la zona occidental, el 2.5% en el Norte de la península de Paria, el 2.4% en la Plataforma Deltana y el 0.14% en la zona sur. El 90.8% de estas reservas probadas de Gas Natural corresponden a gas asociado al petróleo y sólo el 9.2% es gas no asociado [1].

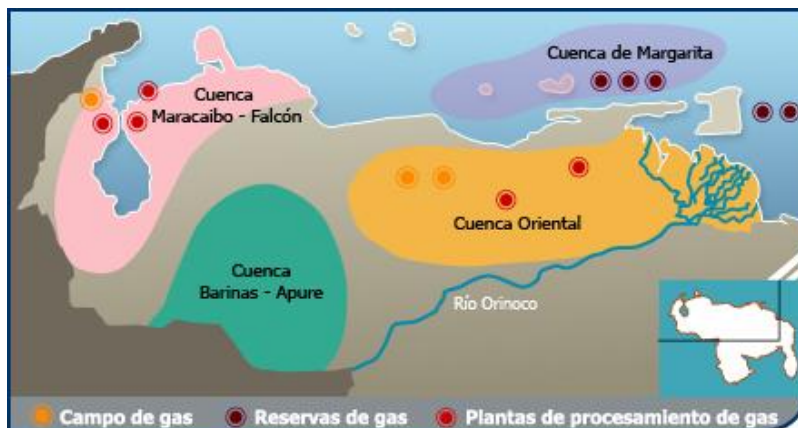


Figura 3. Principales reservas de gas natural en Venezuela [1].

II.1.3 Importancia y uso del gas natural.

El gas natural tiene una amplia presencia en la vida moderna. En el hogar resulta común su uso en la preparación de alimentos, en el secado de ropa y en la calefacción de habitaciones, pero también cuenta con una aplicación muy difundida en el comercio y los servicios. Por ejemplo, en restaurantes, instalaciones para alojamiento (hoteles, moteles, etc.), hospitales y edificios de oficinas [10]. En la industria su utilización como combustible y materia prima, es especialmente importante en las ramas de alimentos, petroquímica, química, siderurgia, vidrio y electricidad. En particular, en esta última, las nuevas plantas utilizan gas natural como combustible y generan electricidad a partir de una turbina de gas y otra de vapor en lo que se conoce como tecnología de ciclo combinado.

El uso de gas natural tiene varias ventajas que son:

1. Alta eficiencia. Desde el origen del suministro hasta su consumo final, nueve de cada diez unidades de energía extraídas del hidrocarburo son aprovechadas. Otras fuentes energéticas como petróleo, carbón e hidroeléctrica, tienen una eficiencia de alrededor de 29% a causa de pérdidas en los procesos de producción, transporte-transmisión y distribución.
2. Como combustible es limpio y poco contaminante. Cuando arde genera de 40 a 45% menos dióxido de carbono que el carbón y de 20 a 30% menos que los derivados del petróleo. Sus emisiones de dióxido de azufre son prácticamente nulas y no produce partículas sólidas ni cenizas.
3. El hidrocarburo puede hallarse en combinación con el petróleo, en cuyo caso la extracción de ambos puede realizarse simultáneamente; ello explica porqué los principales países productores de petróleo también lo son de gas. No obstante, su obtención es menos costosa cuando los yacimientos donde se localiza están libres de otros hidrocarburos, es decir, son no asociados [10].

La predicción es que el gas natural continúe como una importante fuente de suministro para la generación de energía eléctrica, debido especialmente a su uso en la industria, que asume casi la mitad del gasto de gas (44%) en el mundo. Esta elección se debe a que presenta una reducción en emisiones gaseosas (en comparación con el combustible). Casi el 50% del incremento de gas natural en la demanda entre los años 2002 y 2025, se utilizan para la producción de electricidad (Figura 4) [11].

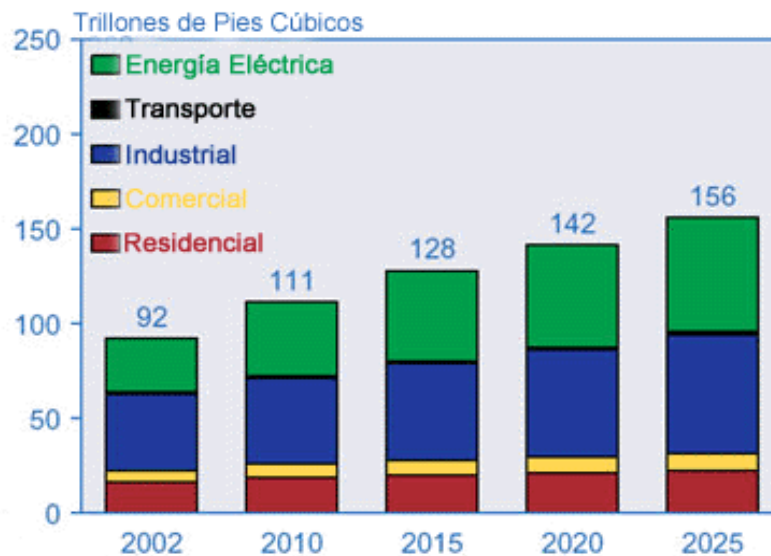


Figura 4. Consumo mundial de gas natural por sector consumidor final, 2002-2025 (Trillones de pies cúbicos) [11].

II.2. Procesos usados para la conversión del metano

La situación actual en el mercado del gas ha dado lugar a un intenso esfuerzo en el desarrollo de nuevas alternativas para la valoración del gas natural. La conversión de hidrocarburos ligeros, como es el caso del metano, a hidrocarburos con un mayor valor agregado, ha resultado de gran interés para muchas industrias a nivel mundial. A partir de su conversión se puede obtener, directa o indirectamente, diversos productos, tales como aldehídos, alcoholes, hidrocarburos mayores de C_1 , Hidrogeno, gas de síntesis, etc [12].

El mayor aprovechamiento del gas natural se realiza a través de la producción del gas de síntesis, mezcla de gran poder reductor que contiene esencialmente hidrogeno y monóxido de carbono (que puede obtenerse mediante varios procesos existentes de conversión de metano). El gas de síntesis se emplea para sintetizar compuestos orgánicos o inorgánicos, producir combustibles líquidos, reducir el mineral hierro, generar atmósferas reductoras necesarias en la fabricación del vidrio y en los procesos siderúrgicos [13].

Una de las aplicaciones más recientes es el proceso de gas líquido (GTL), el cual es un proceso de pasos múltiples en el que se transforma el gas natural, carbón o biomasa a productos líquidos que incluyen naftas, diesel y materia prima para la industria petroquímica. La generación de gas de síntesis es el paso más costoso en un proceso GTL, representado cerca del 50% de la inversión total del proceso, por esta razón se investiga mucho en esta área con objetos de reducir costos [14].

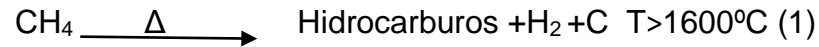
El gas de síntesis es producido en una relación H_2 / CO que puede variar en un amplio rango dependiendo principalmente de los reactivos y de las condiciones de operación del proceso (tipo de catalizador, temperatura, etc.). Asociado al gas de síntesis están otros procesos de importancia tales como la conversión de metanol a gasolina (MTG) y la Síntesis Fischer- Tropsch, para obtener olefinas, parafinas y alcoholes superiores.

Las principales reacciones de conversión de metano para producir materias primas con un valor agregado más elevado son:

- Conversión térmica.
- Conversión directa
- Conversión indirecta.

II.2.1. Conversión térmica.

La reacción principal que rige este proceso es la siguiente:



Este proceso se lleva a cabo sin la adición de un co-reactivo y solo por la acción del calor. Debido a esto como se puede observar en la reacción (1) se obtiene hidrogeno pero con un costo energético muy elevado ($T > 1600^\circ\text{C}$) y además uno de los productos principales junto con el hidrogeno es el carbón que se ve favorecido termodinámicamente ($\Delta G < 0$), lo que conlleva que el proceso sea una vía ineficiente, razón por la cual hoy en día se encuentra en desuso [15].

II.2.2. Conversión directa.

En este tipo de proceso la conversión de los reactivos a productos se consigue en un solo paso de reacción por lo que se evita un costo adicional por la formación de un intermediario. Debido a esto se esperaría obtener mayores ventajas con este proceso que con la conversión indirecta, sin embargo, sus conversiones a productos de mayor valor agregado son bajas.

Las conversiones directas más estudiadas son [16]:

- Conversión directa del metano con oxígeno.
- Conversión directa vía clorometano.
- Conversión directa del metano utilizando N_2O como co-reactante.
- Conversión directa vía acoplamiento alcano-alqueno.
- Conversión a aromáticos sin oxidantes.

II.2.3. Conversión Indirecta.

En este proceso la conversión de metano involucra una primera etapa para la obtención de gas de síntesis y una segunda etapa donde se convierte éste a productos de mayor valor agregado a través de procesos como la síntesis de Fischer- Tropsch y la síntesis hacia metanol(MTG) entre los más importantes.

Han sido muchos los estudios e investigaciones realizadas sobre los procesos de conversión o reformado de metano a gas de síntesis. De estos los más importantes son los siguientes:

- Oxidación parcial del metano catalítica (POM) y no catalítica (NC-POM).
- Reformado autotérmico del metano (ATR).
- Reformado de metano con CO₂ o reformado seco de metano (DRM)
- Reformado de metano con vapor (SRM).

En estos tipos de reformado de metano se han empleado un gran número de sólidos como catalizadores, entre los cuales podemos mencionar:

- Catalizadores sintetizados a partir de metales del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir), soportados sobre una gran variedad de óxidos tales como α -Al₂O₃, MgO, La₂O₃, SiO₂, TiO₂, CaO, NiO, Eu₂O₃, ZrO₂, etc [17,18].
- Muchos tipos de catalizadores bimetálicos utilizan Ni y metales nobles tales como Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Estos presentan alta actividad en la reacción de reformado de metano [19], mostrando ser menos sensibles a la deposición de coque. Sin embargo, su mayor costo y baja disponibilidad hace que no sean empleados al nivel industrial [20].

A continuación se describirá la reacción de interés para este seminario de investigación.

II.2.3.1 Reformado de metano con CO₂ o reformado seco de metano (DMR)

El proceso de reformado catalítico de gas natural con CO₂ es el proceso con menor costo, además, es de gran importancia y utilidad, ya que este proceso puede ayudar a disminuir los niveles de dióxido de carbono que es el principal causante del efecto invernadero. En este tipo de reformado se utiliza el dióxido de carbono como agente oxidante para la obtención del gas de síntesis, obteniéndose una baja relación H₂/CO, que es aprovechada para producir olefinas y para reacciones de oxo-síntesis. [17]. La reacción es:



Esta reacción presenta como desventajas la necesidad de usar altas temperaturas para obtener buenas conversiones y la desactivación del catalizador por deposición de carbón.

El mecanismo de reacción más aceptado para el reformado de metano con CO₂, comprende tres etapas [18]

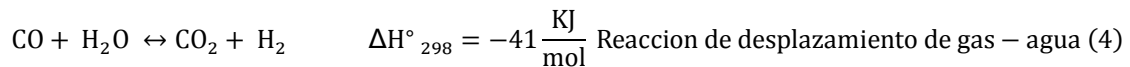
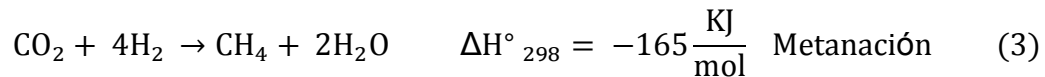
1. Deshidrogenación del metano para dar especies CH_x adsorbidas y (4-X)/2H₂.
2. Adsorción disociativa del CO₂ para generar especies activas de oxígeno adsorbidas y CO.
3. Reacción de especies adsorbidas para dar CO y H₂

El reformado de metano con dióxido de carbono se lleva a cabo a través de la reacción (2). La cinética de esta reacción fue estudiada inicialmente por **Bodrov y Apel'baum [21]**, quienes encontraron que su comportamiento podría representarse bajo la misma expresión cinética obtenida para el reformado de metano con vapor de agua, siempre y cuando se trabaje bajo condiciones similares.

Estudios realizados con catalizadores de Ni soportados han confirmado que el reemplazo de vapor de agua por CO₂ en la reacción de reformado no ejerce una gran influencia sobre el mecanismo, cuando se utiliza el mismo catalizador. Por esta razón, el dióxido de carbono puede reemplazar al vapor de agua en una gran cantidad de reacciones y ser utilizado como oxidante en el proceso de reformado.

II.2.3.2 Reacciones secundarias del reformado de metano con CO₂.

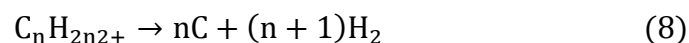
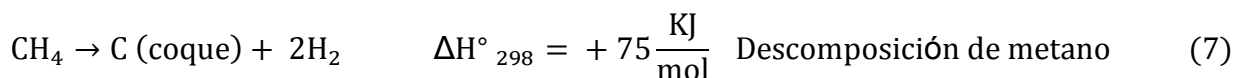
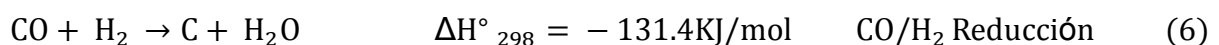
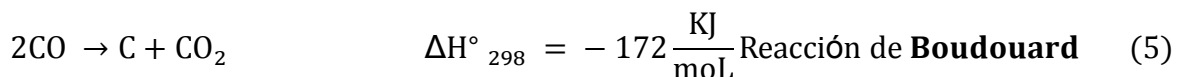
Generalmente el reformado viene acompañado de varias reacciones secundarias, que incluye las siguientes reacciones [20]:



La reacción (4) es una reacción reversible en la que el CO es capaz de reaccionar con vapor de agua para producir dióxido de carbono e hidrogeno. El equilibrio se desplaza hacia la formación de CO₂ o hacia vapor de agua, dependiendo de la temperatura o del catalizador empleado. La mayoría de los autores explican que la formación de CO₂ se ve favorecida a bajas temperaturas, aproximadamente 300°C, mientras que la producción de vapor de agua es más factible a altas temperaturas.

Los productos de reacción para el reformado con dióxido de carbono están controlados predominantemente por leyes termodinámicas. La necesidad de operar estas reacciones a tan elevadas temperaturas introduce grandes problemas [19]. Siendo el mayor de estos, la formación de carbón y coque.

La deposición de carbón en la superficie del catalizador puede deberse a la desproporción del CO en C y CO₂, a la reducción del CO a la descomposición de CH₄ tal y como se muestra en las reacciones (5- 8)



Ciertos estudios han demostrado que la cantidad de carbón depositado depende de la temperatura de operación [22,23]. Se ha observado que a medida que se incrementa la temperatura de reacción, la descomposición directa del metano es la principal ruta de formación de carbón, aun cuando la molécula de metano es muy estable, esta sufre un rompimiento en fase homogénea, lo cual se ve favorecida a altas temperaturas.

En líneas generales estas reacciones pueden ser controladas modificando la concentración de vapor en la alimentación, y específicamente las reacciones (5 y 6) se ven menos favorecida cuando se incrementa la temperatura. Sin embargo, la formación de carbón a través de las reacciones (7 y 8) se incrementa considerablemente a alta temperatura [19].

Algunos autores han reportado que la reducción en la formación de coque se logra mediante la adición de óxidos alcalinos ya que esto incrementa la basicidad del catalizador. Otra manera de disminuir la desactivación por deposición de coque es preparar un catalizador con las propiedades alcalinas adecuadas a través de co-precipitación simultánea con un metal de propiedades básicas [24].

Las definiciones de carbón y coque son algo arbitrarias y por convención están relacionadas con su origen. El carbón es un producto de la desproporción del CO, mientras que el coque es producido por descomposición o condensación de hidrocarburos sobre los metales. Sin embargo, las actuales formas de coque pueden variar desde hidrocarburos de alto peso molecular hasta poli aromáticos condensados, tales como grafito, dependiendo de las condiciones en las cuales fue formado [25].

Aunque el reformado con vapor es una reacción catalizada, las condiciones de operación son tales que una reacción en fase gaseosa homogénea es posible. Así de esta manera el coque es una descripción colectiva de varios tipos de carbón formados que se depositan en el reactor. En investigaciones realizadas se identificaron tres tipodiferentes de carbón los cuales se pueden formar durante el reformado de metano.

- Carbón Whisker o carbón filamentosos formado a temperaturas mayores de 450°C [26].
- Carbón de encapsulamiento formado por polimerización a menos de 500°C
- Carbón pirolítico formado por el craqueo de hidrocarburos alrededor de 600°C

Las principales características de estos tres tipos de carbón se resumen en la (tabla 3).

Tabla 3. Características de las diferentes formas de Carbón o coque [19, 26,27].

	Carbón Whisker.	Carbón de encapsulamiento.	Carbón pirolítico.
Formación	Difusión de C a través del cristal de Ni: nucleación y crecimiento del Whisker con el cristal de níquel en el tope.	Lenta polimerización de radicales C _n H _m en la superficie del níquel hasta encapsulamiento	Craqueo térmico de hidrocarburos: deposición de precursores de C en el catalizador.
Efectos.	El catalizador no se desactiva, pero este carbón causa un bloqueo en el reactor que eleva la presión.	Hay desactivación progresiva del catalizador.	Las partículas de catalizador son encapsuladas, trayendo como consecuencia desactivación e incremento de la presión.
Rango de T(°C)	> 450	< 500	> 600
Parámetros Críticos.	<ul style="list-style-type: none"> • Altas temperaturas. • Baja H₂O/C_nH_m. • Baja actividad. • Alimentaciones aromáticas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Bajas temperaturas. • Baja H₂O/ C_nH_m. • Baja H₂/ C_nH_m • Alimentaciones aromáticas 	<ul style="list-style-type: none"> • Altas temperaturas. • Alto volumen muerto. • Baja H₂O/C_nH_m. • Alta presión. • Acidez del catalizador.

II.3 Catalizador utilizado en el reformado de metano.

II.3.1 Historia y nomenclatura de las arcillas aniónicas.

Las arcillas son los minerales más comunes de la superficie terrestre. Los suelos contienen en general una gran cantidad de material arcilloso que se aprovecha para fabricar cerámicas y porcelanas así como para producir adsorbentes, catalizadores, intercambiadores iónicos, filtros y agentes descolorantes. Desde luego, estas aplicaciones están determinadas por las propiedades específicas que presentan las arcillas

Las arcillas están constituidas por pequeñas partículas laminares, menores a dos micrones, de tamaño coloidal, y por lo tanto, presentan áreas superficiales altas. Dependiendo de su preferencia en el intercambio iónico, las arcillas se clasifican como arcillas catiónicas (generalmente naturales) y arcillas aniónicas.

Las arcillas catiónicas se caracterizan por tener laminas de aluminosilicatos negativamente cargadas, compensando esta carga con aniones en el espacio interlaminar y son muy comunes en la naturaleza; por su parte en las arcillas aniónicas las láminas están constituidas por hidróxidos metálicos y tienen carga positiva que es balanceada mediante inclusión de aniones en el espacio interlaminar [28]. En este estudio se enfocará el interés hacia las arcillas aniónicas y de ellas, la hidrotalcita.

En 1842, en Suecia, se descubrió el primer sólido de este tipo de materiales y se identificó químicamente como un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio, caracterizado por una estructura laminar que se denominó Hidrotalcita. Un poco más tarde, se descubrieron otros minerales de la misma estructura pero que contenían otros cationes diferentes al Mg y Al en la estructura laminar. Este grupo de materiales se conoce con el nombre "tipo hidrotalcitas" o simplemente hidrotalcitas

Estos materiales han sido utilizados ampliamente en catálisis a partir del año 1970, cuando apareció la primera patente que se refiere específicamente a su estructura como precursor óptimo en la preparación de catalizadores para reacciones de hidrogenación [29].

Otro termino ampliamente empleado para denominar a estos compuestos es el de hidróxido de doble lamina (LDH por sus siglas en ingles) el cual se comenzó a usar por Feithnecht en 1942, quien llamó a estos compuestos "Doppelschichtstrukturen" (doublesheetstructures) presuponiendo una estructura con capas de hidróxidos de Mg y Al intercaladas [30], lo cual fue refutado con posteriores análisis de difracción de Rayos X [31,32] que muestra que todos los cationes están localizados en la misma capa con los aniones y moléculas de agua en la región interlaminar del material.

II.3.2. Estructura de las hidrotalcitas.

Las hidrotalcitas, naturales o sintéticas, son compuestos nano estructurados bidimensionales con estructura laminar.

Estas laminas se encuentran constituidas por octaedros de hidróxido de magnesio o brucita con formula $Mg(OH)_2$, en el cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo (figura 5). Al compartir sus bordes, estos octaedros forman láminas bidimensionales, las cuales son apiladas una sobre otra y mantenidas unidas mediante enlaces débiles de hidrógeno [33-35]. Al mismo tiempo, cada grupo OH se encuentra coordinado con tres átomos de magnesio, lo cual confiere a cada lámina una naturaleza neutra.

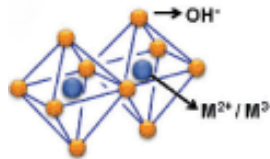
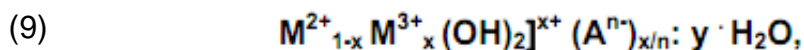


Figura 5. Unidad octaédrica de la estructura tipo brucita. [36]

Al realizar la sustitución de los iones de Mg^{2+} por iones Al^{3+} , la carga del material se vuelve positiva; esta carga se compensa mediante aniones y moléculas de agua que se alojan en el espacio interlaminar. Una representación de este tipo de materiales se puede observar en la (figura 6).

La formula general de las hidrotalcitas es:



Donde M^{2+} y M^{3+} son cationes metálicos divalentes (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) y trivalentes del tipo (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , In^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+}) respectivamente y donde y es el número de moléculas de agua. A^{n-} representa el anión de compensación de valencia n (CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-}), siendo el CO_3^{2-} el más común por su presencia en el ambiente y/o agua durante la síntesis y almacenamiento. Estos aniones alojados en la región interlaminar son los responsables de compensar las cargas positivas en el material.

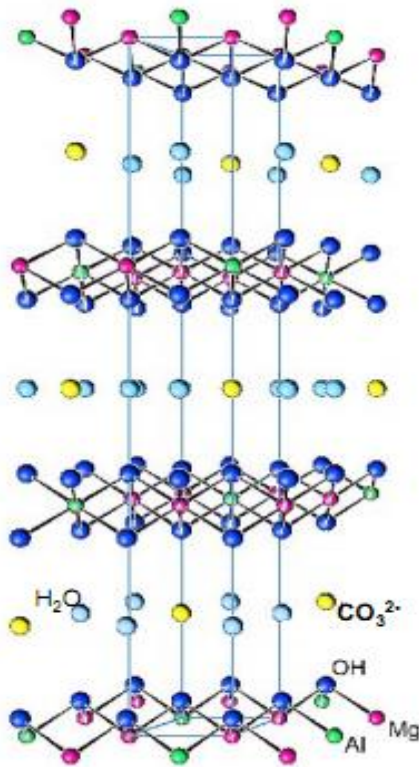


Figura 6. Vista esquemática de una hidrotalcita. [37]

No existe ningún límite en la naturaleza de los aniones que pueden ocupar el espacio interlaminaar [34]. Entre los más usuales podemos citar los siguientes:

- Haluros (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻)
- Oxoaniones (CO₃²⁻, NO₃⁻, OH⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, ClO₄⁻)
- Complejos aniónicos (Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻, Ru(CN)₆⁴⁻)
- Aniones orgánicos (alquil-sulfatos, tereftalatos, carboxilatos).

Estos aniones se pueden introducir en la estructura HDL tanto durante la síntesis del material como mediante intercambio iónico.

Otro hecho a destacar es que estos aniones de compensación, colocados en el espacio interlaminar, presentan una gran movilidad y pocas veces están unidos por atracción electrostática a la estructura. De hecho, y debido a la carga catiónica de las láminas, los hidróxidos dobles laminares presentan, incluso a temperatura ambiente, una capacidad de intercambio elevada muy superior a la de las arcillas catiónicas.

El valor de x en la formula general de las hidrotalcitas representa la fracción de los cationes M^{2+} que son sustituidos por el metal trivalente M^{3+} en las laminas de los hidróxidos y usualmente corresponde a un valor de $0.20 > X > 0.35$. Un valor de x mucho mayor o menor a este intervalo en el material, produciría los correspondientes hidróxidos de Mg o Al, en el caso de la HT MgAl o de los metales correspondientes para otras formulaciones.

El parámetro x se define según la relación:
$$X = \frac{M(III)}{M(II)+M(III)} \quad (10)$$

Los cationes que pueden integrarse en las láminas tipo brucita, tienen que ser de un tamaño próximo al del Mg^{2+} ; no obstante, la estructura HDL se puede formar a partir de diferentes cationes metálicos dentro de una extensa gama de radios iónicos que van desde $0.5 - 0.8 \text{ \AA}$. La estabilidad de la estructura de tipo hidrotalcitas depende del radio iónico de los cationes. En el caso de cationes grandes (Ca^{2+} , La^{3+}) el entorno octaédrico es inestable por lo que la lámina se deforma. También cuando el catión es de tamaño excesivamente pequeño como Be^{2+} (Tabla 4), no se puede establecer una coordinación estable en los sitios octaédricos de la lámina brucita [30, 39]. En estos casos, es difícil que se forme una estructura pura tipo hidrotalcita, y normalmente la fase hidrotalcita viene acompañada de otras fases secundarias.

El apilamiento de las láminas tipo brucita puede tener dos simetrías distintas, romboédrica y hexagonal. Las dos formas sólo se pueden distinguir por difracción de rayos X, pues presentan las mismas propiedades, así como la descomposición térmica a óxidos mixtos.

Tabla 4. Radio iónico de algunos cationes divalentes y trivalentes [38].

M^{2+}	Be	Pt	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
R(Å)	0.30	0.52	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98
M^{3+}	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Ru	Cr	V	Rh	Pt ⁺⁴
R(Å)	0.50	0.62	0.63	0.64	0.64	0.66	0.69	0.69	0.74	0.86	0.70

La simetría romboédrica es la de más fácil obtención, mientras que la fase hexagonal es la más estable a temperaturas elevadas. Según su simetría las láminas pueden representarse como en la (figura 7), donde se puede evidenciar la periodicidad de las láminas según la secuencia BC-CB-BC (dos láminas por celda unidad con simetría hexagonal) y BC-CA-AB-BC (3 láminas por celda unidad con simetría romboédrica) [40].

Para ambas simetrías la celda unitaria se caracteriza por los parámetros a y c. En la simetría romboédrica (3R), $c=3c'$, donde c' es el espesor de una lámina formada por una capa de brucita y una intercapa; mientras que en la simetría hexagonal (2H), $c=2c'$.

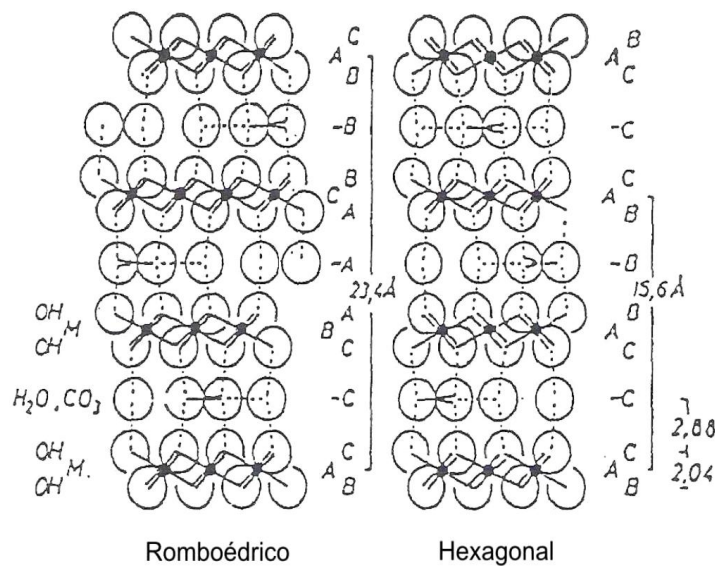


Figura 7. Estructuras de piroaurita y sjorgrenita [40]

II.3.3 Método de Síntesis de los sólidos tipo Hidrotalcitas.

Los compuestos tipo hidrotalcita pueden ser sintetizados por varias técnicas tales como: Precipitación a pH constante (también llamado coprecipitación), precipitación a pH variable, método sol-gel, reacciones deposición/precipitación, síntesis hidrotérmica, intercambio aniónico, reconstrucción de la estructura, métodos electroquímicos, reacciones de hidrólisis.

La descomposición térmica de los compuestos tipo hidrotalcitas proporciona mezclas de óxidos de gran interés industrial, como catalizadores y muchas otras aplicaciones y se lleva a cabo por dos transiciones endotérmicas.

La primera transición se realiza entre 370 a 570 K, la cual corresponde a la pérdida de la intercapa de agua, mientras que la segunda tiene lugar a mayores temperaturas debido a la pérdida de los grupos hidroxilos de la lámina tipo brucita y la pérdida de los aniones, esta transición depende cuantitativa y cualitativamente de muchos factores, tales como la naturaleza y cantidades relativas de los cationes, el tipo de anión, cristalinidad y la atmósfera presente (para valencias variables de cationes, tales como, Co^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , etc.). Por ejemplo, la temperatura de eliminación de aniones puede variar entre 473 K para los bromuros y 1200 K para los sulfatos. Además, el calentamiento de las arcillas aniónicas en aire o nitrógeno, resulta en la formación de la espinela estequiométrica y óxidos libres divalentes. La formación de la espinela depende considerablemente de la naturaleza del catión. Por ejemplo, se forma NiCr_2O_4 a 873 K, mientras que el NiAl_2O_4 se forma a 1173 K con poca influencia de la atmósfera presente. Existe un rango de temperatura entre la de descomposición de la arcilla aniónica y la de formación de la espinela en el cual se forman fases meta estables pobremente cristalizadas.

Dado que en este trabajo se sintetizarán los sólidos tipo hidrotalcitas por los métodos de Coprecipitación y sol-gel, nos enfocaremos en discutir únicamente estas dos metodologías y dentro de la sol-gel solo la que utilizaremos.

II.3.3.1 Método de Coprecipitación.

La coprecipitación es el método más útil para preparar grandes cantidades de compuesto tipo hidrotalcita y se fundamenta en que todos los cationes precipitan simultáneamente en una proporción dependiente de las soluciones de partida. Sin embargo, en algunos casos es posible que no se requieran verdaderas condiciones de coprecipitación, tomando en cuenta que las diferencias en el pH de precipitación de los cationes solos se suavizan al estar en una mezcla; el envejecimiento y/o el tratamiento hidrotérmico pueden modificar las condiciones de precipitación impropias a través de reacciones de disolución/ coprecipitación; en algunos casos puede que no se requieran compuestos tipo hidrotalcita puros o que la presencia de otras especies pueda tener efectos beneficiosos.

Esta metodología de síntesis, es una de las más sencillas y requiere menores temperaturas de calcinación. Sin embargo, en este método resulta difícil de controlar y proporcionar una buena distribución catiónica dentro del producto, originando defectos estructurales por deficiencias catiónicas; además, presenta problemas de homogeneidad.

A continuación se mencionan que parámetros tienen importancia en la precipitación de los compuestos tipo hidrotalcitas:

Tabla 5 parámetros importantes en la preparación de Hidrotalcitas por el método de coprecipitación.

Variables estructurales	Variables de la Preparación
Tamaño del Cation.	pH.
Valor de x.	Método de precipitación.
Estereoquímica del Cation.	Concentración de los Reactivos.
Mezcla de Cationes.	Temperatura y condiciones de envejecimiento.
Naturaleza del Anión.	Lavado y Secado.
	Presencia de Impurezas

II.3.3.2 Método sol-gel.

Es una excelente opción para producir materiales de alta calidad y pureza, debido a la ausencia de pasos como la trituración y la compresión, además las temperaturas usadas para la elaboración de materiales es baja comparadas con otros métodos convencionales. El método sol-gel es flexible para la elaboración de materiales cerámicos en polvos, fibras, monolitos, películas etc.

Este método presenta numerosas ventajas tales como: composición homogénea y elevada pureza del sólido, resistencia a altas temperaturas de los sólidos obtenidos, utilización de una gran variedad de precursores, áreas superficiales superiores a las obtenidas por métodos convencionales y una gran efectividad para sintetizar óxidos metálicos multi componentes con buena estequiometría.

El proceso sol-gel como su nombre lo indica consiste en la evolución de redes de polímeros híbridos (metal-cadena orgánica) a través de la formación de una suspensión coloidal (sol) de tamaño de partículas de aproximadamente 1-1000 nm y la consiguiente gelificación del sol para formar una red en una fase líquida continua (gel). En la síntesis del gel los cationes metálicos están molecularmente mezclados y espacialmente fijados en el gel, reduciendo las distancias de difusión durante la termólisis y disminuyendo así la temperatura para la formación del óxido. Los precursores de esta redes son generalmente metales coordinados a un ligando que poseen dos funciones, el acomplejamiento del metal en un estado estable en la fase líquida y la del monómero de polimerización para formar el gel.

Existen diferentes técnicas sol-gel las cuales van a depender de los productos de partida y las condiciones de síntesis. A continuación explicaré la técnica de interés para este trabajo especial de grado, por su simplicidad y resultados obtenidos.

Método de la Glicina.

La molécula de la glicina dentro de este método cumple dos funciones principales:

a) Actúa como agente acomplejante de los cationes metálicos.

La glicina tiene un grupo ácido carboxílico en un extremo y un grupo amino en el otro extremo, ambos pueden participar en la formación de los complejos metálicos, como se muestra en la figura 8.

b) Otra función de la glicina es que se utiliza como combustible para la reacción de combustión del precursor catalítico. La combustión espontánea del precursor comienza en aproximadamente 180°C. [41]:

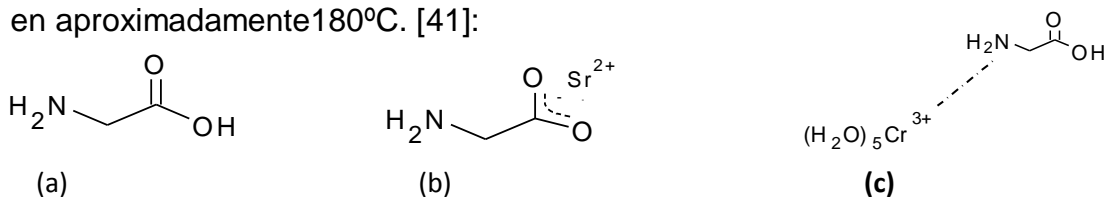


Figura 8. Formación de complejos a partir de la glicina.

II.3.4. Aplicaciones de las Hidrotalcitas.

Los compuestos de tipo hidrotalcita, o sus derivados por descomposición térmica, presentan aplicaciones en diversos ámbitos industriales, y probablemente, en el futuro, en otros campos inexplorados. Aunque quizás la mayor aplicación de las hidrotalcitas se centra en la catálisis (hidrogenación, polimerización y redox), existen otras aplicaciones en el campo médico (aminoácido, estabilización de polímeros), intercambiadores de iones, radioquímica (retención de desechos radiactivos de aguas contaminadas), adsorbente (Eliminación de halógenos, estabilizador de PVC, tratamiento de aguas) [40].

El uso de estos materiales como catalizadores y adsorbentes se debe; en gran medida, a las propiedades que presentan los óxidos que se obtienen por la calcinación de las hidrotalcitas laminares originales.

Entre dichas propiedades que hacen que los HTlc's presenten un gran interés desde el punto de vista puramente químico y desde el punto de vista de la catálisis tenemos:

- Alta área específica.
- Propiedades básicas.
- Formación de mezclas muy homogéneas de óxidos metálicos altamente dispersos por calcinación del material original.
- “Materiales con memoria”, que permite la reconstrucción de la estructura original por hidratación.

II.4 Antecedentes.

A continuación se presenta una revisión bibliográfica de trabajos directamente relacionados con este Trabajo especial de Grado.

II.4.1 Precursores catalítico tipo óxido hidrotalcitas

U. Olsbye y col. [42] En esta investigación estudiaron la estabilidad de los óxidos de Mg-Al formados por la calcinación de sólidos tipo hidrotalcitas y ellos obtuvieron como resultado que los productos obtenidos muestran mayor estabilidad cuando la calcinación de la hidrotalcita se lleva a cabo a temperaturas elevadas (800°C), además determinaron que la estabilidad de los productos (en el reformado con vapor de agua) que se obtienen está influenciada por la relación Mg/Al la cual para un valor igual a 3 es la que mostro mejores resultados.

Pacheco y col. [43]. Estudiaron el comportamiento y la tendencia a la formación de carbón de dos tipos de catalizadores de níquel en la reacción de reformado de metano con vapor. Un primer tipo donde se utilizó como precursores sólidos tipo hidrotalcitas y otro donde el precursor fue una solución solida Ni-MgO. Estos fueron preparados por el método de co-precipitación. En el caso de las hidrotalcitas sintetizaron una serie con contenido variable de níquel, manteniendo constante las relaciones atómicas de la hidrotalcita ($Al/Mg=0.25$); mientras que en el caso de la solución solida de Ni-MgO se preparó un solo catalizador de contenido de níquel comparable al del solido de la serie tipo hidrotalcita con menor contenido metálico.

Los catalizadores de la serie tipo hidrotalcita fueron los más activos en la reacción de reformado, de estos el que presento mayor actividad fue el de mayor contenido de níquel (HT-Ni50), observándose una relación directa entre la actividad y el contenido de níquel, es decir, a mayor contenido de níquel mayor actividad catalítica. El catalizador proveniente de la solución solida Ni-MgO, resultó ser mucho menos activo que el resto de los catalizadores.

A. Bhattacharyya y col. [44], realizaron un estudio en el cual se enfocaron en el reformado de metano con dióxido de carbono para producir gas de síntesis usando Ni y Mg contenidos en arcillas derivadas de compuestos tipo hidrotalcita. En este estudio se prepararon varios catalizadores de este tipo y fueron evaluados y comparados con catalizadores comerciales de Ni/Al₂O₃ ó Ni/MgAl₂O₄. a 815°C y 300 psi de presión, los catalizadores tipo hidrotalcita mostraron desempeño idéntico al de los catalizadores comerciales, sin embargo, bajo condiciones más severas los catalizadores tipo hidrotalcita exhibieron actividad y estabilidad superior.

II.4.2 Sobre el método de preparación de las hidrotalcitas.

Tetsuya Shisido y col.[45] reportaron para la oxidación parcial del metano que los catalizadores de Ni-soportados preparados a partir de hidrotalcitas de Mg-Al como precursor mediante el método de coprecipitación (spc-Ni/MgAl) fue el más efectivo para la producción de gas de síntesis así como también alta selectividad a CO comparado con catalizadores preparados por impregnación del soporte con solución de nitrato de níquel (imp- Ni/ α -Al₂O₃, imp-Ni/MgO, imp-Ni/Mg-Al). El orden de la actividad mostrado para la conversión de CH₄ a alta velocidad espacial podría relacionarse con la selectividad a CO₂ como también a la selectividad de H₂. La alta actividad de los catalizadores preparados por el método de coprecipitación se puede deber a la formación de partículas de níquel estables y con alta dispersión.

Estos autores en otro trabajo reportaron que el orden de dispersión de níquel metálico sobre los catalizadores estudiados, en la reformación de metano con CO_2 es: $\text{imp-Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{imp-Ni}/\text{MgO} < \text{imp-Ni}/\text{Mg-Al} < \text{spc-Ni}/\text{MgAl}$ coincidiendo este orden con la actividad catalítica en la oxidación parcial de CH_4 , indicando que finalmente la dispersión de níquel metálico es efectiva para la reformado de metano.

C. Calderón y col [46], Prepararon soportes de óxidos mixtos Al-Mg con diferente composición empleando los métodos de coprecipitación y sol-gel. La caracterización de estos materiales la llevaron a cabo por Absorción Atómica, análisis térmico DTA/TGA, Difracción de Rayos X y Fisisorción de N_2 . Con los soportes calcinados a 600°C prepararon catalizadores de paladio mediante impregnación. La evaluación de los catalizadores la efectuaron en la deshidrogenación de propano. Por el método de sol-gel obtuvieron sólidos con una mayor superficie específica y una mayor homogeneidad en la distribución porosa comparados con los de coprecipitación. Además, determinaron que la mayor conversión en este tipo de reacciones se obtiene cuando el paladio se soporta en estructuras estables (espinelas) y se tiene una baja interacción con el soporte. Por ello, los catalizadores soportados en los óxidos mixtos coprecipitados fueron más activos que en los de sol-gel, y observaron que la mayor desactivación de los catalizadores fue empleando catalizadores sintetizados mediante el método sol-gel.

E.Ramos [47] usó una forma alternativa de síntesis de hidrotalcitas por el método sol-gel, presentando una relación Mg/Al comprendida entre 2.44 y 3.35 independientemente del precursor de aluminio utilizado. Aunque variaron el precursor orgánico y el contenido de aluminio, en todos los casos, obtuvieron hidrotalcita. Sin embargo, el tamaño de la partícula y la cristalinidad varió en el orden siguiente: HT-AcAc (Mg/Al =6.6) > HT-TB > HT-AcAc (Mg/Al=6). La estabilidad térmica de estos materiales fue la misma para la hidrotalcita obtenida a partir de trisecbutóxido de aluminio y para la obtenida a partir de acetilacetato de aluminio.

V. Dávila y col [48] sintetizaron la hidrotalcita empleando el método de combustión, usando sacarosa como combustible, la hidrotalcita que obtuvieron la calcinaron y luego recrystalizaron en presencia de carbonato. Las modificaciones estructurales resultantes las evaluaron por resonancia magnética y difracción de rayos X observando que tenía similares condiciones a las hidrotalcitas preparadas por coprecipitación.

C. Daza y col. [49] Incorporaron cerio en una mezcla de óxidos Ni-Mg-Al sintetizada por el método de auto combustión y fueron estudiados en el reformado de metano con CO₂. Determinaron la morfología, textura, características estructurales y propiedades básicas de los sólidos sintetizados; obteniendo que el método de auto combustión mejora el área superficial y la basicidad comparado con el método de coprecipitación, también en la catálisis los sólidos sintetizados por el método de auto combustión lograron obtener altas selectividades, actividades y formación de coke reducida obteniendo un relación de H₂/CO entre 0.8 y 1.1 las cuales son convenientes para otras aplicaciones.

II.4.3 Sobre la modificación de hidrotalcitas con Pt, Ru, Rh.

F. Melo y col. [50]. Obtuvieron mezclas de óxidos por descomposición térmica de un sólido tipo hidrotalcita, y éstos fueron estudiados en el reformado de hidrocarburos con vapor de agua para la producción de hidrógeno. Se estudiaron los efectos de la composición de la estructura y reactividad de los materiales sintetizados. El catalizador base contenía Ni, Mg y Al y fueron sustituidos por diferentes elementos. El Ni fue sustituido por otros metales activos para este proceso tales como: Co, Cu, Pd ó Ru.

En la sustitución total del níquel por los otros elementos, la muestra de NiMgAl fue la más activa y también la más resistente a la formación de carbón con la excepción de PdMgAl y RuMgAl, estos sólidos presentaron menor contenido de carbón después de la reacción.

T. Miyata y col. [51] Estudiaron el efecto de la adición de metales nobles Rh, Pd y Pt sobre catalizadores de Ni/Mg(Al)O en el reformado de metano con vapor. Estos investigadores prepararon un compuesto tipo hidrotalcita $Mg_{2,5}(Ni_{0,5})Al$ por el método de co-precipitación y lo calcinaron para formar $Mg_{2,5}(Al, Ni_{0,5})O$. Luego de esto, el sólido se sumergió en soluciones acuosas de Rh^{3+} , Pd^{2+} ó Pt^{2+} lo cual originó una reconstrucción en la superficie de la hidrotalcita debido al efecto memoria característico de este tipo de sólido, resultando luego de la calcinación y reducción, la formación de un catalizador con las partículas de Ni y metal noble soportadas y altamente dispersas. Los autores encontraron que la adición del metal noble más el Ni disminuía considerablemente la temperatura de reducción del Ni^{2+} y aumentaba la cantidad de H_2 retenido en el Ni^0 sobre el catalizador Ni/Mg_{2,5}(Al)O.

Cuando los catalizadores con metales nobles se probaron bajo las condiciones de reacción, se evidenció que la desactivación originada por la oxidación del Ni metálico, era mediante un efecto spillover del H_2 desde el metal noble hacia el Ni. Tan solo un 0,05% en peso de metal noble añadido era suficiente para suprimir la desactivación del Ni durante el proceso en los casos que fueron usados Rh y Pt, lo cual se traduce en una drástica mejoría del comportamiento del catalizador para este tipo de operación.

A.Tsyganok y col. [52] Combinaron la oxidación parcial y el reformado seco de metano (PO-DRM), utilizando catalizadores de Ru, Rh y Pt soportados sobre mezclas de óxidos de Mg-Al, los cuales fueron preparados a partir de precursores tipo hidrotalcitas. Obtuvieron como resultado que el catalizador con rutenio mostró la mejor actividad catalítica de los tres metales que fueron sometidos a prueba. La actividad más baja fue la presentada por el platino, además, se pudo evidenciar que la reducción de los óxidos de metales nobles a la fase metálica ocurre a temperaturas bajas debido a que los catalizadores se aproximan a su máxima actividad al inicio de la reacción.

III. Objetivos

III.1 Objetivo General:

Modificar la hidrotalcita MgNiAl con metales nobles tales como: Rh, Ru, Pt para ser utilizados como catalizadores en el reformado de metano.

III.2 Objetivos específicos:

- A. Comparar los métodos de co-precipitación y sol-gel -Técnica de la Glicina, en la preparación de las hidrotalcitas NiMgAl y determinar el mejor método.
- B. Estudiar el efecto de la sustitución del catión en el reformado de metano con CO₂.
 - 1. NiMgRuAl
 - 2. NiMgRhAl
 - 3. NiMgPtAl
- C. Realizar un barrido en la temperatura de reacción para todos los sólidos anteriormente señalados para determinar la temperatura óptima de reacción, basada en la selectividad y conversión alcanzada para cada uno de ellos.
- D. Caracterizar los catalizadores sintetizados mediante diferentes técnicas fisicoquímicas.
- E. Sintetizar un sólido de referencia del tipo Ni/MgO y Ni/Al₂O₃ preparados por humedad incipiente y utilizar como catalizador en la reacción de reformado de metano, bajo las condiciones óptimas de reacción encontradas para el mejor catalizador de la serie anterior y comparar desempeño.
- F. Utilizar como catalizador un sólido comercial en base a Ni bajo las condiciones óptimas de reacción encontradas para el mejor catalizador de la serie anterior. Comparar el desempeño de ambos bajo estas condiciones.

IV. Parte Experimental.

IV.1. Síntesis de Catalizadores

IV.1.1 Preparación de los sólidos tipo hidrotalcita (MgNiAl) por el método de co-precipitación.

Este catalizador fue preparado empleando precursores tipo hidrotalcitas ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en donde parte del magnesio fue reemplazado por níquel (a un 50%) manteniendo las relaciones atómicas Mg+Ni/Al de la hidrotalcita.

El proceso para la síntesis de los sólidos tipos hidrotalcita, se basó en el método de co-precipitación a pH constante, reportado por Corma y col. [53], utilizado en trabajos anteriores en nuestro grupo [43].

El método consistió en preparar dos soluciones: una solución acuosa A, la cual contenía nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, nitrato de magnesio $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en proporción necesaria para mantener una relación de $(\text{Mg}+\text{Ni})/\text{Al} = 3$ y $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Ni}) = 0,25$. Se preparó otra solución B, la cual contenía NaOH y K_2CO_3 en una relación de $\text{CO}_3/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Ni}) = 0,666$ y $\text{OH}/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Ni}) = 2,25$. Las soluciones A y B se añadieron gota a gota a la misma velocidad (aproximadamente 60 ml/h). El pH final fue de 13. Se dejó madurar el gel resultante en una estufa por 24 horas a 80°C. Luego se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el pH del lavado fue aproximadamente de 7. A continuación el sólido resultante se secó a 120°C por 12 h, obteniéndose un polvo de color verde esmeralda que corresponde al precursor $(\text{Ni}_x\text{Mg}_y\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, y este color es debido a la posición de los átomos en la estructura, en este caso el níquel que forma un octaedro con los grupos hidroxilos, otorgando dicho color verde. Finalmente la mezcla de óxidos $\text{NiO}/\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ se obtuvo por calcinación de este precursor a 450°C por 18 h en flujo de aire.

IV.1.2 Preparación de los sólidos tipo hidrotalcita (MgNiAl) por el método sol-gel.

Técnica de la Glicina

La mezcla de óxidos inicialmente se preparó usando una relación molar de Ni//Mg=2 y (Mg+Ni)/Al=3. La glicina fue el combustible usado con la estequiometría apropiada para obtener un relación $\text{NO}_3^-/\text{NH}_2=1$. La solución resultante se evaporó lentamente hasta obtener un gel in vitro. El gel se calentó alrededor de 250°C, temperatura a la cual la reacción de ignición de la glicina ocurre, lo cual produjo el precursor el cual todavía contenía residuos de carbón. Se calcinó a 700°C por 12 horas en aire para eliminar todos los remanentes de carbón y permitir la formación de la mezcla de óxidos.

Posteriormente, se realizaron dos modificaciones al sólido obtenido a través de la técnica de la glicina, las cuales consistieron, en incorporar a la mezcla de óxidos una solución de Na_2CO_3 -NaOH para formar un precursor y a otra porción de la mezcla de óxidos obtenida por la técnica de la glicina una solución de Na_2CO_3 (se dejaron caer gota a gota, aproximadamente a 60 ml/h respectivamente). A cada sólido obtenido, se dejó madurar el gel resultante en una estufa por 24 horas a 80°C. Luego se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el pH del lavado fue aproximadamente de 7. El sólido resultante se secó a 120°C por 12 h. Finalmente la mezcla de óxidos NiO/MgO+Al₂O₃ se obtuvo por calcinación de este precursor a 700°C por 18 h en flujo de aire.

IV.1.3 Preparación del sólido de referencia por impregnación por humedad incipiente Ni/MgO y Ni/Al₂O₃

Con la finalidad de comparar el comportamiento catalítico de los sólidos mixtos que fueron sintetizados a través de un precursor, se prepararon sólidos de Ni soportado sobre óxido de magnesio y sobre alúmina como referencia. El sólido soportado se preparó a partir del método de humedad incipiente. Para realizar la impregnación sobre el soporte fue necesario determinar el volumen mínimo requerido para obtener el punto de humedad incipiente.

Capítulo IV. Parte Experimental.

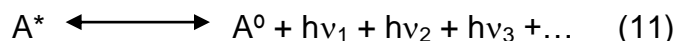
El procedimiento consistió en añadir la solución de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con el volumen necesario para cubrir el soporte de MgO o Al_2O_3 bajo agitación. Luego se evaporó el solvente y se dejó secar por toda una noche a temperatura ambiente, y finalmente se calcinó el sólido a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por un periodo de 5 horas.

IV.2 Caracterización de los catalizadores.

Los sólidos sintetizados fueron caracterizados por diferentes técnicas fisicoquímicas, las cuales se describen a continuación:

IV.2.1 Análisis elemental.

Para el análisis elemental de los precursores sintetizados se utilizó la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica (EEA). Esta se fundamenta en el fenómeno descrito por la ecuación de Plank:



Donde: h : constante de plank ν : Frecuencias de radiación.

La ecuación (11) muestra que un átomo en estado excitado (A^*) se encuentra en equilibrio con átomos en estado fundamental (A^0) emitiendo una serie de radiaciones ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_n, \nu_{n+1} \dots$) características de cada elementos. Dicho de otra manera, un átomo en estado elemental, se puede excitar por absorción de una radiación característica que puede ser empleada para identificar la concentración de los átomos en cuestión.

Están medidas pueden ser realizadas tanto en emisión como en absorción atómica y se realizaron con el fin de determinar la composición química de los precursores sintetizados en este Trabajo Especial de Grado. Los análisis elementales se realizaron en el Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias UCV y en los laboratorios del instituto de Ciencias de la Tierra UCV.

IV.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

La difracción de rayos X, es una técnica que proporciona información detallada y precisa acerca de la naturaleza y posición de los átomos que constituyen la estructura de un material cristalino, además, resulta útil en la determinación de las fases presentes en los catalizadores además del grado de pureza, homogeneidad y su cristalinidad. La identificación de las fases cristalinas en los precursores sintetizados en este Trabajo Especial de Grado fueron realizadas por comparación del patrón de difracción obtenido con los patrones de difracción agrupado en la base de datos del ICDD (Internacional Center For Diffraction Data)

Esta técnica también fue utilizada con el propósito de estimar el tamaño de partícula en los sólidos sintetizados mediante de la ecuación de Scherrer (12) que relaciona el diámetro de la partícula cristalina con la anchura de pico del difractograma de rayos x:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \cdot \frac{180}{\pi} \quad (12)$$

Donde:

d= diámetro medio de las partículas del cristal

k: constante de Scherrer (k=0.89)

λ = longitud de onda utilizada

β = ancho del pico a media altura

Los patrones de difracción se obtuvieron usando un difractómetro de polvo marca Brucker modelo D8 Advance provisto de una fuente de Cobre ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$), a temperatura ambiente; en el rango de ángulos 2θ entre 5° y 80° .

IV.2.3 Área Específica BET.

Cuando un sólido activado se pone en contacto con un gas en un ambiente cerrado, la superficie del sólido atrae a las moléculas del gas. Al cabo de un cierto tiempo, aumentará la concentración del gas cerca de la superficie del sólido, fenómeno conocido como adsorción. La energía superficial intrínseca de cada sólido (adsorbente) hace que éste tenga mayor o menor afinidad por las moléculas del gas (adsorbato).

Cuando la energía de atracción no supera las 20Kcal/mol, se habla de adsorción física. La adsorción física se lleva a cabo dosificando una cantidad conocida de un gas inerte (nitrógeno) a una presión relativa determinada, hacia el lecho donde se encuentra el sólido a ser estudiado. La celda que contiene el sólido se sumerge en un recipiente criogénico (nitrógeno líquido) para que el gas dosificado pueda condensar en la superficie del sólido y la cantidad adsorbida se cuantifica siguiendo la caída en la presión inicial del gas.

Esta técnica como su nombre lo dice se basa en determinar el área específica, es decir, la cantidad de moléculas de un adsorbato que forma la monocapa, mediante la ecuación (13) B.E.T. (Brunauer, Emmer y Teller), la cual se expresa como:

$$\frac{P}{V_{ads.}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C - 1}{V_m \times C} \times \frac{P}{P_0} \quad (13)$$

Donde: P = Presión de equilibrio de adsorción.

P_0 = Presión de saturación de N_2 en condiciones experimentales.

$V_{ads.}$ = Volumen de gas adsorbido a la presión P .

V_m = Volumen de gas necesario para formar la monocapa.

C = Constante de adsorción.

La técnica consiste en determinar la cantidad de nitrógeno necesario para la formación de la mono capa de moléculas de gas sobre la muestra, la cual se realiza a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C).

Capítulo IV. Parte Experimental.

Cuando se representa gráficamente $P/V_{ads}(P_0 - P)$ vs. P/P_0 se obtiene una recta cuya pendiente es $C-1/(V_m \times C)$, y el intercepto es igual a $1/(V_m \times C)$. A partir de estos valores se obtiene V_m y C , los cuales son utilizados para la determinación del área superficial específica a través de la siguiente ecuación (14):

$$S(m^2/g) = \frac{v_m \times A_m \times n \times 10^{20}}{W \times 22400} \quad (14)$$

Donde:

A_m = Superficie cubierta para una molécula adsorbida, $A_m(N_2) = 15.4 \text{ \AA}^2$

n = Numero de Avogadro: 6.022×10^{23} (moléculas/ mol)

W = Masa del catalizador (g)

Las medidas correspondientes al área específica se llevaron a cabo en un equipo marca Mirimetrics Tristar 3000. Este consta de dos unidades, una de pre tratamiento de la muestra y una de análisis. En la primera de ellas se somete a la muestra a un tratamiento térmico a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12h en atmosfera de nitrógeno con el fin de desorber toda el agua que pudiera tener el solido en estudio. En la segunda unidad, se realiza la determinación del área específica, la cual se inicia con una purga del sistema con argón a través de una bomba dosificadora en cada uno de los puertos donde se encuentra la muestra. Una vez finalizada esta purga, se da inicio al análisis del área según lo mencionado anteriormente,

I.V.2.4 Espectroscopia de infrarrojo.

La espectroscopia infrarroja es una técnica ampliamente utilizada para el estudio y caracterización de catalizadores sólidos. La técnica se fundamenta en las vibraciones que modulan el momento dipolar en las moléculas. Un espectro de infrarrojo muestra bandas específicas, vibraciones características de tensión o flexión, para cada grupo de átomos, que se caracterizan por la intensidad y rango de frecuencias a las que se producen.

Capítulo IV. Parte Experimental.

Esta técnica permite obtener los espectros de absorción, emisión, y reflexión de la región de infrarrojo, los cuales son el resultado de un cambio neto en el momento bipolar de una molécula como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación.

Por medio de este análisis se pudo corroborar si los sólidos sintetizados poseen los grupos funcionales característicos de la Hidrotalcita. Para la caracterización de los precursores mediante espectroscopia de infrarrojo se empleó un espectroscopio de infrarrojo marca Termo Nicolet, modelo Nexus FT-IR 470 de doble haz entre los 4000 y 400 cm^{-1} , operando a temperatura ambiente, usando pastillas de KBr con una relación aproximada de peso de muestra/ KBr de 1:3.

IV.2.5 Reducción a Temperatura Programada (RTP).

Esta técnica tiene su fundamento en la medida de los consumos de hidrogeno (o del gas reductor) asociado con la reducción de las especies oxidadas presentes en la muestra, cuando esta es sometida a un régimen de calentamiento en condiciones de temperatura programada. En su variante más convencional, la técnica utiliza una mezcla hidrogeno- gas inerte como agente reductor, lo que hace posible las medidas de los consumos de hidrogeno mediante un detector de conductividad térmica.

El principio de funcionamiento de un equipo de RTP consiste en una mezcla de hidrogeno-gas inerte (argón o nitrógeno) la cual es purificada para eliminar trazas de oxigeno y agua en las trampas respectivas, el flujo es regulado mediante un controlador de flujo y después de pasar por la rama de referencia de un detector de conductividad térmica, pasa a través del porta muestra que se encuentra introducida en el horno, alimentado mediante un programador de temperatura. A la salida del porta muestra, una trampa fría o conteniendo un tamiz molecular retiene el agua producida durante la reducción y a continuación el gas pasa por la rama de medición del detector.

Capítulo IV. Parte Experimental.

Una vez establecido el flujo de gas y el programa de temperatura seleccionado, en el instante en que la temperatura alcanza el valor necesario para que comience la reducción de alguna de las especies presentes en la muestra, se producirá un consumo de hidrogeno que será medido por el detector en forma de una señal eléctrica registrada en un ordenador, conjuntamente con el valor puntual de temperatura, obteniéndose un registro consumo de hidrogeno vs temperatura. Cada máximo obtenido en este registro estará asociado a un proceso de reducción diferente y caracterizado por una temperatura de máxima velocidad de reducción y el área bajo el máximo será proporcional al total de hidrogeno consumido en la reducción de la especie en cuestión.

Con el propósito de determinar la temperatura de reducción de los sólidos empleados se realizó un ensayo de reducción a temperatura programada (RTP), el cual proporcionó información acerca de la reducibilidad de las especies contenidas en los catalizadores, así como los cambios en los estados de oxidación de los metales presentes. Además ofrecen información útil para reconocer la presencia de diferentes fases precursoras y su interacción con el soporte. El análisis de RTP se llevó a cabo en el equipo TermoQuest de CE Instruments, modelo TPD/R/O 1100.

IV.2.6 Análisis Termogravimétrico (ATG).

La Termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra, cuando es sometida a un programa de temperatura a una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa. El grafico que se obtiene al representar la variación de la propiedad del material bajo estudio y la temperatura, se denomina termograma o curva de análisis térmico.

En el análisis termogravimétrico se registra de forma continua y bajo una atmósfera conocida (N_2 , H_2 , O_2 , aire) la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura en forma lineal, desde la temperatura ambiente hasta temperaturas en el orden de 1200 °C.

Capítulo IV. Parte Experimental.

La representación gráfica de la masa en función de la temperatura se denomina termograma y proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras analizadas.

Aplicaciones del análisis termogravimétrico

- Estudios de descomposición y estabilidad térmica.
- Determinación de purezas.
- Determinación de contenido en humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo.

Estos análisis sirvieron de referencia para la determinación de la temperatura óptima de calcinación de los sólidos precursores así como para la determinación de la cantidad de carbón formado en los sólidos después de reacción.

Los análisis se llevaron a cabo en un equipo marca TGA-DTA V1.1B TA Instruments. Modelo 2100. Las condiciones fueron: Tiempo de isoterma= 2h, flujo de aire 100ml/min, Intervalo de temperatura de 50-1000 °C, masa de muestra de 7-10 mg, rampa de calentamiento= 10 °C/min

La estimación de la cantidad de carbón se realizó mediante el análisis termogravimétrico (ATG), de los catalizadores después de reacción. Con el propósito de realizar una comparación entre los sólidos sintetizados, estos fueron normalizados según los cálculos que se muestran a continuación:

$$\text{Masa de Carbón (mg) / Masa de Catalizador (mg)} = (\text{MC}) / (\text{Mf} / 2) \quad (15)$$

MC= Masa del carbón en el catalizador. (Mf – Mi).

Mf= masa de catalizador al final de la descomposición por la oxidación del carbón TGA

Mi= masa de catalizador al inicio de la descomposición por la oxidación del carbón TGA

IV.3 Pruebas Catalíticas.

IV.3.1 Unidad de reacción para el reformado de metano con dióxido de carbono.

Para la realización de las pruebas catalíticas en el proceso de reformado de metano con dióxido de carbono, se empleó un sistema de reacción como el mostrado en la (figura 9). Este sistema de flujo continuo operado a presión atmosférica, está formado por una serie de tuberías y válvulas que permiten la entrada, salida y mezclado de los gases involucrados en el proceso (CH_4 , CO_2 , Ar).

A continuación se realizará una breve descripción del procedimiento que se utilizó en el equipo de reformado de metano con CO_2 :

Se abren las válvulas de las bombonas que contienen los gases de la alimentación (CH_4 , CO_2 y Ar), y se regula la presión de salida y el flujo de cada uno de estos gases con las válvulas adecuadas. Los gases se introducen en un sistema de mezcla conformado por los mezcladores M-1 y M-2. El mezclador M-1 se alimenta con las corrientes de Ar y CO_2 y la corriente de salida de dicho mezclador se mezcla junto con la corriente de CH_4 en el mezclador M-2. La mezcla final pasará a través del reactor de cuarzo en el que se encuentra el catalizador y el cual se encuentra dentro de un horno donde las temperaturas del lecho se controlan y miden mediante una termocupla de Ni-NiCr conectada a un controlador de temperatura.

Tabla 6. Unidades del equipo de Reformado de Metano con dióxido de carbono.

C-1,2,3: Controladores de flujo másico	C-4: Controlador de Temperatura
P: Manómetro	R-1: Reactor
M-1,2: Mezcladores	H-1: Horno
T-1,2: Trampas de Agua	C-G: Cromatógrafo de gases
T-3: Condensador	F: Filtros

Tabla 7. Condiciones del cromatógrafo para reformado con CO₂.

Temperatura del Detector: 200°C
Temperatura del Puerto de Inyección: 150°C
Temperatura de la Columna: 150°C
Flujo del Gas de Arrastre: 57mL/min
Temperatura del Filamento: 200°C
Intensidad del Filamento: 200Ma

IV.3.2.2 Determinación de la Mejor Temperatura de Reacción

Para determinar la mejor temperatura de reacción, se realizó un barrido de temperatura entre 500 y 750°C, realizando inyecciones cada 50 °C determinando las diferentes conversiones para cada inyección y así posteriormente trabajar las reacciones a la temperatura que genere la conversión mas alta y alejada del equilibrio. Los demás parámetros de reacción, tales como: flujo total, relación molar CO₂/CH₄, velocidad espacial y dilución con argón se mantendrán constantes.

IV.3.2.3 Selección de las Condiciones de Reacción Experimentales.

Las condiciones experimentales necesarias para llevar a cabo las pruebas catalíticas se muestran a continuación. Estas condiciones se tomaron de trabajos previos realizados por nuestro equipo de investigación [54,55].

Tabla 8. Condiciones de reacción para reformado con CO₂.

Flujo Total: 40ml/min
Relación Molar: CO ₂ /CH ₄ : 1
Velocidad Espacial: 24000ml/h.g
Dilución con Argón: 80%
Masa da catalizador: 100 mg
Tiempo de reacción: 24 h

IV.3.2.4 Pre-tratamiento de reducción (activación de catalizadores).

Previo a la realización de cada prueba catalítica, los catalizadores se sometieron a un proceso de activación in situ. Las condiciones específicas del proceso de reducción empleado se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Condiciones para el pre tratamiento de los sólidos.

Temperatura: 700 °C
Tiempo: 5 h
Flujo de Hidrogeno: 25ml/min

Una vez realizado el proceso de reducción in situ, se hizo pasar una corriente de argón para desalojar cualquier remanente de H₂ que pudiera estar presente en el sistema luego del pre-tratamiento de reducción.

IV.3.2.5 Arranque y parada del sistema.

Para llevar a cabo las pruebas catalíticas de los sólidos sintetizados, se ajustó las corrientes de alimentación (Ar, CO₂, CH₄). Se abrió la válvula con la mezcla de gases hacia el reactor, se esperó un tiempo para lograr una composición constante en la mezcla de los gases de la alimentación y se dio inicio a la toma de muestras, una vez alcanzada la temperatura de reacción. Esto se realizó en cada una de las pruebas catalíticas.

Después de la última inyección en el cromatógrafo culminada la prueba catalítica, se detuvo el sistema de calentamiento y a bajas temperaturas se suspendió el paso de CH₄ y CO₂, y se purgó el sistema con argón, esto con el fin de eliminar los restos de reactivos y productos. Una vez purgado el sistema se procedió a alimentar vía by-pass los gases de alimentación para verificar una vez más las relaciones molares de alimentación utilizadas. Finalmente se recolectó el catalizador para su posterior análisis.

V. Resultados y Discusión.

V.1 Síntesis de sólidos.

Por medio del método sol-gel de auto combustión con glicina (G) se sintetizaron los siguientes sólidos:

- Óxidos tipo hidrotalcita. HT- 50(G)
- Óxido tipo hidrotalcita HT- 50(G) agregando carbonato de sodio para formar el catalizador HT-50(G)-Na₂CO₃
- Óxido tipo hidrotalcita HT- 50(G) agregando carbonato de sodio e hidróxido de sodio para formar el catalizador HT-50(G)-Na₂CO₃-NaOH

Por medio del método de coprecipitación (cp) se sintetizaron las siguientes hidrotalcitas:

- MgNiAl (HT-50 (cp)).
- MgNiAlRu (HT-50 (cp) con Ru)
- MgNiAlRh (HT-50 (cp) con Rh)
- MgNiAlPt (HT-50(cp) con Pt)

Con fines comparativos, se prepararon dos sólidos vía impregnación por humedad incipiente en los que se utilizó óxido de magnesio y óxido de aluminio como soportes, y nitrato de níquel como precursor catalítico. El contenido de níquel (25%) es similar al de la hidrotalcita

- Ni/MgO
- Ni/Al₂O₃

V.2 Caracterización Físicoquímica.

V.2.1 Análisis Elemental.

Las relaciones nominales y experimentales entre los metales para cada precursor sintetizado se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Relaciones atómicas entre los metales para los precursores catalíticos sintetizados.

HT-50 (cp)			HT-50 (cp) con Rh		
Resultados	Nominales	Experimentales	Resultados	Nominales	Experimentales
%Ni	37	34.0	%Ni	36	32.0
Ni/ (Al+Mg+Ni)	0.38	0.37	Ni/ (Al+Mg+Ni+Rh)	0.37	0.35
Mg/ (Al+Mg+Ni)	0.38	0.38	Mg/ (Al+Mg+Ni+Rh)	0.38	0.38
Al/ (Al+Mg+Ni)	0.25	0.25	Al/ (Al+Mg+Ni+Rh)	0.25	0.22
-	-	-	Rh/ (Al+Mg+Ni+Rh)	0.0038	0.0038
HT-50 (cp) con Ru			HT-50 (cp) con Pt		
Resultados	Nominales	Experimentales	Resultados	Nominales	Experimentales
%Ni	36	31.3	%Ni	36	31.0
Ni/ (Al+Mg+Ni+Ru)	0.37	0.35	Ni/ (Al+Mg+Ni+Pt)	0.37	0.35
Mg/ (Al+Mg+Ni+Ru)	0.38	0.38	Mg/ (Al+Mg+Ni+Pt)	0.38	0.38
Al/ (Al+Mg+Ni+Ru)	0.25	0.22	Al/ (Al+Mg+Ni+Pt)	0.25	0.23
Ru/ (Al+Mg+Ni+Ru)	0.0038	0.0037	Rh/ (Al+Mg+Ni+Pt)	0.0038	0.0038

Se puede observar que existe una buena concordancia entre los valores experimentales obtenidos tanto en el contenido de Ni como en la relaciones metálicas, con los valores nominales esperados. La discrepancia en los valores del porcentaje de níquel se puede atribuir a errores sistemáticos y/o aleatorios al momento de realizar la síntesis de los precursores catalíticos o al realizar los análisis elementales para cada metal.

V.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Mediante la técnica de Difracción de Rayos X se identificaron las fases presentes en las muestras, los parámetros de red de las hidrotalcitas y el tamaño promedio de los cristales.

V.2.2.1 Difractogramas correspondientes a la primera serie.

Para elucidar cada uno de los difractogramas, se utilizaron las líneas de difracción en ángulos 2θ de los patrones característicos obtenidos de la base de datos del International Centre for Diffraction Data JCPDS-ICDD PDF-2 Data Base.

Los difractogramas de los materiales tipo hidrotalcita presentan características comunes como son la presencia de picos de difracción intensas y agudas para valores bajos de ángulos 2θ , mientras que los picos de difracción que aparecen a ángulos mayores son menos intensas y generalmente asimétricas [40].

- Método de co-precipitación HT- 50 (cp)

La Figura 10 muestra el difractograma del precursor óxido tipo hidrotalcita NiMgAl preparado por el método de co-precipitación HT- 50 (cp). En la tabla 11 se presentan los ángulos 2θ para éste sólido y la ficha del patrón utilizado. En este difractograma se observan 9 picos de difracción importantes, 5 picos agudos y simétricos en ángulos 2θ 11,5°; 23,0°; 34,8°; 60,8° y 62,1°; y 4 picos anchos y asimétricos.

Los picos de difracción con intensidades más bajas, a ángulos 2θ 38,7°, 46,2°, 65,9° y 74,9° corresponden a una difracción desordenada producto de la difracción de planos que involucran a las especies de la intercapa de agua y carbonatos [56].

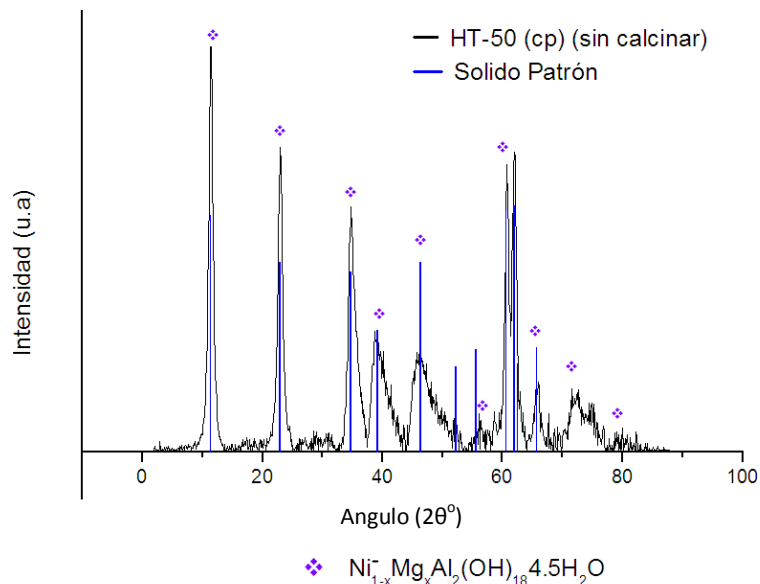


Figura 10. Difractograma del sólido tipo hidrotalcita HT- 50 (cp) sin calcinar.

JCPDS-utilizado PDF-350965

Este patrón de difracción es característico de una fase cristalina de compuestos tipo hidrotalcita de acuerdo a la comparación que se llevó a cabo con datos de la ficha JCPDS-ICDD PDF-350965. Se observa que este método origina hidrotalcitas de alta pureza

Tabla 11. Ángulos 2θ característicos del precursor tipo hidrotalcita HT-50(cp) sintetizado y del patrón.

Compuesto	Ángulos 2θ más intensos								
	HT- 50 (cp) sintetizado	11.5°	23.0°	34.8°	38.7°	46.3°	60.8°	62.1°	65.9°
Patrón.									
Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ 4H ₂ O JCPDS-ICDD PDF-350965	11.3°	22.8°	34.7°	39.1°	46.3°	60.6°	62.5°	65.7°	75.0°

Capítulo V. Resultados y Discusión.

La Figura 11, muestra el patrón de difracción del precursor tipo hidrotalcita HT-50(cp) una vez calcinado. En la tabla 12 se muestran los datos pertinentes a su difractograma y los datos JCPDS-ICDD PDF de los patrones a comparar, los óxidos MgNiO_2 , óxido de níquel y óxido de magnesio.

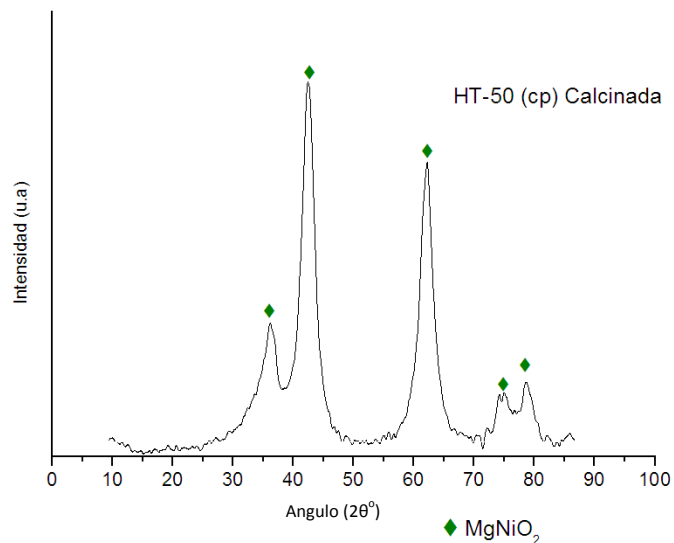


Figura 11. Difractograma del sólido tipo hidrotalcita HT- 50 (cp) calcinado a 450 °C. JCPDS-utilizados PDF-240712, PDF-021216, PDF-011235

En el difractograma de la figura 11 se aprecia el cambio de estructura del precursor tipo hidrotalcita HT-50(cp) una vez calcinado, el cual forma la estructura MgNiO_2 de níquel y magnesio. Sin embargo, como se puede observar en la tabla 12, los óxidos de Ni y Mg, tienen señales en ángulos de difracción muy cercanos a los de la estructura MgNiO_2 por lo que no se descarta la existencia de estos dos óxidos.

Holgado y col. [56], reportaron para estos sólidos que el ancho observado en las bandas de difracción correspondientes a la mezcla de óxidos se debe a la baja cristalinidad inmediatamente después de la destrucción laminar del precursor y a la presencia de iones Al^{3+} que podrían estar disueltos en la estructura. Esto coincide también con lo reportado por Olsbye y col.[42], quienes explican que el ancho de las bandas se debe a la disminución del tamaño del cristal de MgO en presencia de iones Al^{3+} disueltos que inhiben el crecimiento de dicha estructura.

Tabla 12. Ángulos 2θ característicos del precursor tipo hidrotalcita HT-50 (cp) calcinado y de los patrones.

Compuesto	Ángulos 2θ más intensos				
	HT- 50 (cp) calcinado	36.2°	42.3°	62.2°	74.9°
Patrones					
MgNiO ₂ JCPDS-ICDD PDF-240712	37.1°	43.1°	62.6°	75.1°	79.0°
NiO JCPDS-ICDD PDF-021216	37.3°	43.3°	62.7°	75.4°	79.9°
MgO JCPDS-ICDD PDF-011235	37.1°	43.0°	62.3°	74.7°	79.1°

- **Método de sol gel técnica de la glicina.**

Con este método se pudo observar una mayor dificultad en la síntesis de la hidrotalcita pura. Según *García y Lima*, las propiedades texturales de los materiales que se sintetizan por este método son muy diferentes de las de los materiales sintetizados por co-precipitación [37].

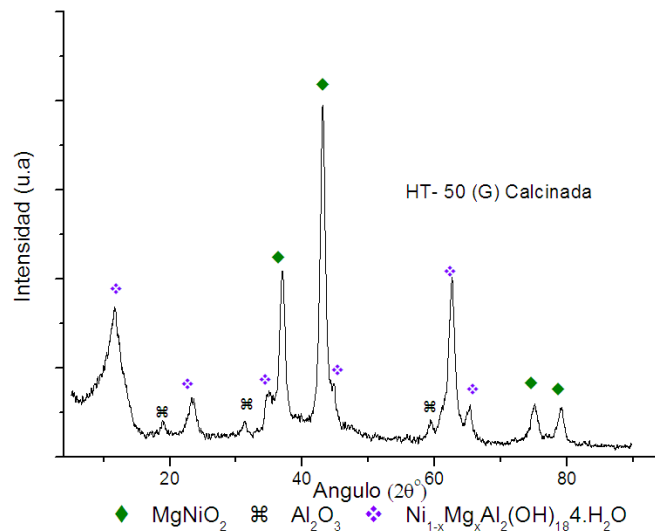


Figura 12. Difractograma de los óxidos tipo hidrotalcita HT-50 (G) sintetizados por la técnica de la glicina, calcinada a 700 °C.

JCPDS-utilizados PDF-350965, PDF-021216, PDF-011235, PDF-240712, PDF-861410

Capítulo V. Resultados y Discusión.

La Figura 12, muestra el difractograma del óxido tipo hidrotalcita HT-50 (G) una vez calcinado y eliminada la glicina residual. En la tabla 13 se presentan sus ángulos de difracción.

En este sólido, se evidencia una mezcla de fases tipo hidrotalcita con óxidos de níquel y magnesio y en pequeña cantidad de alúmina. Dado que es necesario calentar el sólido para eliminar los restos de la glicina, se obtiene $MgNiO_2$ como fase predominante la cual, podría estar acompañada de una mezcla de MgO y NiO . En el caso de la hidrotalcita sus señales de difracción están mucho menos definidas.

Tabla 13. Ángulos 2θ característicos de los óxidos tipo hidrotalcita HT-50 (G) calcinado y de los patrones.

Compuesto	Fases presentes	Ángulos 2θ más intensos							
HT-50(G) calcinado	$Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}4H_2O$	11.5°	23,3°	34.5°	46.1°	62.6°	65.0°		
	Al_2O_3	18.8°	31.4°	59.3°					
	$MgNiO_2$	37.0°	43.2°	62.5°	75.2°	79.1°			
Patrones									
$Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}4H_2O$ JCPDS-ICDD PDF-350965		11.3°	22.8°	34.7°	39.1°	46.3°	52.1°	62.5°	65.7°
NiO JCPDS-ICDD PDF-021216		37.3°	43.3°	62.7°	75.4°	79.9°			
MgO JCPDS-ICDD PDF-011235		37.1°	43.0°	62.3°	74.7°	79.1°			
$MgNiO_2$ JCPDS-ICDD PDF-240712		37.1°	43.1°	62.6°	75.1°	79.0°			
Al_2O_3 JCPDS-ICDD PDF-861410		19.5° _p	31.6° _p	59.9° _p	68.7°	19.5°			

P: picos principales

La Figura 13 muestra los difractogramas para la serie de hidrotalcitas preparadas por el método sol gel técnica de la glicina HT-50(G)- Na_2CO_3 y HT-50(G)- Na_2CO_3 - $NaOH$, antes de ser sometidos al proceso de calcinación.

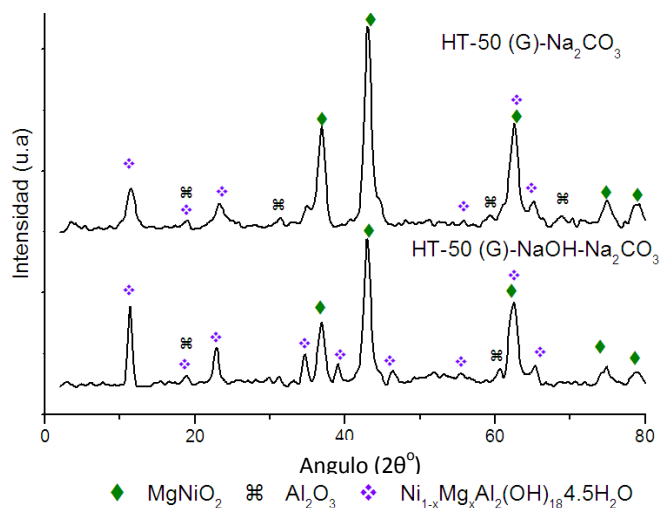


Figura 13. Difractogramas de los sólidos tipo hidrotalcita HT-50(G)-Na₂CO₃ y HT-50(G)-NaOH-Na₂CO₃ sin calcinar.

JCPDS-utilizados PDF-350965, PDF-021216, PDF-030998, PDF-240712, PDF-861410

En la tabla 14 se presentan los ángulos de difracción obtenidos para el sólido tipo hidrotalcita HT-50(G) al cual se le agregó carbonato de sodio para formar el catalizador HT-50(G)-Na₂CO₃ y los ángulos característicos de los sólidos patrones.

En esta tabla se puede apreciar que este sólido presenta tres fases diferentes, la fase tipo hidrotalcita, una fase de alúmina en muy poca cantidad y la fase MgNiO₂. Esta mezcla de fases se puede deber al método de preparación en sí ya que para obtener esta hidrotalcita se partió del óxido tipo hidrotalcita obtenido por el método de la glicina, y posiblemente quedaron restos del óxido que no interactuaron con el carbonato de sodio.

Vemos entonces que el MgNiO₂ es la fase predominante en este sólido, aún cuando no podemos descartar la presencia de los óxidos de Ni y Mg ya que como vimos anteriormente todos ellos tienen sus ángulos de difracción muy cercanos como se aprecia en la tabla 14.

Tabla 14. Ángulos 2θ característicos del precursor tipo hidrotalcita HT-50(G)-Na₂CO₃ sintetizado y de los patrones.

Compuesto	Fases presentes	Ángulos 2θ más intensos				
HT-50(G)-Na ₂ CO ₃ sintetizado	Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ 4H ₂ O	11.4°	23,2°	59.3°	62.6°	65.1°
	Al ₂ O ₃	18.9°	31.3°	59.3°	68.8°	
	MgNiO ₂	36.9°	43.0°	62.6°	74.9°	79.1°
Patrones						
Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ 4H ₂ O JCPDS-ICDD PDF-350965	11.3°	22.8°	60.5°	61.9°	65.7°	
NiO JCPDS-ICDD PDF-021216	37.3°	43.3°	62.7°	75.4°	79.9°	
MgO JCPDS-ICDD PDF-030998	37.1°	43.0°	62.7°	74.8°	79.1°	
MgNiO ₂ JCPDS-ICDD PDF-240712	37.1°	43.1°	62.6°	75.1°	79.0°	
Al ₂ O ₃ JCPDS-ICDD PDF- 861410	19.5° _p	31.6° _p	59.9° _p	68.7°		

P: picos principales

Por ultimo en la tabla 15 se presentan los ángulos de difracción de la hidrotalcita HT-50(G)-NaOH-Na₂CO₃ y los ángulos característicos de los patrones. Donde se puede observar que existen realmente dos fases debido a que Al₂O₃ se encuentra en tan baja cantidad que solo se pudo identificar dos punto. Las fases que se encuentran presentes son la hidrotalcita y la fase cubica de MgNiO₂ en donde sus valores estan ligeramente desplazados a ángulos 2θ menores. De nuevo, la presencia de los óxidos de Ni y Mg no puede ser descartada.

Tabla 15. Ángulos 2θ característicos del precursor tipo hidrotalcita HT-50(G)-Na₂CO₃-NaOH sintetizado y de los patrones.

Compuesto	Fases presentes	Ángulos 2θ más intensos							
HT-50(G)-Na ₂ CO ₃ - NaOH sintetizado	Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ 4H ₂ O	11.3°	22.9°	34.6°	39.2°	46.4°	59°	62.5°	65.3°
	Al ₂ O ₃	18.8°	59.3°						
	MgNiO ₂	36.9°	42.9°	62.5°	74.8°	78.5°			
Patrones.									
Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ 4H ₂ O JCPDS-ICDD PDF- 350965		11.3°	22.8°	34.7°	39.1°	46.3°	60.5°	62.5°	65.7°
NiO JCPDS-ICDD PDF- 021216		37.3°	43.3°	62.7°		75.4°		79.9°	
MgO JCPDS-ICDD PDF- 030998		37.1°	43.0°	62.7°		74.8°		79.1°	
MgNiO ₂ JCPDS-ICDD PDF- 240712		37.1°	43.1°	62.6°		75.1°		79.0°	
Al ₂ O ₃ JCPDS-ICDD PDF- 861410		19.5° _p	31.6° _p	59.9° _p		68.7°			

P: picos principales

Podemos observar que al incorporar hidróxido de sodio junto con carbonato de sodio la estructura tipo hidrotalcita se define mejor, obteniéndose una mayor cantidad de líneas de difracción más intensas como comparado a la hidrotalcita sintetizada solamente con carbonato de sodio.

La Figura 14, muestra los difractogramas de los precursores sintetizados por el método sol gel técnica de la glicina HT-50(G)-Na₂CO₃ y HT-50(G)-NaOH- Na₂CO₃, una vez calcinados. En la tabla 16 se pueden observar sus ángulos de difracción 2θ.

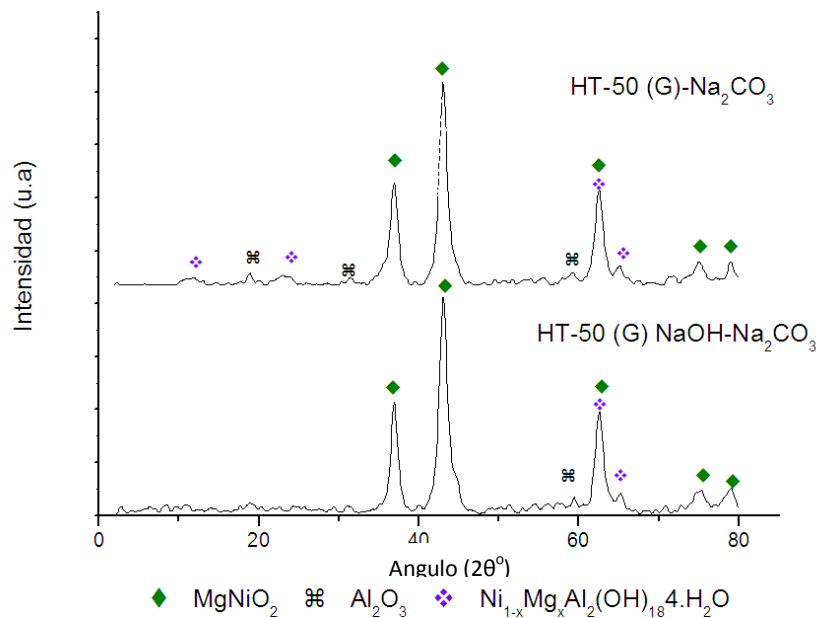


Figura 14. Difractogramas de los sólidos tipo hidrotalcita HT- 50 (G)- Na_2CO_3 y HT-50(G)- $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ calcinados a 700 °C.

JCPDS-utilizados PDF-350965, PDF-021216, PDF-011235, PDF-240712, PDF-861410

En el caso de sólido calcinado a partir de HT-50(G)- Na_2CO_3 , se obtienen los ángulos de difracción mostradas en la tabla 16. Se puede observar un ligero cambio en el patrón de difracción obtenido en comparación al difractograma de este sólido sin calcinar. Podemos observar 3 picos de difracción de mayor intensidad correspondientes a la fase principal formada por MgNiO_2 , también observamos pequeñas señales que se atribuyen a algo de la estructura tipo hidrotalcita que no fue destruida durante el proceso de calcinación y señales correspondientes al Al_2O_3 que estaba inicialmente presente en la estructura sin calcinar.

De nuevo no podemos descartar la presencia de los óxidos de Ni y Mg por separados ya que como vimos anteriormente ellos tienen sus ángulos de difracción muy cercanos al MgNiO_2

Tabla 16. Ángulos 2θ característicos del precursor tipo hidrotalcita HT- 50 (G) con Na₂CO₃ calcinado y de los patrones.

Compuesto	Fases presentes	Ángulos 2θ más intensos							
		HT-50(G)-Na ₂ CO ₃ calcinado	Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ 4H ₂ O	11.4°		23.0°		52.1°	
Al ₂ O ₃	18.9°		31.4°		59.9°				
MgNiO ₂	36.9°		43.0°	62.5°	75.0°	79.0°			
Patrones									
Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ 4H ₂ O JCPDS-ICDD PDF-350965	11.3°	22.8°	34.7°	39.1°	46.3°	52.1°	62.5°	65.7°	
NiO JCPDS-ICDD PDF-021216	37.3°	43.3°	62.7°	75.4°	79.9°				
MgO JCPDS-ICDD PDF-011235	37.1°	43.0°	62.3°	74.7°	79.1°				
MgNiO ₂ JCPDS-ICDD PDF -240712	37.1°	43.1°	62.6°	75.1°	79.0°	-	-		
Al ₂ O ₃ JCPDS-ICDD PDF- 861410	19.5° _p	31.6° _p	59.9° _p	68.7°					

P: picos principales

La tabla 17 presenta también los ángulos de difracción obtenidos para el sólido calcinado HT-50(G)-NaOH-Na₂CO₃ y los valores característicos de los patrones. Se observa una diferencia en el patrón de difracción como comparado al difractograma del sólido fresco, indicativa de una variación en la estructura del precursor.

Existen 5 picos de difracción características del óxido MgNiO₂ el cual podría estar acompañado por los óxidos de NiO y MgO. En este difractograma se puede observar también como fases secundarias la hidrotalcita y la alúmina, pero con picos de menor intensidad, debido a que se encuentran en poca cantidad.

Tabla 17. Ángulos 2θ característicos del precursor tipo hidrotalcita HT-50(G)-NaOH-Na₂CO₃ calcinado y de los patrones.

Compuesto	Fases presentes	Ángulos 2θ más intensos						
		HT-50(G)-NaOH- Na ₂ CO ₃ calcinado	Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ 4H ₂ O	52.1°			65.6°	
Al ₂ O ₃	59.9°							
MgNiO ₂	36.9°		43.0°	62.6°	75.3°	79.0°		
Patrones.								
Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ 4H ₂ O JCPDS-ICDD PDF-50965	11.3°	22.8°	34.7°	39.1°	46.3°	52.1°	62.5°	65.7°
NiO JCPDS-ICDD PDF-021216	37.3°	43.3°	62.7	75.4°	79.9°			
MgO JCPDS-ICDD PDF-011235	37.1°	43.0°	62.3	74.7°	79.1°			
MgNiO ₂ JCPDS-ICDD PDF -240712	37.1°	43.1°	62.6	75.1°	79.0°			
Al ₂ O ₃ JCPDS-ICDD PDF- 861410	19.5° _p	31.6° _p	59.9° _p	68.7°				

Como conclusión y tomando en cuenta los resultados obtenidos por la técnica de DRX realizada a estos sólidos, podemos concluir que el método de co-precipitación permite obtener un sólido tipo hidrotalcita más puro en comparación al método sol gel, técnica de la glicina.

V.2.2.2 Parámetros de Celda.

En la tabla 18 se presentan los valores de los parámetros de celda **a** y **c** calculados para cada uno de los sólidos tipo hidrotalcita sintetizados y cuyos difractogramas se mostraron anteriormente.

El parámetro de celda "a" se define como la distancia entre cationes en una misma lamina y su valor es función de la naturaleza del catión, por lo tanto depende del radio iónico y de la relación M^{2+}/M^{3+} , donde M se refiere a los cationes que forman las laminas de la hidrotalcita.

Capítulo V. Resultados y Discusión.

El parametro de celda “c” define la distancia del espacio interlaminar y depende de la secuencia de apilamiento de las laminas; c es función del tamaño del anión y para algunos casos del grado de hidratación. Los parametros de la celda unidad se definen en una hidrotalcita en función de los planos (003) y (110).

$$\begin{aligned} c' &= 3 \cdot d_{003} \\ a &= 2d_{110} \end{aligned} \quad (16)$$

El primero de estos planos (003) define la distancia del espaciado interlaminar y el plano (110) define o determina la distancia entre cationes dentro de una lamina [57]. Las distancias interlaminares d se calcularon a partir del pico asociado al plano correspondiente. La ecuación que describe este sistema cristalino es:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad h, k \text{ y } l \text{ son los índices de Miller (17)}$$

A partir de los valores encontrados para los espaciados de los planos (003) y (110) se calcularon los parametros cristalográficos de la hidrotalcita. Considerando un valor de ancho de capa de brucita de $b=4.77\text{Å}$ (patron ASTM 7-239, McKenzie, 1993) y el espaciado del plano (003) encontrado, se calculó la distancia interlaminar entre capas “e” la cual viene dada como [57]:

$$e = d_{003} \cdot b \quad (18)$$

El apilamiento de las láminas tipo brucita puede tener dos simetrías distintas, romboédrica y hexagonal. Las dos formas sólo se pueden distinguir por difracción de rayos X, pues presentan las mismas propiedades, así como la descomposición térmica a óxidos mixtos. La simetría romboédrica es la de más fácil obtención, mientras que la fase hexagonal es la más estable a temperaturas elevadas.

Capítulo V. Resultados y Discusión.

Según su simetría, las láminas tipo brucita pueden ser romboédricas o hexagonales, ver figura 7 donde se puede evidenciar la periodicidad de las láminas según la secuencia BC-CB-BC (dos láminas por celda unidad con simetría hexagonal) y BC-CA-AB-BC (3 láminas por celda unidad con simetría romboédrica) [44].

Tabla 18. Parámetros de celda y valores de las diferentes distancias de los óxidos tipo hidrotalcita sintetizados.

Sólidos	Parametro de celda (Å)		Distancia interlaminar entre capas (Å)	Distancia del espaciado interlaminar (Å)	Distancia entre cationes dentro de una lamina (Å)
	a	c	e	d (003)	d (110)
HT- 50 (cp)	3.05	23.08	2.9	7.7	1.5
HT-50(G)-Na ₂ CO ₃	2.97	23.29	3.0	7.8	1.5
HT-50(G)-NaOH-Na ₂ CO ₃	2.97	23.49	3.1	7.8	1.5
Estructura Romboédrica (Teórica)	3.05	23.40	3.0	7.8	1.5

De los resultados obtenidos para los parámetros de celda, distancia de espaciamiento interlaminar, distancia entre cationes y distancia interlaminar, podemos afirmar que las estructuras tipo hidrotalcita sintetizadas corresponden a una estructura romboédrica como esperado por ser esta estructura la de más fácil obtención.

V.2.2.3 Difractograma de los sólidos reducidos.

En este caso sólo se realizó el análisis de rayos X a los sólidos tipo hidrotalcita sintetizados por el método de co-precipitación y modificados con metales nobles. En la figura 15 se puede observar el difractograma del sólido HT-50(cp) modificado con Ru. Dado que los difractogramas para los catalizadores con Pt y Rh son muy parecidos, los correspondientes a estos sólidos se encuentran en el apéndice A.3.

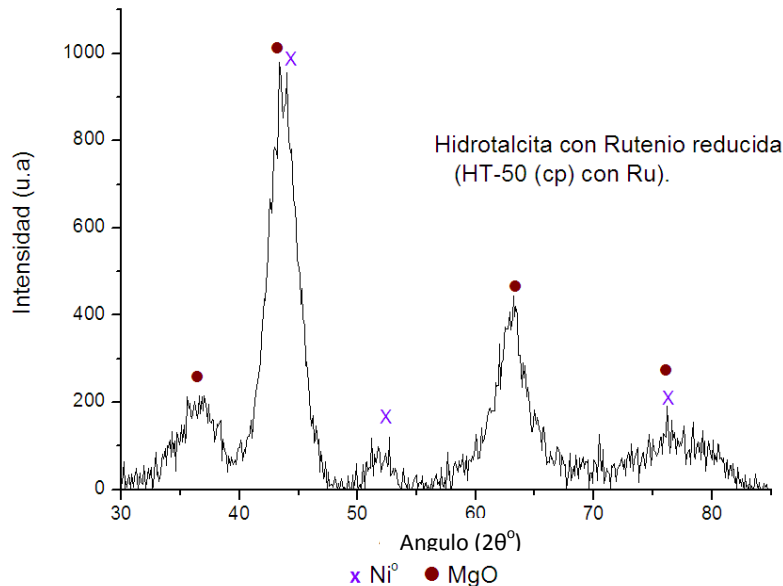


Figura 15. Difractograma del sólido tipo hidrotalcita HT- 50 (cp) con Ru reducido a 700 °C.

JCPDS-utilizados PDF-040850, PDF-751525.

En este difractograma se puede observar que el pre tratamiento de reducción con hidrogeno produjo cambios en la estructura de la hidrotalcita original, encontrándose ahora dos fases principales, una atribuida al MgO con líneas de difracción principales en $2\theta=36,6^\circ$; $43,4^\circ$; $63,2^\circ$ y $76,2^\circ$, estando ligeramente desplazados a valores de 2θ mayores y la otra fase correspondiente al Ni⁰ con líneas de difracción principales en $2\theta=44^\circ$; $51,9^\circ$ y $76,2^\circ$ como se puede observar en la tabla 19.

Esta última fase se forma debido a la reducción de las especies Ni⁺² a Ni⁰ que se encuentran dentro y fuera de la estructura tipo hidrotalcita, quedando depositadas sobre MgO y Al₂O₃.

Tabla 19. Ángulos 2θ característicos del catalizador HT-50 (cp) con Ru reducido y de los patrones.

Compuesto	Fases presentes	Ángulos 2θ más intensos			
		HT-50 (cp) con Ru reducido	Ni ⁰	44°	51,9°
	MgO	36.6°	43.4°	63.2°	76.2°
Patrones					
Ni ⁰ JCPDS-ICDD PDF-040850	44.5°	51.8°	76.4°	-----	
MgO JCPDS-ICDD PDF-751525	37.1°	43.1°	62.7°	75.1°	

Debido al ancho de los picos de difracción del MgO, estos enmascaran los principales picos de la Al₂O₃ dificultando su identificación. Además, debido al carácter higroscópico de la hidrotalcita y al tiempo que transcurre desde el momento que se termina la reducción hasta que se realiza el análisis de DRX, la adsorción de moléculas de agua, hace que la línea base de estos difractogramas sea irregular.

No se detectaron picos de difracción correspondientes a los metales nobles Rh, Ru y Pt, debido principalmente a la poca cantidad de estos metales (1%), unido a los anchos picos de difracción presentados por el MgO y a lo irregular de la línea base.

V.2.2.4 Estimación del diámetro de partícula promedio de los precursores en condición de calcinados y reducidos.

En la tabla 20 se muestra la fase principal encontrada en los patrones de DRX de los diferentes precursores en condición de calcinados y el tamaño de partícula asociada a esta fase, las cuales se determinaron mediante el uso de la ecuación de Scherrer (ecuación 12) utilizando la línea de difracción de mayor intensidad vinculada a la fase MgNiO₂ correspondiente en cada caso.

Capítulo V. Resultados y Discusión.

Se puede observar que el diámetro de las partículas provenientes del catalizador sintetizado por el método de co-precipitación es menor que las obtenidas a través de la técnica de la glicina, lo cual demuestra que el método de síntesis utilizado tiene influencia no solo en las fases presentes sino además en el tamaño de partícula obtenida. Al comparar los precursores HT-50(G)-Na₂CO₃ y HT-50(G)-NaOH-Na₂CO₃ se observa que el tamaño de partícula para ambos es similar.

Como vemos podemos decir que las hidrotalcitas sintetizadas por el método de co-precipitación producen partículas más pequeñas en comparación al método sol gel, técnica de la glicina. Estos resultados se van a confirmar al observar la cantidad de carbón generada por los diferentes catalizadores.

Tabla 20. Estimación del diámetro de partícula de los catalizadores en condición de calcinados.

Precursor Catalítico.	Fases principales (Calcinados)	Dp Calcinados (nm)
HT- 50 (cp)	MgNiO ₂	3
HT- 50 (G)		9
HT- 50 (G)- Na ₂ CO ₃		7
HT- 50(G)- NaOH-Na ₂ CO ₃		7

Dado que el sólido tipo hidrotalcita sintetizado por el método de co-precipitación, fue el mejor, se calculó el diámetro de partícula para los catalizadores en condición de reducidos modificados con metales nobles. En la tabla 21 se muestran las fases principales encontradas en los patrones de DRX de los diferentes catalizadores y los valores del tamaño de partícula para los catalizadores en fase reducida.

Tabla 21. Estimación del diámetro de partícula de los catalizadores en condición de reducidos.

Precursor Catalítico.	Fases principales (Reducidos)	Dp reducidos (nm)
HT- 50(cp)	Ni ^o y MgO	3.0
HT- 50(cp) con Ru		3.0
HT- 50(cp) con Rh		3.2
HT- 50(cp) con Pt		3.0

En la tabla 21 se puede observar que el diámetro de las partículas provenientes de los catalizadores modificados con metales nobles reducidos son de aproximadamente el mismo tamaño que la hidrotalcita original sin modificar, esto se puede deber a la poca cantidad de metal noble que se agrego (1%) a todos ellos.

Es importante destacar que el tamaño de partícula reportado en la tabla 21 corresponde al catalizador como un todo y no a las partículas metálicas de Ni^o. Para estos catalizadores no se pudo determinar este parámetro ya que las líneas de difracción más importantes del Ni^o se solapan con las líneas de difracción del MgO y a pesar de que se realizaron varios intentos moviendo las ventanas del equipo de DRX y realizando el análisis con un paso mucho mas lento en el rango 2θ de interés, no se logro solucionar el solapamiento de las líneas de difracción entre estas dos fases.

V.2.3 Área Específica BET.

Las propiedades texturales de los catalizadores tales como, la superficie específica, son importantes ya que las reacciones catalíticas tienen lugar en la superficie de los mismos. Por lo tanto la superficie específica de un catalizador será uno de los factores determinantes de su actividad.

Los resultados de las áreas superficiales obtenidas para los sólidos tipo hidrotalcita después de ser sometidos al proceso de calcinación se muestran en la tabla 22.

Capítulo V. Resultados y Discusión.

Como se puede observar en la primera serie de la tabla 22, el sólido sintetizado por el método de co-precipitación mostró el área específica más alta, lo cual coincide con el valor reportado por Vaccari y col [40], quienes indican que la hidrotalcita posee áreas superficiales entre 100 y 300 m²/g. Los sólidos que fueron preparados por la técnica de la glicina presentaron áreas comparativamente más pequeñas, el precursor HT-50 (G) presentó el valor más bajo, esto debido a que mediante la técnica de autocombustión se forman directamente los óxidos, o podría deberse a un error experimental el cual no ha podido ser comprobado hasta el presente. El hecho de que las tratadas con Carbonato e hidróxido presenten áreas mayores es debido a que en ellas el efecto memoria provoca la formación de las HT

Tabla 22. Áreas específica de los catalizadores después de calcinados

Serie	Tipo de Catalizador.	Área BET m²/g
1	HT- 50 (cp)	176
	HT- 50 (G)	21
	HT- 50(G)-Na ₂ CO ₃	76
	HT- 50(G)-NaOH-Na ₂ CO ₃	61
2	HT- 50 (cp) con Ru	184
	HT- 50 (cp) con Rh	177
	HT- 50 (cp) con Pt	198
3	MgO	33
	NiO/MgO	27
	Al ₂ O ₃	127
	NiO/Al ₂ O ₃	105

T calcinación (cp): 450 °C (G): 700 °C

En la segunda serie de la tabla 22, se encuentran los catalizadores tipo hidrotalcita modificados con metales nobles y preparados por co-precipitación; el catalizador que presentó mayor área fue el catalizador con platino y la menor área el catalizador modificado con rodio; sin embargo todos estos valores se mantienen en el rango reportado por Vaccari y col [40] mencionado anteriormente.

Capítulo V. Resultados y Discusión.

En la tercera serie de esta misma tabla podemos observar las áreas específicas de los soportes utilizados para sintetizar los sólidos de referencia NiO/MgO y NiO/Al₂O₃. Como podemos observar el área específica de ambos soportes se ve influenciada por la presencia del NiO. Este resultado se podría atribuir a un bloqueo parcial de los poros del soporte por parte del NiO como reportado por algunos investigadores, entre los cuales podemos citar a Yamazaki y col [58].

V.2.4. Espectroscopia de infrarrojo

Con esta técnica se determinó la presencia de los grupos funcionales característicos de la estructura tipo hidrotalcita. En la figura 16 se muestran los espectros de infrarrojo IR obtenidos para el sólido tipo hidrotalcita HT-50(cp). Dado que los espectros de las otras hidrotalcitas sintetizadas fueron similares, estos se encuentran reportados en el apéndice A.4.

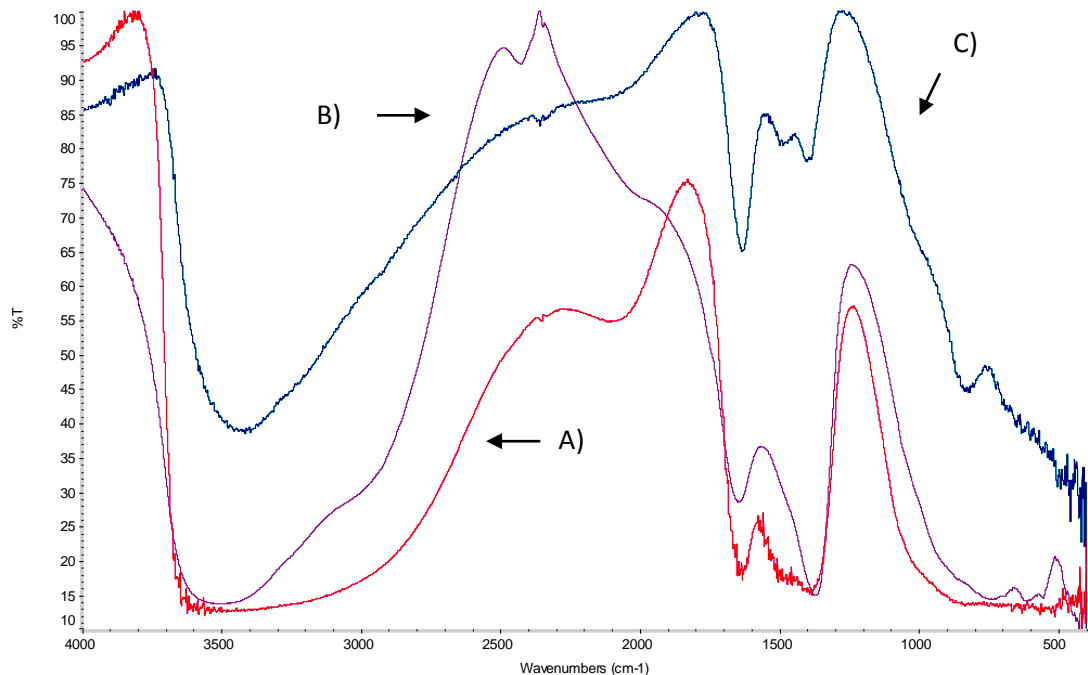


Figura 16. Espectro de infrarrojo (IR) obtenido para los sólidos tipo HT-50 (cp) sin calcinar A). HT-50 (cp) calcinado a 450 °C B). HT- 50 (cp) calcinado a 750 °C C).

Capítulo V. Resultados y Discusión.

Como podemos observar en la figura a medida que la temperatura de calcinación aumenta, las intensidades de las bandas disminuyen debido a la destrucción de la estructura tipo hidrotalcita.

Al observar los espectros de IR mostrado en la figura 16 se pueden evidenciar los siguientes aspectos:

La banda del espectro relacionada con el agua interlamina en la hidrotalcita HT-50(cp) sin calcinar corresponde a una vibración cercana a 3460 cm^{-1} . Esta banda ancha que se encuentra en aproximadamente 3500 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los grupos OH unidos por puente de hidrogeno con el agua, del tipo OH---OH₂ y OH₂---H₂O. También podría encontrarse en algunos casos para este mismo grupo OH libre, una banda aguda en el intervalo de $3650\text{-}3590\text{ cm}^{-1}$. Como podemos observar, al calcinar la muestra la banda disminuye de intensidad por la salida del agua de la misma.

En algunos espectros se podría encontrar un hombro pequeño a 3000 cm^{-1} que esta relacionado con la formación de puentes de hidrogeno entre las moléculas de agua y los carbonatos del espacio interlamina la cual desaparece al calcinar.

La pequeña banda cercana a los 2470 cm^{-1} podría atribuirse a moléculas de agua o de alcohol residual que están unidas a cuerpos de menor energía. El hombro observado alrededor de los 2200 cm^{-1} se debe a moléculas de agua interaccionando con los aniones de la intercapa a través de puentes de hidrogeno.

La banda cercana a 1640 cm^{-1} es característica de la deformación del ángulo H-O-H de la molécula de agua, relativa a puentes de hidrogeno en el agua y disminuye ligeramente al calcinarse la muestra. Igualmente, la banda que aparece en aproximadamente $1370\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ se atribuye al anión nitrato NO_3^- y disminuye bastante al calcinar la muestra.

Tabla 23. Bandas de infrarrojo característicos de una hidrotalcita [57].

Numero de onda (cm ⁻¹) Teórica	Numero de onda (cm ⁻¹) Experimental	Compuestos
3460	3400-3500	Agua interlaminar (OH-HOH)
3000	-	Puentes de hidrogeno entre agua y/o carbonatos
2200	2190	Interacción de moléculas de agua con los aniones de la intercapa.
1640	1620	Deformación del ángulo H-O-H de la molécula de agua
1415,1400,880,680	1450, 1400	Carbonatos (CO ₃ ²⁻)
1383	1372	Nitratos (NO ₃ ⁻)
635	620	Hidróxido de magnesio (Mg-OH)
1029, 923 y 772	-	Hidróxido de aluminio (Al-OH)

Para las hidrotalcitas, la zona comprendida entre 500-1000 cm⁻¹ es característica de los octaedros que forman la lamina, presentando picos a 772, 923 y 1029 cm⁻¹ para el enlace Al-OH y 635 cm⁻¹ para el enlace Mg-OH. En algunos casos podemos encontrar bandas a 1196, 1103 y 1020 cm⁻¹ las cuales corresponden a vibraciones de alargamiento de Al-OH y Mg-OH. Por otra parte, el anión carbonato de la estructura hidrotalcita presenta bandas de vibración cercanas a las del anión libre 680, 880, 1415 cm⁻¹.

La presencia de un hombro sobre 1400 cm⁻¹ se relaciona con una disminución de la simetría del carbonato y se debe al desplazamiento de este valor respecto al del anión libre (1450 cm⁻¹) por las restricciones del ion carbonato en el espacio interlaminar. Además, entre 1400- 1500 se encuentran las vibraciones stretching de C-O y C=O en CO₃²⁻.

Capítulo V. Resultados y Discusión.

Es importante destacar, que en el caso que estamos analizando, el sólido HT-50(cp), no todas estas bandas fueron observadas simultáneamente en su espectro de IR, sin embargo, para algunos de los espectros mostrados en el apéndice A.4 algunas de estas bandas pueden ser observadas. En la tabla 23 se resumen los números de onda de las bandas características de las hidrotalcitas y las observadas experimentalmente para el sólido HT-50(cp).

V.2.5 Reducción a Temperatura Programada (RTP).

En la Figura 17 se muestra el perfil de Reducción a Temperatura Programada (TRP) del sólido tipo hidrotalcita HT-50(cp) calcinado. No se observa ninguna señal de reducción hasta alcanzar una temperatura cercana a los 450°C, donde se inicia la reducción del precursor tipo hidrotalcita HT-50(cp). Podemos observar dos máximos, uno pequeño y cercano a 480°C y uno a 643°C con un mayor consumo de H₂ los cuales se atribuyen a la reducción del Ni²⁺ ya que esta es la única especie reducible en este sólido. La presencia en el TPR de dos señales de reducción podría ser el producto de la presencia de dos especies de Ni²⁺ en diferentes ambientes o con diferentes tamaños de partículas.

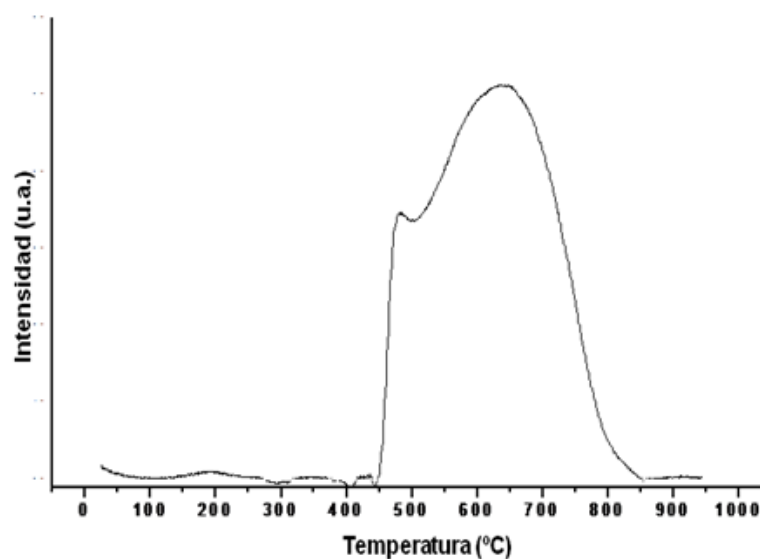


Figura 17. Perfil de RTP del precursor tipo hidrotalcita HT-50 (cp) calcinado.

Capítulo V. Resultados y Discusión.

El primer consumo de H_2 , cercano a $480^\circ C$ se podría atribuir a la especie Ni^{2+} formando un óxido de níquel libre. El segundo consumo de H_2 puede atribuirse a especies de Ni^{2+} formando una solución sólida de óxidos de NiMgAl Ni-Mg-Al el cual tendrá menor reducibilidad. A partir del análisis de TPR se pudo determinar que $700^\circ C$ era una temperatura adecuada para alcanzar total reducción en estos catalizadores.

V.2.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Mediante este análisis se obtuvo la descomposición de la muestra como función de la temperatura.

V.2.6.1 Análisis Termogravimétrico de los precursores catalíticos sintetizados.

- Método sol gel técnica de la glicina.

La figura 18 corresponde al termograma del óxido tipo Hidrotalcita HT-50(G) preparado por la técnica de la glicina y sometido al proceso de calcinación para eliminar los restos de glicina.

En este termograma se observan tres pérdidas de peso. La primera pérdida entre $60-168^\circ C$ se puede atribuir a la eliminación de moléculas de agua adsorbidas luego de calcinado el sólido.

La segunda pérdida entre $168-240^\circ C$ corresponde a la eliminación de parte del agua de composición que pudo haberse formado. En este intervalo de temperatura se comprobó que no quedaron restos de la glicina utilizada para la preparación del sólido HT-50(G) ya que no aparece ninguna señal a la temperatura de descomposición de la glicina ($233^\circ C$). Se observa una tercera pérdida entre $335-426^\circ C$ que puede atribuirse a la adsorción de dióxido de carbono del ambiente, debido a la afinidad de estos sólidos por dicho componente lo cual es producto de las características básicas que estos poseen. La tabla 24 muestra las pérdidas de peso encontradas.

Capítulo V. Resultados y Discusión.

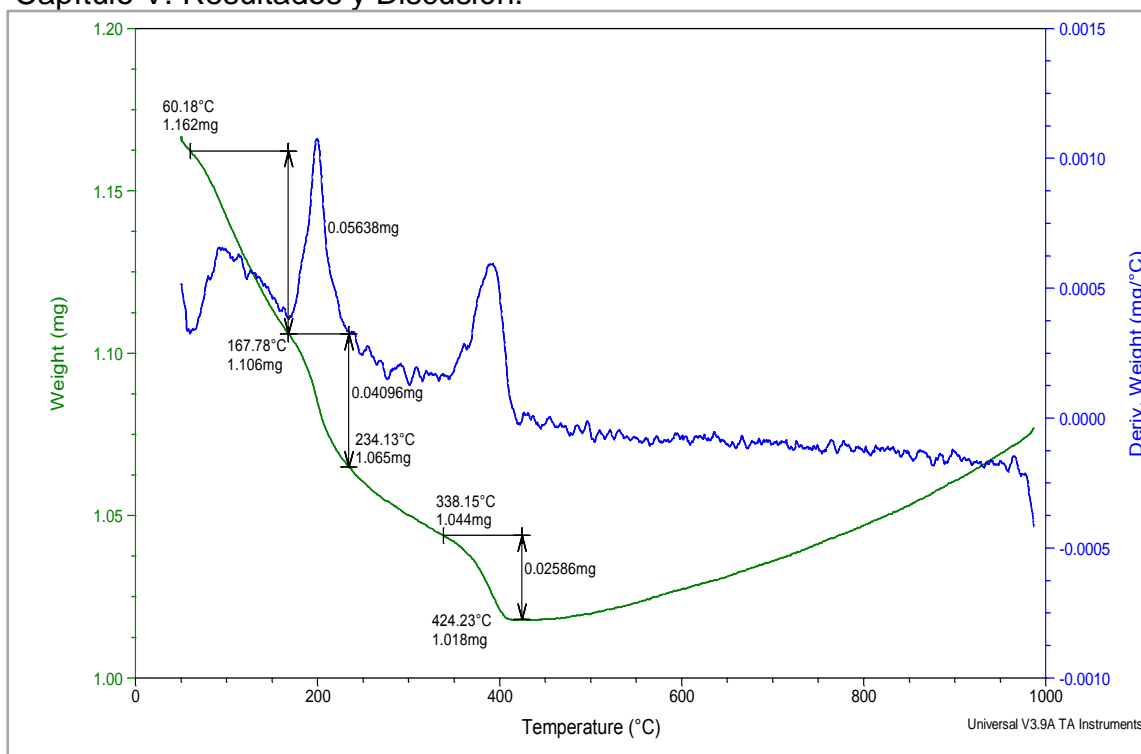


Figura 18. Termograma del Oxido tipo Hidrotalcita (HT- 50 (G)) calcinado.

Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

Tabla 24. Pérdidas de peso del Oxido tipo Hidrotalcita (HT- 50 (G)) calcinado.

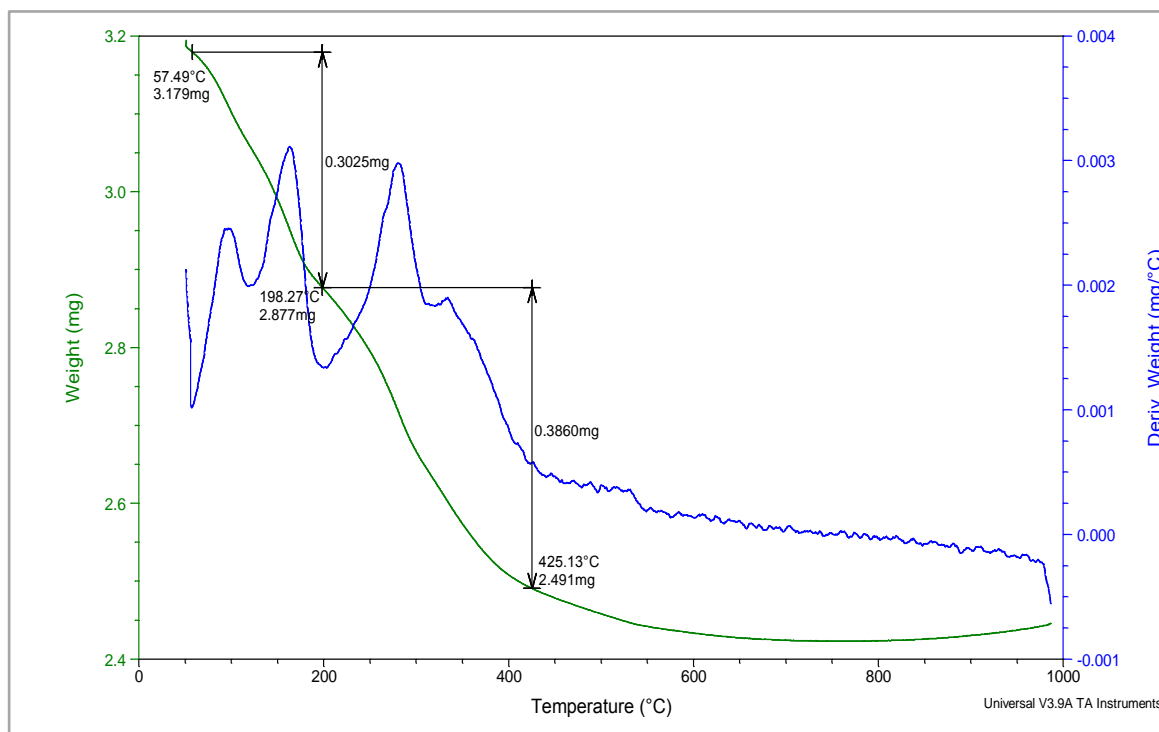
Sólido	%Pérdida experimental		
	Primera	Segunda	Tercera
HT- 50 (G)	4.85	3.70	2.48

Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

A partir del sólido HT-50(G) obtenido por la técnica de la glicina se agregó carbonato de sodio a una porción de este para obtener el sólido HT-50(G)-Na₂CO₃. La figura 19 muestra el termograma de la HT-Ni 50 (G)-Na₂CO₃ sin calcinar, se pueden observar dos pérdida de peso, la primera entre 57-198 °C, en la cual se encuentran dos máximos en la curva de la derivada del peso, el primer máximo se puede atribuir a la eliminación de moléculas de agua adsorbidas luego de calcinado el sólido y el segundo máximo a la eliminación de parte del agua de composición que pudo haberse formado.

Figura 19. Termograma del precursor tipo hidrotalcita HT- 50(G)-Na₂CO₃. Sin calcinar.

Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 OC, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min



La segunda pérdida de peso a una temperatura entre 198-425 °C es atribuida a la descomposición de los carbonatos (producto de la incorporación de carbonato de sodio en la estructura) para dar dióxido de carbono. La tabla 25 muestra estas pérdidas de peso.

Tabla 25. Pérdidas de peso del precursor tipo hidrotalcita HT-50(G)-Na₂CO₃. Sin calcinar.

Sólido	% Pérdida nominal.			%Pérdida Experimental.		
	Primera	Segunda	Total	Primera	Segunda	Total
HT-50(G)-Na ₂ CO ₃ .	10	30	40	9.5	13.4	22.9

Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 OC, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

Capítulo V. Resultados y Discusión.

Al igual que en el caso anterior, se tomó una porción del sólido preparado por la técnica de la glicina HT-50(G) y se le agregó hidróxido de sodio y carbonato de sodio para obtener el sólido HT-50(G)-Na₂CO₃-NaOH. La figura 20 muestra su termograma. Podemos observar aquí dos pérdidas, una entre 60-270°C atribuido a la pérdida de moléculas de agua, que al igual al termograma anterior se presentan dos máximos en la curva de la derivada del peso debido a la eliminación de moléculas de agua adsorbidas luego de calcinar el sólido y el segundo máximo a la eliminación de parte del agua de composición que pudo haberse formado. El valor encontrado para esta pérdida es superior al valor nominal dado por la fórmula molecular del compuesto. Esto se podría atribuir a una fuerte adsorción de humedad del ambiente o también por el comienzo de la deshidroxilación y descomposición de los carbonatos.

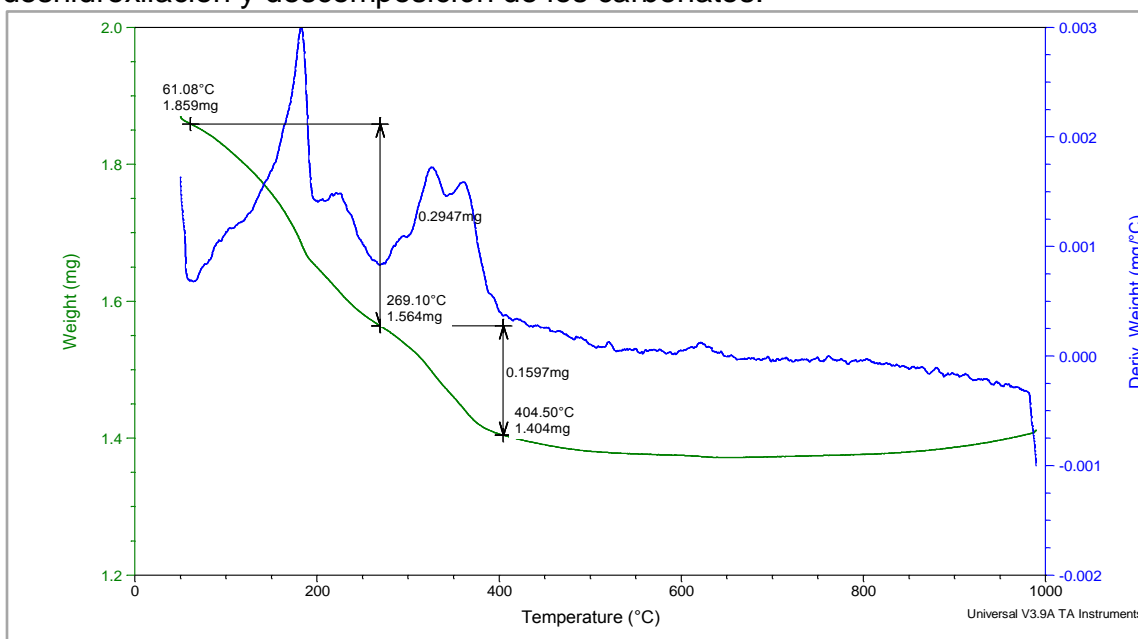


Figura 20. Termograma del precursor tipo hidrotalcita HT- 50(G)-NaOH-Na₂CO₃. Sin calcinar. Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 OC, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

Una segunda pérdida se observa entre 266-410°C atribuida a la deshidroxilación y descomposición de los carbonatos para formar CO₂, aquí el porcentaje de pérdida de peso experimental es menor al nominal probablemente como consecuencia de que el inicio de la deshidroxilación y la descomposición de los carbonatos está ocurriendo a la misma temperatura que la pérdida de agua. La tabla 26 muestra estas pérdidas de peso.

Capítulo V. Resultados y Discusión.

En la tabla 27 se puede observar que el porcentaje nominal para la primera pérdida de peso es ligeramente menor que el obtenido experimentalmente, lo cual se atribuye a la presencia de una mayor cantidad de agua que la indicada por la fórmula molecular del compuesto y que pudo originarse de la adsorción de humedad del medio ambiente o también por el comienzo de la deshidroxilación y descomposición de los carbonatos dentro de este rango de temperatura.

Tabla 27. Pérdida de peso del precursor tipo hidrotalcita (NiMgAl) HT-50 (cp). Sin calcinar.

Sólido	% Pérdida nominal.			%Pérdida experimental		
	Primera	Segunda	Total	Primera	Segunda	Total
HTNi50 (cp)	10	30	40	14	23	37

Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

Se observa que para la segunda pérdida el porcentaje nominal es mayor al experimental lo cual puede ser consecuencia de que el inicio de la deshidroxilación y descomposición de los carbonatos (230-420°C) ocurre dentro del rango de temperatura (57-240°C) en la cual se está realizando la pérdida de agua. Con este análisis se determinó que la temperatura adecuada para calcinar el precursor HT- 50(cp) era de 450 °C.

Ya que la técnica de co-precipitación produjo una hidrotalcita HT-50 de mayor pureza que el método sol gel, se eligió dicho método para preparar a las hidrotalcitas modificadas con los metales nobles rutenio, rodio y platino. Los termogramas obtenidos para estos sólidos mostraron la misma tendencia que la hidrotalcita HT-50(cp) sin modificar. Es estos termogramas se muestran en el apéndice A.5.2 y los valores de las pérdidas obtenidas para cada uno de ellos se muestran en las tabla 28

En los termogramas para estas hidrotalcitas se pudo observar dos pérdidas de peso de igual magnitud y a temperatura cercanas. La primera pérdida se debe a la eliminación del agua de la intercapa de la estructura laminar de cada sólido y la segunda a la deshidroxilación y descomposición de los carbonatos.

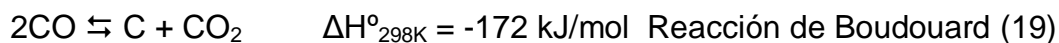
Tabla 28. Pérdidas de peso de los precursores tipo hidrotalcita HT-50(cp) con metales nobles. Sin calcinar.

Sólido	% Pérdida nominal			%Pérdida experimental		
	Primera	Segunda	Total	Primera	Segunda	Total
HT- 50 (cp) con Ru	10	30	40	12	23	35
HT- 50 (cp) con Rh	10	30	40	13	23	36
HT- 50 (cp) con Pt	10	30	40	12	22	34

Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

V.2.6.2 Determinación de la cantidad de carbón formado mediante ATG.

La cantidad de carbón formado durante la reacción de reformado de metano con CO₂, comúnmente está relacionada con dos reacciones: la reacción de Boudouard (19) y la reacción de descomposición de metano (20)



A manera de ejemplo en la figura 22 se muestra el termograma utilizado para la determinación de carbón generado durante las pruebas catalíticas correspondiente al sólido tipo hidrotalcita HT-50 preparado por co-precipitación después de reacción. Los ATG de los otros catalizadores se muestran en el apéndice A.5.3.

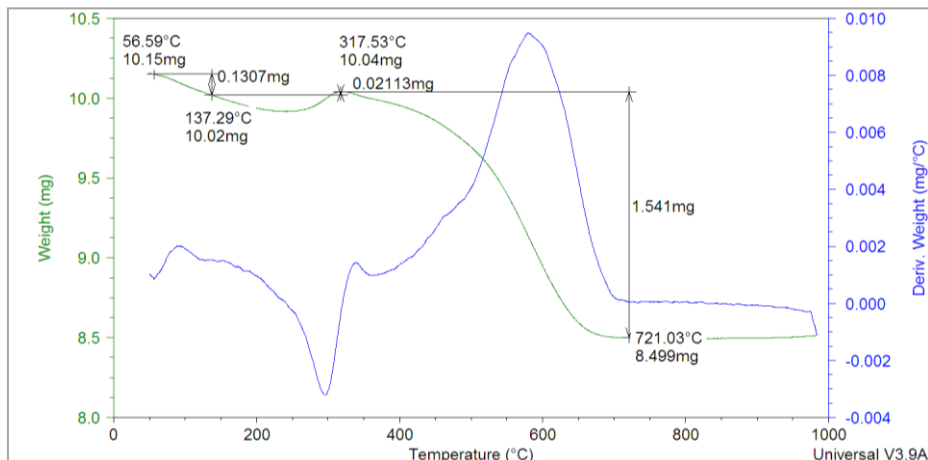


Figura 22. Termograma del catalizador tipo hidrotalcita HT-50 (cp) (MgNiAl).

Después de reacción. Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

El ATG mostrado en la figura 22 presenta inicialmente una ligera pérdida de peso, que se atribuye a la desorción del agua adsorbida del ambiente, luego experimenta una leve ganancia entre 137-317 °C que se atribuye a la desactivación de la fase activa, debido a la oxidación del metal.

El último proceso de pérdida gradual de peso que corresponde a 1.541mg y que ocurre entre 317-721°C, se atribuye a la oxidación del carbón formado durante la reacción. En la tabla 29 se muestran los resultados correspondientes a la cantidad de carbón generado durante la reacción para cada catalizador sintetizado. Se puede observar que los catalizadores que menos carbón generan son aquellos que fueron sintetizados por el método de co-precipitación, el sólido de referencia Ni/MgO y el catalizador comercial (de composición desconocida). De los catalizadores intercambiados con metales nobles, el que menos carbón generó fue el precursor tipo hidrotalcita modificado con rutenio y el que generó una mayor cantidad de carbón fue el óxido tipo hidrotalcita sintetizado por la técnica de la glicina. En los resultados de las pruebas catalíticas se explica esto más detalladamente.

Tabla 29. Cantidad de carbón generado en catalizadores sintetizados y catalizador comercial.

Serie	Catalizador	Cantidad de Carbón (g carbón/g catalizador)
1	HT- 50 (cp)	0.36
	HT-50 (G)-NaOH-Na ₂ CO ₃	1.05
	HT- 50 (G) -Na ₂ CO ₃	2.02
	HT-50 (G)	3.01
2	HT- 50 (cp) con Ru	0.12
	HT- 50 (cp) con Rh	0.22
	HT- 50 (cp) con Pt	0.38
3	Comercial	0.15
	Ni/Al ₂ O ₃	0.40
	Ni/MgO	0.14
4	HT- 50 (cp) con Ru (Sin reducir)	1.01

V.3 Pruebas Catalíticas.

V.3.1 Puesta a punto y funcionamiento del sistema catalítico.

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un sistema de flujo continuo cuyo montaje se realizó en investigaciones previas a este trabajo experimental [54, 55] y se establecieron las condiciones experimentales de reacción tales como velocidad espacial, flujos, tiempo de reacción, relaciones molares de los gases de alimentación y masa del catalizador en el lecho catalítico. Igualmente se establecieron las condiciones del análisis cromatográfico las cuales se muestran en el capítulo IV de metodología experimental. La determinación de los factores de respuesta de los gases de alimentación y gases producidos en función del metano se encuentran en el apéndice A.1.

Capítulo V. Resultados y Discusión.

Para llevar a cabo las pruebas catalíticas se utilizó un reactor de cuarzo. A éste reactor se le realizó una prueba sin catalizador (blanco) a fin de determinar las posibles reacciones en fase homogénea que pudieran interferir con nuestros resultados. Los valores de conversión de metano para este blanco se obtuvieron realizando un barrido de temperatura entre 500 - 750 °C. En un promedio se encontró una conversión de metano cercana a 2% el cual se restó a todos los valores de conversión obtenidos para el resto de las reacciones.

Para la etapa de activación de los catalizadores se utilizaron las condiciones de trabajo de 700°C por 5 horas con un flujo de hidrógeno de 25 ml/min. En esta etapa como su nombre lo indica, se busca activar el catalizador llevando el níquel presente en cada catalizador de estado de oxidación 2+ al estado metálico, el cual es activo para la reacción. Esta es una etapa muy importante en el comportamiento del catalizador.

V.3.2 Barridos de temperaturas.

Con el propósito de determinar la temperatura de reacción más apropiada para realizar la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono, se realizó un barrido de temperatura (del reformado de metano con dióxido de carbono ecuación 21) entre 500 - 750°C para estimar a que temperatura se alcanza el equilibrio, ya que si trabajáramos en esta condición todos los catalizadores independientemente de su composición llegarían a un mismo valor de conversión.

La curva de equilibrio se realizó a través del programa de simulación de procesos PRO II para la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono, igualmente, cuya reacción se muestra a continuación

$$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$$

$\Delta H^{\circ}_{298\text{K}} = 247.3 \text{ kJ/mol}$ (21)

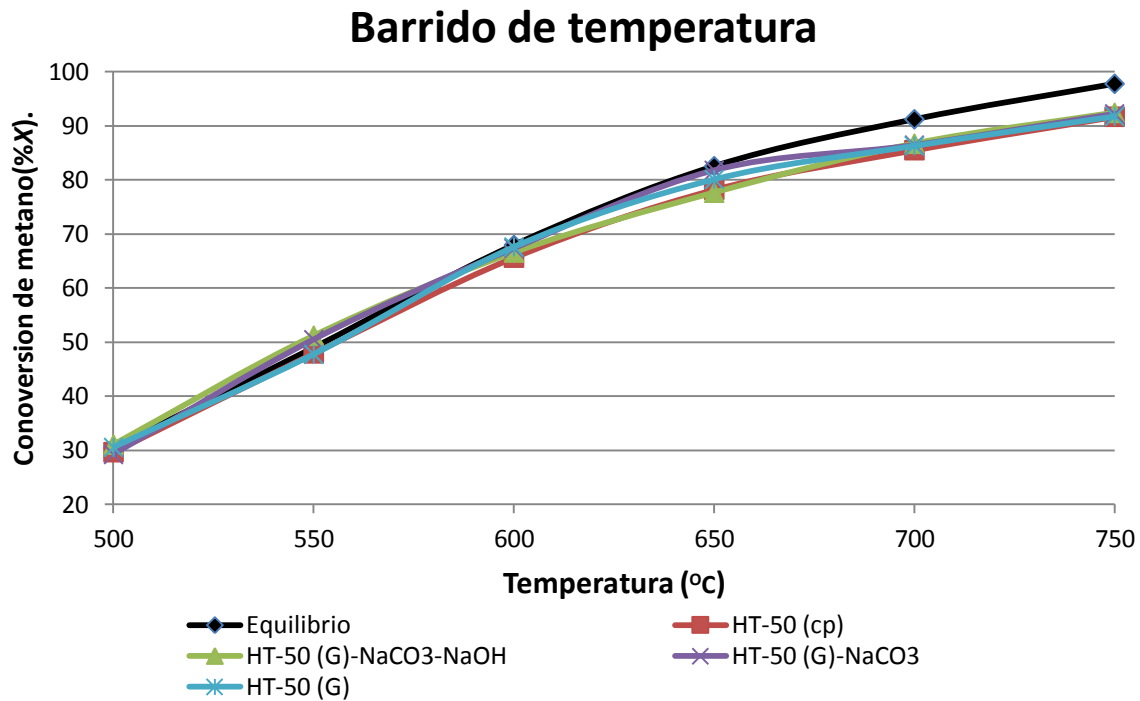


Figura 23. Variación de la conversión de metano con la temperatura para la primera serie de catalizadores estudiados.

Condiciones: $T_r=500$ a 750 °C, $V_e=24$ L/h.g cat, $F_t=40$ ml/min, $Peso_{cat}=100$ mg, $peso_{arena}=100$ mg

En la figura 23 podemos observar el barrido de temperatura para los catalizadores tipo hidrotalcita sintetizados. Podemos observar que 700 °C es una temperatura que se encuentra lejos del equilibrio y en donde se genera una alta conversión, por ello se decidió usar esta temperatura como la temperatura de reacción. Los barridos de temperatura para los sólidos modificados con metales nobles se encuentran en la figura 24, donde se puede comprobar de nuevo que 700 °C es una temperatura adecuada de reacción para estos sólidos.

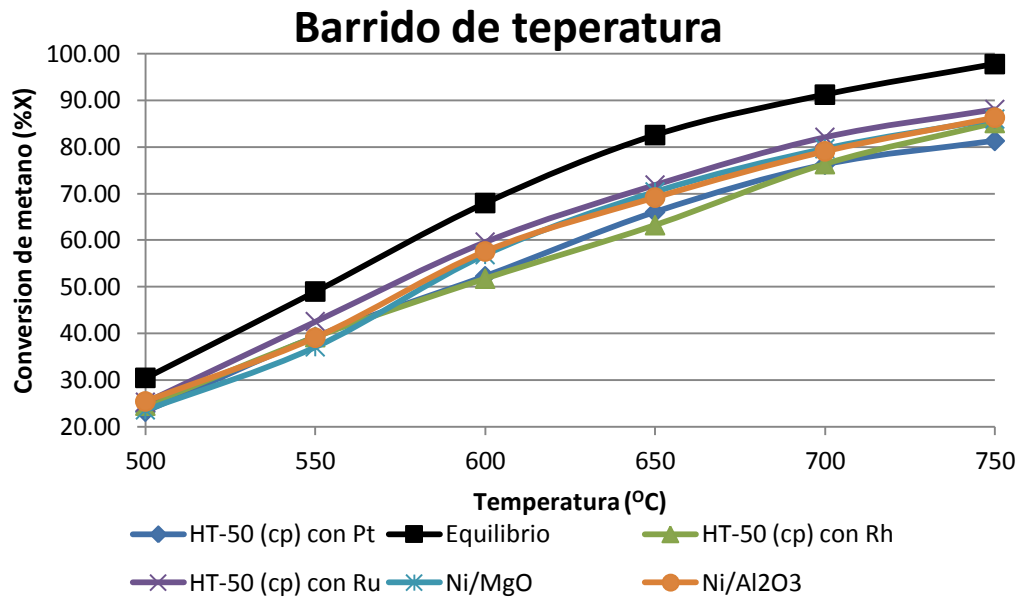


Figura 24. Variación de la conversión de metano con la temperatura para los catalizadores modificados con metales nobles.

Condiciones: $T_r=500$ a 750 °C, $V_e=24$ L/h.g cat, $F_t=40$ ml/min, $Peso_{cat}=100$ mg, $peso_{arena}=100$ mg

V.3.3 Pruebas catalíticas de los sólidos sintetizados por la técnica de la glicina y co-precipitación.

Inicialmente se realizaron las pruebas catalíticas de la primera serie que nos permitió determinar el mejor método de síntesis para la hidrotalcita:

Método de coprecipitación (cp):

- Hidrotalcita MgNiAl: HT- 50(cp).
-

Método Sol-gel técnica de la glicina (G):

- Oxido tipo hidrotalcita: HT-50(G)
- Hidrotalcita: HT- 50 (G)-Na₂CO₃
- Hidrotalcita: HT- 50 (G)-NaOH-Na₂CO₃

Capítulo V. Resultados y Discusión.

En la figura 25 se muestran las conversiones de metano en función del tiempo de reacción para los cuatro sólidos antes mencionados. Se puede observar que para el caso de los catalizadores sintetizados por la técnica de la glicina, éstos sufren desactivación con el tiempo de reacción, observándose una disminución de ~ 4% en la conversión en 24 horas. Para el caso de la hidrotalcita sintetizada por el método de co-precipitación, la conversión se mantiene prácticamente constante durante las 24 horas de reacción.

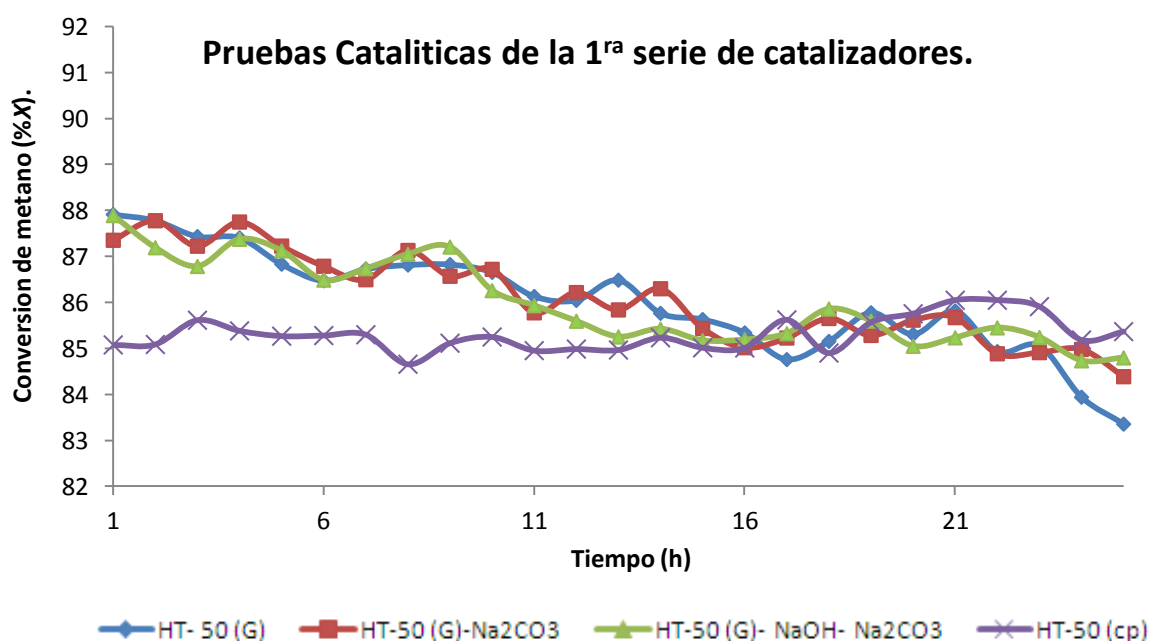


Figura 25. Desempeño catalítico de los catalizadores sintetizados por la técnica de la glicina y co-precipitación.

Condiciones: $T_r=700^{\circ}\text{C}$, $V_e=24\text{L/h.g cat}$, $F_r=40\text{ml/min}$, $t_r=24\text{h}$, $\text{Peso}_{\text{cat}}=100\text{ mg}$, $\text{peso}_{\text{arena}}=100\text{ mg}$

El comportamiento catalítico de estos sólidos a 24 h de reacción se resume en la tabla 30. Se hace evidente que los 3 catalizadores sintetizados a partir de la técnica de la glicina tienen una tendencia similar con respecto a la selectividad, conversión y relaciones molares, a diferencia del sintetizado por el método de co-precipitación.

Tabla 30. Resumen de actividad catalítica de los sólidos sintetizados por el método sol gel técnica de la glicina y co- precipitación.

Catalizador	Conversión		Selectividad		Relaciones molares			Cantidad de Carbón
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	CH ₄ /CO ₂	(g carbón/g catalizador)
HT- 50 (cp)	85	89	78	80	0,94	1,56	0,95	0.36
HT- 50 (G)	83	80	87	81	1.08	1.74	1.04	3.01
HT- 50 (G)- Na ₂ CO ₃	84	82	83	80	1.04	1.65	1.03	2.02
HT- 50 (G) - NaOH- Na ₂ CO ₃	85	84	79	75	1.05	1.58	1.01	1.05

Condiciones: Tr=700 °C, Ve=24L/h.g cat, F_t=40ml/min, tr= 24h, Peso_{cat}100 mg, peso_{arena}=100 mg.

La producción de gas de síntesis a partir del reformado de metano con CO₂ (ecuación 2), presenta las relaciones estequiométricas mostradas en la tabla 23.



Comparando las relaciones molares obtenidas para los catalizadores y las relaciones molares teóricas presentadas en la tabla 31, pareciese que el reformado de metano con CO₂ no es la única reacción que está ocurriendo dentro de nuestro sistema de reacción, sino que pudiese estar ocurriendo reacciones colaterales en pequeña extensión que hacen que los valores experimentales de estas relaciones, no coincidan exactamente con los teóricos.

Observando los resultados de conversión de metano y relaciones de selectividad mostrados en la tabla 30 para los sólidos preparados por el método sol gel, técnica de la glicina, podemos ver que tenemos una mayor relación H₂/CO y una mayor conversión del CH₄ que de CO₂.

Tabla 31. Relaciones estequiométricas teóricas para el reformado de metano con CO₂.

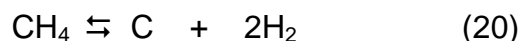
Relaciones estequiométricas	Reformado de metano con CO ₂
CH ₄ /CO ₂	1
H ₂ /CH ₄	2
H ₂ /CO	1

- **Catalizadores obtenidos a partir del método sol gel, técnica de la glicina.**

Entre las posibles reacciones colaterales que se pueden estar llevando a cabo simultáneamente con la reacción de reformado de metano con CO₂ sobre estos sólidos, podemos considerar la reacción de descomposición de metano, la cual genera hidrogeno y a su vez produce carbón:



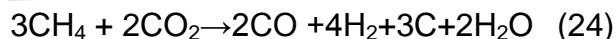
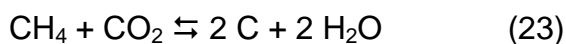
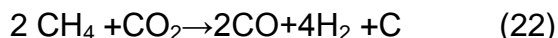
Combinando las ecuaciones para las reacciones (20) y (21) obtenemos la reaccion (22):



Con la reaccion combinada (22) todavia no logramos obtener relaciones estequimetricas que concuerden con las reportadas en la tabla 30. Es asi que debemos considerar otra reaccion simultanea que podría estarse llevando a cabo. Esta podría ser la siguiente:



Al combinar esta reacción con la reaccion (22) anterior se obtiene:



Capítulo V. Resultados y Discusión.

La tabla 32 presenta las relaciones estequiométricas teóricas obtenidas para la reacción simple(21) y la reacción combinada (24) junto con los valores experimentales obtenidos para catalizadores sintetizados por sol gel técnica de la glicina.

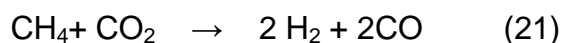
Tabla 32. Relaciones estequiométricas teóricas y valores experimentales para catalizadores sintetizados por la técnica de la glicina.

Relaciones estequiométricas	Reformado de metano con CO ₂ (teórica)	Reformado de metano + reacciones colaterales(5)	HT-50(G)	HT-50(G)-Na ₂ CO ₃	HT- 50(G)-NaOH-Na ₂ CO ₃	Rango teórico
CH ₄ /CO ₂	1	1.5	1.04	1.03	1.01	1- 1.5
H ₂ /CH ₄	2	1.33	1.74	1.65	1.58	1.33 - 2
H ₂ /CO	1	2	1.08	1.04	1.05	1- 2

Cuando comparamos los valores teóricos y experimentales de las relaciones estequiométricas en esta tabla, vemos que los valores experimentales se encuentran más cercanos a los valores teóricos del reformado con CO₂. Esto hace pensar que de estar ocurriendo las reacciones secundarias planteadas (23 y 20), estas se llevan a cabo en una baja extensión durante la reacción de reformado de metano con CO₂. Este resultado coincide además, con la cantidad de carbon generada que se observó sobre estos catalizadores, donde por termodinámica se puede atribuir que gran parte del carbón observado proviene de la reacción de descomposición de metano (2).

- **Catalizador obtenido a partir del método de co- precipitación Hidrotalcita (HT-50 (cp)).**

En este caso se produjo mayor cantidad de CO que de H₂ junto con una conversión mayor del dióxido de carbono que de metano. Una reacción secundaria que puede estar ocurriendo es la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (IRDGA), ecuación (25) que junto con la reacción de reformado de metano (1), nos produce la ecuación (26).



Las relaciones estequiométricas teóricas obtenidas para la reacción simple (21), la reacción combinada (26) y los valores y experimentales se presentan en la tabla 33.

Tabla 33. Relaciones estequiométricas teóricas para las reacciones (1) y (7) y valores experimentales para el catalizador HT- 50 sintetizado por co-precipitación.

Relaciones estequiométricas	Reformado de metano con CO ₂	Reformado de metano con CO ₂ + IRDGA(7)	HT- 50 (cp).	Rango
CH ₄ /CO ₂	1	0.5	0.95	0.5 - 1
H ₂ /CH ₄	2	1	1.56	1- 2
H ₂ /CO	1	0.33	0.95	0.33 -1

Cuando comparamos los valores teóricos y experimentales de las relaciones estequiométricas en esta tabla, se puede observar que los valores experimentales se encuentran cercanos a los valores establecidos por la reformación de metano con CO₂, lo que descarta la existencia de reacciones secundarias sobre este sólido. Esta hipótesis está soportada por el hecho de que se observó poca cantidad de carbón (0.36 gC/gcat) sobre este catalizador.

- **Comparación de catalizadores de la primera serie.**

Al comparar ambos métodos en estudio podemos afirmar que el catalizador sintetizado a partir del método de co- precipitación es el que presentó la mejor actividad catalítica, ya que en el caso de los catalizadores sintetizados por la técnica de la glicina, esta actividad viene asociada también a la producción de carbón, mientras que en el caso del catalizador HT- 50(cp) se forma muy poco de este.

Tabla 34. Comparación de catalizadores de la primera serie.

Precursor Catalítico.	Dp Calcinados (nm)	Área BET (m²/g)	Cantidad de Carbón (g carbón/ gcatalizador)
HT- 50 (G)	9	21	3.01
HT- 50 (G)- Na ₂ CO ₃	7	76	2.02
HT- 50(G)- NaOH-Na ₂ CO ₃	7	61	1.05
HT- 50 (cp)	3	176	0.36

En la tabla 34 se puede observar como el catalizador sintetizado por el método de co-precipitación posee un valor de área mucho mayor en comparación a los otros catalizadores; además, este posee el menor tamaño de partícula, lo que traería como consecuencia que exista una mayor dispersión metálica sobre este catalizador. Esta mayor área específica que presenta junto con una mejor dispersión metálica pudiese ocasionar que exista sobre este catalizador una menor tendencia a la formación de carbón en comparación a los catalizadores sintetizados a través de la técnica de la glicina.

Dado que el catalizador HT-50(cp) fue el único sólido que mantuvo una conversión contante durante el tiempo de reacción estudiado, presentó una estructura más pura y cristalina, con un tamaño de partícula pequeña y una menor deposición de carbón, se escogió el método de co-precipitación como el mejor para sintetizar las hidrotalcitas modificadas con metales nobles.

V.3.4 Prueba catalítica del catalizador comercial

Se estudio la actividad catalítica de un sólido comercial utilizado para el reformado de metano con vapor, con la finalidad de comparar su comportamiento catalítico con el sólido tipo hidrotalcita HT-50 (cp), bajo las mismas condiciones de reacción. Los resultados de conversión de metano en función del tiempo para este catalizador y la hidrotalcita HT-50 (cp) se presentan en la tabla 35 y la figura 26.

Tabla 35. Resumen de actividad catalítica del sólido comercial y HT-50 (cp).

Catalizador	Conversión		Selectividad		Relaciones molares			Cantidad de Carbón (g C/g cat)
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	CH ₄ /CO ₂	
HT- 50 (cp)	85	89	78	80	0,94	1,56	0,95	0.36
Catalizador comercial	71	73	78	84	0.92	1.56	0.98	0.15

Condiciones: Tr=700 °C, Ve=24L/h.g cat, F_i=40ml/min, tr= 24h, Peso_{cat}100 mg, peso_{arena}=100 mg.

Como se puede observar, para el catalizador comercial se obtuvo una conversión de metano de 71% a las 24 horas de reacción. En la tabla 35 se presenta el comportamiento catalítico de este sólido y la hidrotalcita HT-50 (cp) en el reformado de metano con CO₂. Si se comparan las relaciones molares obtenidas para el catalizador comercial se hace evidente que prácticamente está ocurriendo solo la reacción de reformado de metano con CO₂. Se observa que la relación de H₂/CO esta dentro del error experimental.

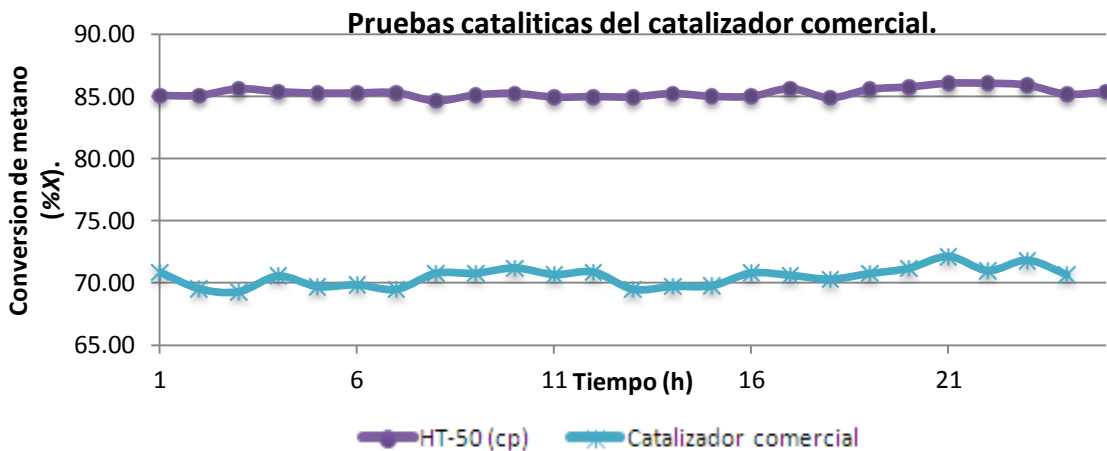


Figura 26. Comparación del desempeño catalítico del catalizador sintetizado a partir del precursor tipo hidrotalcita HT-50 (cp) y el catalizador comercial.

(Tr=700 °C, Ve=24L/h.g cat, F_i=40ml/min, tr= 24h, Peso_{cat}100 mg y peso_{arena}=100 mg)

Capítulo V. Resultados y Discusión.

El catalizador comercial produce una tendencia a la formación de carbón comparable a los precursores tipo hidrotalcita, como se presenta en la tabla 35. Este hecho, se puede atribuir a la composición química del catalizador comercial, la cual desconocemos con exactitud. El análisis por DRX, figura 27, indica que su fase activa es mayoritariamente Ni; sin embargo, no se descarta la presencia de otros metales o promotores no detectados por DRX. En la tabla 36 se presentan los ángulos 2θ de difracción obtenidos para el catalizador comercial.

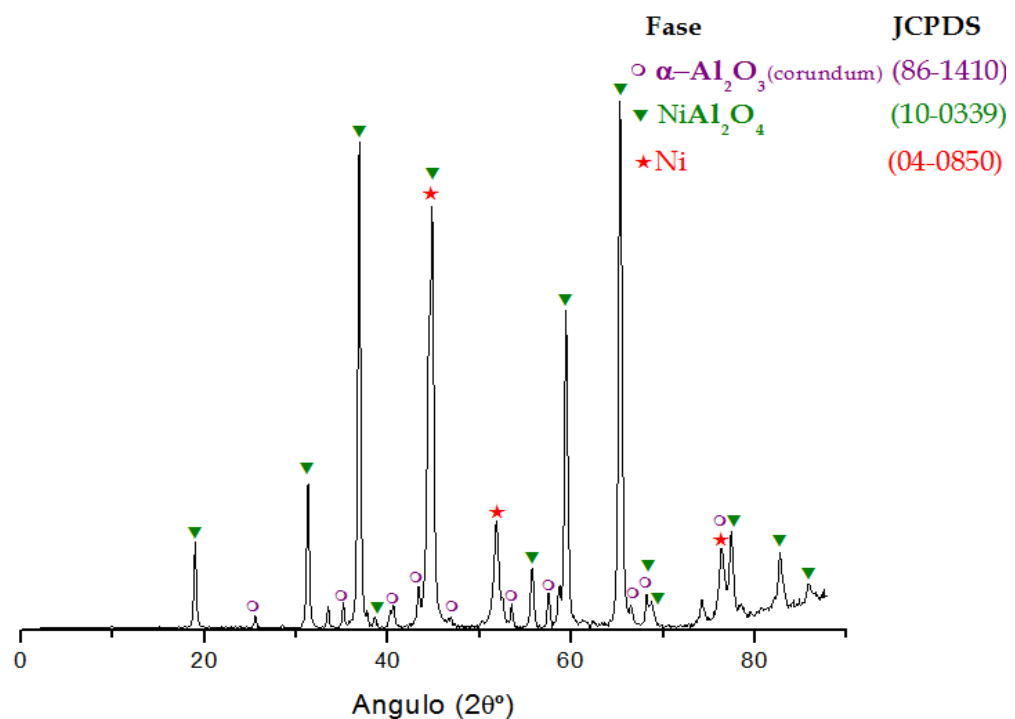


Figura 27. Difractograma del catalizador comercial reducido a 700 °C.

En el difractograma del catalizador comercial, se puede apreciar la presencia de diferentes fases cristalinas, siendo las más intensas las correspondientes a la fase NiAl_2O_4 . Además se observa la presencia de las fases Al_2O_3 (corundum) y la formación de la fase de Ni^0 metálica con sus picos principales en $2\theta=44,8^\circ$; $51,8^\circ$ y $76,3^\circ$. Esta última fase se forma debido a la reducción de las especies Ni^{3+} que están dentro la estructura a Ni^0 .

Tabla 36. Ángulos 2θ característicos del catalizador comercial reducido y de los patrones.

Compuesto	Fases presentes	Ángulos 2θ más intensos						
		Catalizador comercial	Ni ⁰	44.8°	51.8°	76.3 °	-----	
NiAl ₂ O ₄	19 °		31.3°	36.9 °	44.8 °	59.4°	65.3°	77.4°
α Al ₂ O ₃ (corundum)	25.5°		35.1°	43.3°	57.5°	66.4°	68.2°	76.3°
Patrones								
Ni ⁰ JCPDS-ICDD PDF-04-0850	44.5°	51.8°	76.4°					
NiAl ₂ O ₄ JCPDS-ICDD PDF-10-0339	19.1°	31.4°	37.0°	45.0°	59.7°	65.5°	77.7°	
α Al ₂ O ₃ (corundum) JCPDS-ICDD PDF-86-1410	25.6°	35.1°	43.3°	57.5°	66.5°	68.2°	76.8°	

Dado que desconocemos la concentración de Ni en dicho catalizador, en comparación a la precursores catalíticos sintetizados, no podemos concretar los resultados obtenidos a partir de la fase metálica de estos sólidos. Sin embargo, la actividad de este catalizador comercial es menor que los catalizadores sintetizados, evidenciándose un mejor desempeño catalítico al utilizar precursores tipo hidrotalcita en el reformado seco de metano.

Por tal motivo, se puede decir que la hidrotalcita permite obtener un mejor catalizador para este tipo de reformado basándonos en la selectividad, actividad y la baja deposición de carbón.

V.3.5 Pruebas catalíticas de los catalizadores con metales nobles

Basados en la conversión, selectividad, tendencia a la formación de carbón y pureza de los catalizadores, se determinó que el mejor método de síntesis de las hidrotalcita era el método de co- precipitación. Es así que se sintetizó la hidrotalcita HT-50 por este método y se modificó con 1 % de los metales nobles rodio, rutenio y platino.

Capítulo V. Resultados y Discusión.

En la figura 28 se muestra la conversión de metano en función del tiempo para la segunda serie hidrotalcita con metales nobles en el reformado de metano con CO_2 . En la tabla 37 se resume el comportamiento catalítico de estos sólidos en esta reacción.

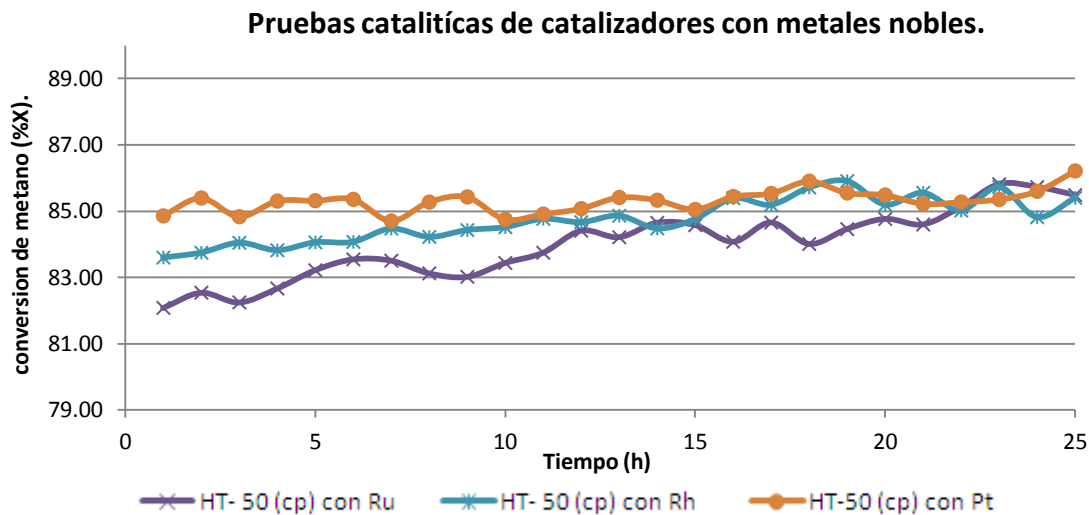


Figura 28. Desempeño catalítico de los catalizadores modificados con metales nobles. Condiciones: ($T_r=700^\circ\text{C}$, $V_e=24\text{L/h.g cat}$, $F_t=40\text{ml/min}$, $t_r=24\text{h}$, $\text{Peso}_{\text{cat}}=100\text{ mg}$ y $\text{peso}_{\text{arena}}=100\text{ mg}$)

Tabla 37. Resumen de la actividad catalítica para los catalizadores HT- 50(cp) modificados con metales nobles.

Catalizador	Conversión		Selectividad		Relaciones molares			Cantidad de Carbón (g carbón/g catalizador)
	CH_4	CO_2	H_2	CO	H_2/CO	H_2/CH_4	CH_4/CO_2	
HT-50 (cp) con Ru	85	88	74	76	0.97	1.47	0.97	0.12
HT-50 (cp) con Rh	85	87	80	83	0.96	1.60	0.97	0.22
HT-50 (cp) con Pt	86	84	85	84	1.00	1.71	1.02	0.38

Condiciones: ($T_r=700^\circ\text{C}$, $V_e=24\text{L/h.g cat}$, $F_t=40\text{ml/min}$, $t_r=24\text{h}$, $\text{Peso}_{\text{cat}}=100\text{ mg}$ y $\text{peso}_{\text{arena}}=100\text{ mg}$)

- **Hidrotalcita modificada con rutenio (1%) HT- 50(cp) con Ru.**

Para este catalizador se observa que su desempeño catalítico mejora ligeramente durante las 24 horas de reacción. Este comportamiento se puede atribuir al efecto spillover de las especies de Ru sobre las partículas de Ni del catalizador. Este efecto permitiría crear o regenerar los sitios activos constituidos por las especies de Ni metálico, mejorar la dispersión metálica a través de la formación de aglomerados metálicos Ni-Ru que por efectos sinérgicos evitan la sinterización de las partículas de Ni durante la reacción logrando de esta forma aumentar o mantener la actividad, [59,60].

Es importante destacar el hecho de que los valores de conversión y selectividad se encuentran dentro del error experimental, por lo que en este sólido ocurre solo el reformado seco de metano, además, de que este catalizador presentó una baja actividad hacia la formación de carbón.

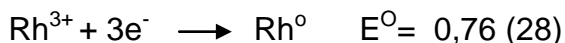
- **Hidrotalcita modificada con rodio (1%) HT- 50(cp) con Rh.**

Como se puede observar en la figura 28, este catalizador tiene una ligera tendencia a aumentar la conversión con el tiempo como lo ocurrido para el caso del catalizador con rutenio mencionado anteriormente. Se obtuvo una conversión de metano de 85% a las 24 horas de reacción.

En la tabla 37 se resume el comportamiento catalítico de este sólido en el reformado de metano con CO_2 para 24 horas de reacción. Como podemos observar, este catalizador presentó una tendencia similar al catalizador modificado con rutenio, en cuanto a la relación CH_4/CO_2 , conversión de CO_2 y selectividad hacia el CO, por lo que se puede asumir que solo ocurrió la reacción de reformado seco de metano, ya que sus valores se encuentran dentro del error experimental.

Es importante recordar que las especies de Rh^{3+} y Ru^{3+} poseen una mayor tendencia a ser reducidos en comparación con los iones Ni^{2+} tal como lo demuestran sus potenciales de reducción.

Capítulo V. Resultados y Discusión.



CRC Handbook.

Por lo tanto como mencionado anteriormente, las especies de Rh^0 , Ru^0 formadas sobre los catalizadores reducidos, van a facilitar la reducción de los iones Ni^{2+} vía “spillover” permitiendo crear o regenerar los sitios activos Ni^0 , mejorar la dispersión metálica a través de la formación de aglomerados metálicos Ni-Rh y Ni-Ru que por efectos sinérgicos evitarán la sinterización de las partículas de Ni durante la reacción, logrando de esta forma aumentar o mantener la actividad tal como lo reportan M.E. Rivas y col. [61].

Para este catalizador la producción de carbón aún cuando es baja, fue casi el doble que para el caso con Ru, alcanzando un valor de 0.22 gC/gCat.

- **Hidrotalcita modificada con platino (1%) HT- 50(cp) con Pt.**

Para este catalizador se obtuvieron conversiones de CH_4 y CO_2 muy parecidas, siendo la de metano ligeramente superior, sin embargo sus valores se encuentran dentro del error experimental y la producción de carbón para este catalizador fue superior que la observada para los dos catalizadores anteriormente tratados.

En conclusión, se pudo determinar que los catalizadores modificados con metales nobles disminuyen la tendencia a la formación de carbón de la hidrotalcita HT-50(cp). Se ha demostrado en trabajos anteriores que elementos como Ru, Rh, Pd, Ir y Pt agregados a catalizadores en base a níquel son poco sensibles a la formación de carbón ver tabla 38 [62]

Tabla 38. Actividad Relativa en MSR [62].

Contenido Metálico (wt%)	Actividad relativa MSR
Ni (16)	1.0
Ru (1.4)	2.2
Rh (1.1)	1.9
Pd (1.2)	0.4
Ir (0.9)	1.1
Pt (0.9)	0.5

T=550°C, V/C=4, P=1bar

El catalizador modificado con platino generó la mayor tendencia a la formación de carbón, por lo que su conversión de metano se encuentra asociada a este hecho, mientras que en el caso del rutenio se forma muy poco carbón. El orden encontrado en cuanto a la formación de carbón es:

HT-Ni 50 (cp) con Pt > **HT-Ni 50 (cp) con Rh** > **HT-Ni 50 (cp) con Ru**
 0.38 gC/g cat. 0.22 gC/g cat. 0.12 gC/g cat.

Puesto que para esta serie, la hidrotalcita modificada con rutenio fue la que presentó una menor tendencia a la formación de carbón, manteniendo una buena actividad y selectividad, se seleccionó como el mejor catalizador.

- **Hidrotalcita modificada con rutenio (1%) HT- 50(cp) con Ru sin reducción previa.**

Con la finalidad de observar el comportamiento catalítico del sólido HT- 50(cp)-Ru sin reducción previa en el reformado de metano con dióxido de carbono, éste se introdujo en el sistema de reacción sin llevar a cabo la etapa previa de activación, es decir, sin reducirlo. Con esta experiencia se quería comprobar si la atmósfera reductora de la reacción de reformación de metano con dióxido de carbono era lo suficientemente fuerte como para inducir a medida que transcurre la reacción, la reducción del Ru y del Ni⁰ y de esta manera obtener una buena dispersión metálica y por lo tanto una baja formación de carbón. Esto en principio es factible dado que el Ru se reduce más fácilmente que los iones Ni²⁺, facilitando por efecto 'spillover' la reducción de los iones Ni²⁺ como explicado anteriormente.

Capítulo V. Resultados y Discusión.

En la figura 29 se muestra la conversión de metano en función del tiempo para los catalizadores HT-50(cp) Ru reducido y sin reducir previamente en el reformado de metano con CO₂. En la tabla 39 se resume el comportamiento de estos dos catalizadores.

Tabla 39. Resumen de la actividad catalítica para los catalizadores HT- 50(cp) con Ru reducido y sin reducir previamente.

Catalizador	Conversión		Selectividad		Relaciones molares			Cantidad de Carbón (g carbón/g catalizador)
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	CH ₄ /CO ₂	
HT-50 (cp) con Ru reducido	85	88	74	76	0.97	1.47	0.97	0.12
HT-50 (cp) con Ru sin reducir	88	82	90	86	1.09	1.72	1.07	1.01

Condiciones: (Tr=700 °C, Ve=24L/h.g cat, F_t=40ml/min, tr= 24h, Peso_{cat}100 mg y peso_{arena}=100 mg)

Como podemos observar en la tabla 39, la conversión de metano a las 24 horas de reacción para el catalizador sin reducir se encuentra asociada a una mayor tendencia a la formación de carbón. Dado que ambos catalizadores poseen la misma carga de Ni y Ru metálico y fueron sintetizados bajo la misma metodología, las diferencias observadas provienen exclusivamente de la reducción previa o no con H₂ del mismo. Como vemos, ambos catalizadores son competitivos en cuanto a su actividad catalítica, sin embargo, la reducción previa del catalizador pareciese producir una dispersión metálica y/o un tamaño de partícula más favorable para mantener al catalizador libre de carbón, es de esperarse entonces que el catalizador HT-50 (cp)-Ru sin reducción previa se desactive más rápidamente que el mismo sólido reducido con H₂ previamente.

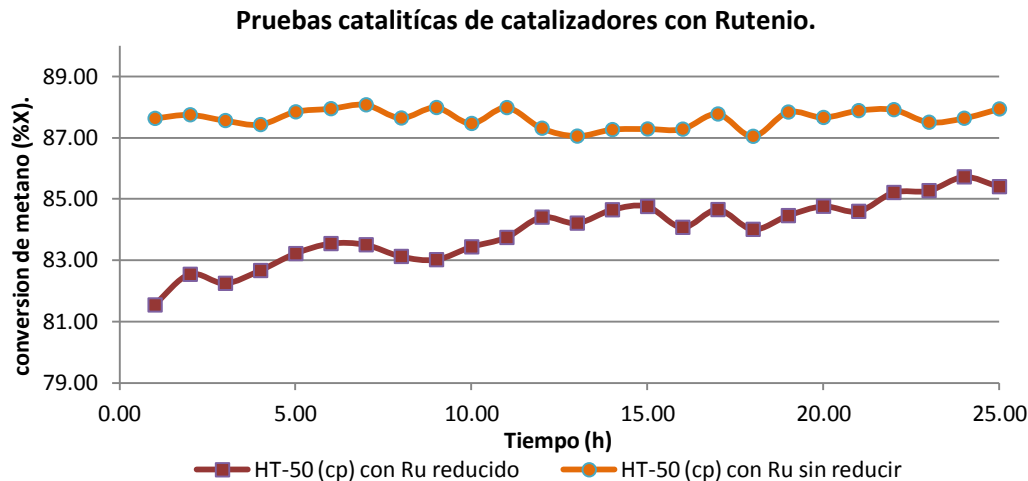


Figura 29. Desempeño catalítico de los catalizadores HT- 50(cp) con Ru reducido y sin reducir previamente.

Condiciones: ($T_r=700^{\circ}\text{C}$, $V_e=24\text{L/h.g cat}$, $F_t=40\text{ml/min}$, $t_r=24\text{h}$, $\text{Peso}_{\text{cat}}=100\text{ mg}$ y $\text{peso}_{\text{arena}}=100\text{ mg}$)

Es importante destacar, que a pesar de que la formación de carbón es mayor para el catalizador HT- 50(cp) con Ru sin reducir, éste sigue siendo mejor que el catalizador sintetizado a través de la técnica de la glicina.

V.3.6 Pruebas catalíticas de los catalizadores de referencia.

En la tabla 40 se presentan los resultados del comportamiento catalítico de los dos catalizadores de referencia sintetizados por el método de impregnación por humedad incipiente.

Tabla 40 Resumen del comportamiento catalítico de los catalizadores de referencia.

Catalizador	Conversión		Selectividad		Relaciones molares			Cantidad de Carbón (g carbón/g catalizador)
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	CH ₄ /CO ₂	
Ni/Al ₂ O ₃	82	84	81	82	0.99	1.63	0.98	0.40
Ni/MgO	76	84	84	92	0.94	1.67	0.90	0.14

Condiciones: ($T_r=700^{\circ}\text{C}$, $V_e=24\text{L/h.g cat}$, $F_t=40\text{ml/min}$, $t_r=24\text{h}$, $\text{Peso}_{\text{cat}}=100\text{ mg}$ y $\text{peso}_{\text{arena}}=100\text{ mg}$)

De estos dos catalizadores, el catalizador que mostró una mayor conversión de metano bajo las condiciones de estudio fue el catalizador soportado sobre alúmina, ambos catalizadores presentaron conversiones constantes durante las 24 horas como se aprecia en la figura 30. Sin embargo, ambos catalizadores presentaron actividades menores a los catalizadores tipo hidrotalcitas sintetizados.

El catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentó buena actividad hacia el reformado de metano con dióxido de carbono. El hecho de que la especie predominante en este catalizador sea el aluminato de níquel, podría sugerir que esta sea la especie activa. P. Florez y col. prepararon por varias metodologías diferentes catalizadores de Ni-Al llegando a relacionar la presencia del aluminato de níquel con la actividad catalítica observada [9].

La fase tipo espinela de aluminato de níquel resulta de la fuerte interacción metal-soporte. Las condiciones de reacción tan severas utilizadas en esta reacción podrían explicar el comportamiento catalítico observado debido a que especies con fuerte interacción con el soporte serían menos propensas a sinterizar a las altas temperaturas de reacción utilizadas.

El catalizador de Ni/MgO presentó la menor actividad de todos los catalizadores sintetizados. Este hecho se pudiera atribuir a la baja área superficial presentada por este soporte ($33.0\text{m}^2/\text{g}$) comparada a la de la Al_2O_3 ($127.1\text{m}^2/\text{g}$). Simultáneamente al reformado con CO_2 , presentó como reacción secundaria la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, de acuerdo a las relaciones experimentales obtenidas, la cual genera una mayor conversión de CO_2 y una mayor selectividad hacia el CO como puede observarse en la tabla 40.

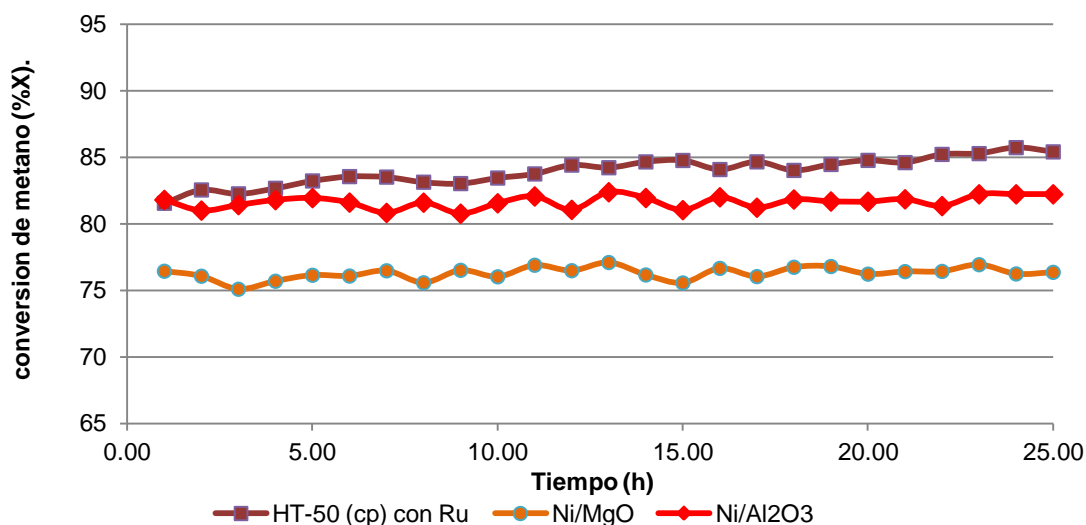


Figura 30. Desempeño catalítico de los catalizadores de referencia en comparación con los catalizadores sintetizados a partir del precursor tipo hidrotalcita.

($T_r=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_e=24\text{L/h.g cat}$, $F_i=40\text{ml/min}$, $t_r=24\text{h}$, $\text{Peso}_{\text{cat}}=100\text{ mg}$ y $\text{peso}_{\text{arena}}=100\text{ mg}$)

Podemos observar también que el catalizador Ni/MgO posee una baja tendencia a la formación de carbón. Ha sido previamente reportado [63,64] que los óxidos de metales alcalino-térreos utilizados como catalizadores en la reacción de reformado de metano muestran un buen desempeño catalítico y a su vez, poseen generalmente un carácter intrínseco básico. Catalizadores en base a níquel soportados sobre MgO forman una solución sólida del tipo MgNiO_x la cual es estable durante la etapa de calcinación en aire, producto de la sustitución de iones Mg^{2+} por iones Ni^{2+} dentro del MgO, por lo tanto, al reducir este catalizador la reducción del Ni se hace a una mayor temperatura que la que podría observarse para el NiO, por lo cual el tamaño final de las partículas de Ni son pequeñas. Esto se pudo corroborar a través del difractograma del catalizador Ni/MgO en condición de reducido que se muestra en la figura 31 observando como única fase la solución sólida de MgNiO_2 , sin la presencia de algún pico del NiO.

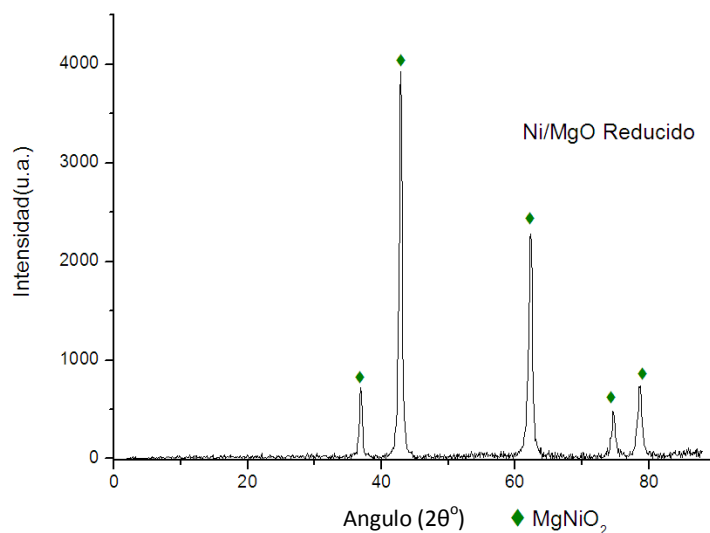


Figura 31. Difractograma del catalizador de referencia Ni/MgO reducido a 300 °C

En la tabla 41 se encuentran los datos pertinentes a su difractograma y los datos JCPDS-ICDD PDF del patrón a comparar. Observando que la fase principal la cual es la solución sólida de MgNiO_2 presenta valores de 2θ ligeramente desplazados a valores 2θ menores.

Tabla 41. Ángulos característicos del catalizador de referencia Ni/MgO reducido a 300 °C y de los patrones.

Compuesto	Ángulos 2θ más intensos				
	Ni/MgO	36.9	42.9	62.3	74.6
Patrón					
MgNiO_2 JCPDS-ICDD PDF-240712	37.1	43.1	62.6	75.1	79.0

Igualmente, la difusión de los iones NiO dentro de la estructura del MgO permite una buena dispersión metálica que unido a las propiedades básicas del soporte le confieren al catalizador una buena estabilidad catalítica sin deposición de carbón [63,65], de allí el hecho de la baja formación de carbón observada.

Capítulo V. Resultados y Discusión.

Esta propuesta está soportada por el perfil de reducción del catalizador NiO/MgO, ya que se observó solo un pico de reducción a 420°C [67], posiblemente debido a que los iones Ni^{2+} están interactuando más fuertemente con la solución sólida $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$.

Para los catalizadores Ni/MgO, se ha encontrado que el grado de reducción disminuye con la cantidad de magnesio en ellos, por lo cual, no siempre el NiO presente en este material se reduce durante el proceso de reducción, pudiendo favorecer la formación de partículas metálicas lo suficientemente pequeñas durante reacción con un elevado grado de dispersión y por ende disminuyendo la formación de coque [66].

El perfil de reducción a temperatura programada (RTP), del catalizador Ni/MgO, se muestra en la figura 32. Se observa claramente que la temperatura de reducción del NiO aumenta debido a la fuerte interacción con el soporte MgO [68].

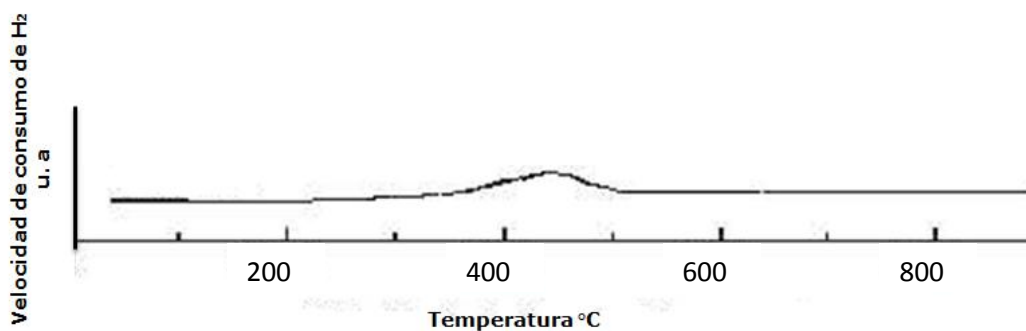


Figura 32. Perfil de RTP del catalizador Ni/MgO [68].

VI. Conclusiones.

- ♣ A través del barrido de temperatura realizado a todos los sólidos sintetizados se pudo determinar una temperatura óptima de reacción de 700°C, basados en la selectividad, conversión alcanzada y la cantidad de carbón formada.

- ♣ Los catalizadores preparados a partir de los sólidos tipo hidrotalcita resultaron ser más activos que los catalizadores de referencia y que el catalizador comercial.

- ♣ Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos sintetizados por la técnica de la glicina mostraron que ciertamente por este método se puede obtener la hidrotalcita pero no totalmente pura, mientras que el método de co-precipitación permite obtener una estructura pura y cristalina.

- ♣ Durante el reformado de metano con CO₂, los catalizadores sintetizados por la técnica de la glicina tienden a desactivarse lentamente en el tiempo debido a la formación de carbón; mientras que el sólido sintetizado por el método de co-precipitación la conversión permaneció constante durante las 24h, generando menos carbón.

- ♣ Al modificar la hidrotalcita incorporándole metales nobles, éstos mejoran la reducibilidad del Ni debido al efecto “spillover”, el cual origina una reducción activada, lo que se traduce en una disminución en la temperatura de reducción del Ni, promoviendo una mejor dispersión metálica, retardando su sinterización y manteniéndolo en estado metálico por más tiempo, mejorando la actividad y la estabilidad del catalizador en el reformado de metano con CO₂.

Capítulo VI. Conclusiones.

- ♣ De los catalizadores modificados con metales nobles, el catalizador modificado con platino generó la mayor deposición de carbón y el catalizador con rutenio la menor.
- ♣ Los resultados de DRX de los sólidos reducidos muestran al Ni⁰ como fase principal comprobando que la temperatura seleccionada para su reducción de 700°C fue la apropiada.
- ♣ De los catalizadores de referencia, el soportado sobre alúmina presento una buena actividad y estabilidad en el reformado de metano con CO₂, mientras que el catalizador soportado sobre MgO mostró la menor actividad de los sólidos sintetizados aun cuando presentó una baja tendencia a la formación de carbón.
- ♣ La menor actividad presentada por el catalizador proveniente de la solución sólida Ni-MgO puede ser consecuencia de la baja reducibilidad que presenta este sólido.
- ♣ El catalizador que contiene rutenio muestra el mejor desempeño catalítico de toda la serie de catalizadores sintetizados. Los resultados obtenidos indican que este sólido puede ser un catalizador potencial para ser utilizado posteriormente a escala piloto a nivel industrial en la reacción de reformado de metano con CO₂.

VII. Recomendaciones.

- ♣ Realizar análisis de microscopía electrónica a los sólidos luego de reducidos para conocer el grado de dispersión metálica.
- ♣ Sintetizar la hidrotalcita por el método sol gel técnica de los alcóxidos y observar su actividad catalítica en el reformado de metano con dióxido de carbono.
- ♣ Realizar análisis de oxidación a temperatura programada a los catalizadores después de reacción para determinar el tipo y la cantidad de carbón generado.
- ♣ Realizar análisis de microscopía a los catalizadores después de reacción para observar el tipo de carbón generado.
- ♣ Sintetizar la hidrotalcita con contenido variable de los metales nobles para estudiar el efecto e influencia de la cantidad del metal en la actividad, estabilidad y formación de carbón de los catalizadores.
- ♣ Modificar la hidrotalcita con metales nobles tales como: paladio e iridio y observar su actividad catalítica en el reformado de metano con dióxido de carbono.
- ♣ Ensayar los catalizadores con mejor desempeño catalítico en otras reacciones de reformado de metano.

VIII. Bibliografía.

- [1] http://www.pdvsa.com/PESP/Pages_pespectostecnicos/gasnatural.html.
(Revisada 15 de Marzo del 2011)
- [2] Gas Natural Características, distribución y aplicaciones industriales Capitulo 1. Editores técnicos asociados, S. A Barcelona (1987) 56-79
- [3] <http://www.innergy.cl> (Revisada 15 de Marzo del 2011)
- [4] <http://www.tecnoredconsultores.com.ar/leer.asp?idx=9>
(Revisada 15 de Marzo del 2011)
- [5] <http://r0.unctad.org/infocomm/espagnol/gas/descripc.htm#description>
(Revisada 16 de Marzo del 2011)
- [6] La industria Venezolana de los Hidrocarburos, Tomo I, Ediciones CEPET, Centro de Formación y Adiestramiento de Petróleos de Venezuela y sus filiales, (1989).
- [7] http://www.enagas.es/cs/Satellite?cid=1146230941430&language=es&pagenam e=ENAGAS%2FPPage%2FENAG_pintarContenidoFinal Revisada 15 de Marzo del 2011 (Revisada 24 de Marzo del 2011)
- [8] <http://www.unctad.org/infocomm/espagnol/gas/mercado.htm#reserve>
(Revisada 24 de Marzo del 2011)
- [9] <http://gerenciayenergia.blogspot.com/2010/06/los-10-primeros-en-reservas-de-gas.html> (Revisada 24 de Marzo del 2011)
- [10] http://www.bbvaesearch.com/KETD/fbin/mult/0312_SPropuestasMexico_30_tcm346-188233.pdf?ts=1912011 (Revisada 25 de Marzo del 2011)

Capítulo VIII. Bibliografía.

- [11] <http://www.energiasrenovables.ciemat.es/especiales/energia/index.htm>
(Revisada 27 de Marzo del 2011)
- [12] J. Lisboa, D. Santos, F. Passos, F. Department de Engineering chemistry, Universida Federal Fluminense (UFF). (2005) 20-31
- [13] Información Tecnológica CIT Vol. 5 N° 2, editorial La Serena Chile. (1994) 19 – 30
- [14] M.J.P Zurita, Proceso GTL en el XV Congreso de catálisis del Mercosur. Argentina. (2007) 45-56
- [15] J. R. Andersen, Applied Catalysis vol. 47(1989) 177- 189
- [16] J. Lunsford. Catalysis Today vol. 63 (2000) 165-174
- [17] G.S. Gallego, F. Mondragón, J. Barrault, J.-M. Tatibouët. Applied Catalysis vol. 311 (2006) 164-178
- [18] J.H. Edwards, A.M. Fuel Processing Technology vol. 42 (1995) 269 -289
- [19] D.L. Trimm, Catalysis Today vol. 49 (1999) 3-10.
- [20] Y. Cui, H. Zhang, H. Xu, W. Li, Applied Catalysis vol. 318 (2007) 79-88
- [21] J. M. Bodrov, L. O. Apel'baum, Kinetic Katal vol. 8 (1967) 379-392.
- [22] M.C.J. Bradford; M. A. Vannice; Applied Catalysis vol. 179 (1999) 247-254
- [23] M.F. Mark, F. Mark, W.F. Maier, Chemical Engineering Technology (1997) 361-371.
- [24] G. Fornasari, M. Gazzano, D. Matteuzzi, F. Trifiro, A. Vaccari. Applied Catalysis vol. 10 (1995) 69–82.

Capítulo VIII. Bibliografía.

- [25] C.H.H Bartholomew, *Catalysis scientist engineering* vol. 24 (1982) 67-112
- [26] J.R. Rostrup-Nielsen, Danish Technical Press, Copenhagen, (1975) 12-15
- [27] J.R. Rostrup-Nielsen; *Symposium on the Science of Catalysis and its Application in Industry*, FPDIL, Sindri, (1979), Paper N° 39.
- [28] A. Vaccari, *Catalysis Today* vol 41(1998) 53-71
- [29] F. J. Broker, L. Kainer, German Patent 2,024,282 (1970), to BASF AG, and UK Patent 1,342,020 (1971).
- [30] W. Feitknecht, *Helvetica Chimica Acta* 25 (1942) 131-555
- [31] R. Alimann, *Acta Crystallographica*. B24 (1968) 972 -984
- [32] H.F.W. Taylor, *Mineralogical Magazine* vol. 37 (1969) 338-345
- [33] L.F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando J. *Catalysis Today*, vol. 162 (2009) 588-606.
- [34] F. Trifiro, A. Vaccari, in: J.L.Atwood, D.D. Macnicol, J.E.D. Dvies, F. Vogtle (Eds.). Pergamon Press, Oxford, vol. 7 (1996).
- [35] H.R. Oswald, R Asper, in: R.M.A. Lieth (Ed.) *Catalysis Today* vol. 1 (1977) 73-82
- [36] http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422010000100029&script=sci_arttext (Revisada 11 de Octubre del 2011)
- [37] V. Garcia, E. Lima. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México (2005) 4-32.
- [38] <http://www.lenntech.es/periodica/tabla-periodica.htm>
(Revisada 01 de Abril del 2011)

Capítulo VIII. Bibliografía.

- [39] S. Miyata, T. Kumura, *Chemicals Letters*, (1973) 843-854
- [40] F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari. *Applied Catalysis*, vol. 11 (1991) 173-301
- [41] V. González. N, Trabajo especial de grado, UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas- Venezuela (2001).
- [42] U. Olsbye, D. Akporiaye, E. Rytter, M. Ronnekleiv, E. Tangstad. *Applied Catalysis* vol. 224 (2002) 39-49
- [43] F. Pachecho, M. Cubeiro, J. Scot, Trabajo especial de grado. UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas- Venezuela (2005)
- [44] A. Battacharyya, V. W. Chang, D. J. Schumacher. *Applied Clay Science*, vol. 13, Temas 5-6 (1998) 317-328.
- [45] T Shisido, M. Sukenobu, H. Morioka, M. Kondo, Y. Wang, K. Takaki, K. Takehira. *Applied Catalysis* vol. 223 (2002) 35-42
- [46] C. Calderón, M. Rebollar, M. A. Velenzuela, J Salmones. *Journal of the Mexican Chemical Society*, vol. 45, México (2001) 20-46.
- [47] E. Ramos, Tesis Especial de Grado, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México (1997) 63-83.
- [48] V. Dávila, E. Lima, S. Bulbulian, P. Bosch. *Catalysis Today* vol. 107, (2007) 240-246
- [49] C. Daza, S. Moreno, R. Molina. Tesis Especial de Grado. Universidad Nacional de Colombia (2010). 173-179
- [50] F Melo, N Morlanés. *Catalysis Today* vol. 133-135, (2008) 374-382

Capítulo VIII. Bibliografía.

- [51] T. Miyata, D. Li, M. Shiraga, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *Applied Catalysis* vol. 310 (2006) 97-104.
- [52] A. Tsyganok, M. Inaba, T. Tsunoda, K. Suzuki, K. Takehira, T. Hayekawa. *Applied Catalysis* vol. 275 (2004) 149-155
- [53] A. Corma, V. Fornes, R.M. Martin and F. Rey. *Catalysis Today* vol. 134 (1992) 58-65.
- [54] I. Dávila, Trabajo Especial de Grado, UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela, (2007).
- [55] P. Florez, Trabajo Especial de Grado, UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela, (2007)
- [56] M.J. Holgado, V. Rives, and M.S. San Román. *Catalysis Today*, vol. 214 (2001), 219-228.
- [57] M. Ocaña, M. Romero, J. Calles. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (2005) 134-137.
- [58] O. Yamzaki, K. Tomishige, K. Fujimoto, *Catalysis Today* vol 136 (1996) 49-56
- [59] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima. *Catalysis Today*, vol. 31 (2006) 555-561
- [60] Z.Y. Hou, T. Yashima. *Catalysis Today*, vol. 89 (2003) 131-134
- [61] M.E. Rivas, J.L.G. Fierro, M.R. Goldwasser, E. Pietri, M.J. Perez-Zurita *Catalysis Today*, vol. 344 (2008) 10-19.
- [62] J.R. Rostrup-Nielsen, J.R. Anderson, M. Boudart. *Catalysis Today*, vol. 144 (1993) 38-49.

Capítulo VIII. Bibliografía.

- [63] Y.H Hu, E. Ruckenstein. *Catalysis Today*, vol. 48 (2004) 297-345.
- [64] Y.G. Chen, K. Tomishige, K. Yokohoma, K. Fujimoto. *Catalysis Today*, vol. 184 (1999) 47-90.
- [65] Y.H. Wang, H. M Liu, B.Q. Xu. *Catalysis Today*, vol. 299 (2009) 44-52
- [66] S. Bernal, J.A. Diaz, R. García and J.M. Rodríguez-Izquierdo. *Catalysis Today*, vol. 20 (1985) 537-539.
- [67] G.D. Squire, H. Luc, and D.C. Puxley, *Applied Catalysis*, vol. 108 (1994) 261-266.
- [68] A. Rodríguez, F. Rueda, R. Casanova y J. Mendiáldua. *Revista Latinoamericana* ISSN 0255-6952, vol. 23, (2003) 72-77

IX. Apéndice.

A.1 Cálculo de los factores de respuesta.

Los factores se determinaron por el método de normalización de las áreas, para ello se partió de una mezcla de composición conocida (CH₄, CO₂, H₂ y CO), una vez ocurrida la elución de todos los componentes se procedió a determinar las áreas de todos los picos eluidos, luego mediante la ecuación A.1, se logró determinar los factores de respuesta del detector asociado a cada componente de la mezcla, estos factores fueron determinados relativos a la especie CO

$$Fr_i = C_i/A_i \quad A.1$$

Fr_i = Factor de respuesta del componente i.

C_i = concentración del componente i (%molar)

A_i = Área cromatografica del componente i

Tabla A.1. Factores de respuesta para cada uno de los componentes de la muestra.

Componente	Fr
CH ₄	0.1838
CO ₂	1.6578
CO	1.0000
H ₂	0.0065

A.2 Método de análisis de datos para reformado con CO₂

1. Porcentaje de conversión del compuesto i (%X_i):

Para el cálculo del porcentaje de conversión del reactivo metano y dióxido de carbono, hacia los productos hidrógeno y monóxido de carbono, se empleó la siguiente expresión:

$$\% X_i = \left(1 - \frac{(A_i / A_{ref})_s}{(A_i / A_{ref})_e} \right) * 100 \quad A.2$$

Capítulo IX. Apéndice.

Donde:

$\% X_i$: Porcentaje de Conversión del Reactivo i.

$(A_i)_e$: Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto i a la entrada del reactor, (mV*s).

$(A_i)_s$: Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto i a la salida del reactor, (mV*s).

$(A_{ref})_e$: Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto de referencia a la entrada del reactor, (mV*s).

$(A_{ref})_s$: Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto de referencia a la salida del reactor, (mV*s)

Para determinar los moles iniciales de los gases reactivos, se introducen al cromatógrafo los gases antes de la reacción y se mide el área. Una vez obtenida el área cromatográfica para cada compuesto, ésta se multiplica por su respectivo factor de respuesta y se divide por su peso molecular.

Los moles finales se obtuvieron de igual forma solo que con las áreas obtenidas para cada gas una vez que ocurre la reacción. De nuevo éstas se multiplicaran para cada compuesto por su factor de respuesta y se dividen entre su peso molecular.

2. Calculo de moles

Para el cálculo de moles de productos y reactivos, a partir de las áreas cromatográficas, se utilizó la siguiente reacción:
$$n_x = \frac{A_x * fr_x}{PM_x} \quad A.3$$

Siendo:

n_x = moles del compuesto x

A_x = Área cromatográfica del compuesto x

PM_x = Peso molecular del compuesto x

fr_x = Factor de respuesta del compuesto x, el cual viene dado por la siguiente

ecuación:
$$fr_x = \frac{n_x * A_x}{n_{ref} * A_{ref}} \quad A.4$$

Capítulo IX. Apéndice.

Los moles de metano y oxígeno consumidos en la reacción se determinan por la siguiente ecuación: $n(c) = n(in) - n(exc)$ A.5

Donde:

$n_{(cp)}$ = moles de CH₄ u O₂ consumidos en la reacción.

$n_{(in)}$ = moles iniciales de CH₄ o O₂.

$n_{(exc)}$ = moles de CH₄ no transformados.

3. Porcentaje de Selectividad hacia el compuesto i (%S_i):

Para determinar la selectividad hacia el compuesto i que puede ser hidrógeno o monóxido de carbono, se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\text{Para el caso del CO: } \% S_{CO} = \frac{N^{\circ} \text{ moles }_{CO \text{ formados}}}{\left(N^{\circ} \text{ moles }_{CH_4 \text{ conv}} \right) + \left(N^{\circ} \text{ moles }_{CO_2 \text{ conv}} \right)} \times 100 \quad \text{A.5}$$

Donde:

%S_{CO}: es el porcentaje de selectividad hacia el CO

(N°moles_{CO}): son los moles de CO formados en la reacción.

(N°moles_{CH4})_{conv}; son los moles convertidos, (N°moles_i - N°moles_f de CH₄)

(N°moles_{CO2})_{conv}: son los moles convertidos, (N°moles_i - N°moles_f de CO₂)

Para el caso de H₂:

El hidrógeno que se obtiene a la salida del reactor, proviene del metano alimentado. Se emplearon los flujos molares de éstos para calcular la selectividad de metano hacia hidrógeno:

$$\% S_{H_2} = \frac{N^{\circ} \text{ moles }_{H_2 \text{ formados}}}{2 \left(N^{\circ} \text{ moles }_{CH_4 \text{ conv}} \right)} \times 100 \quad \text{A.6}$$

Donde:

$\%S_{H_2}$: es el porcentaje de selectividad hacia el H_2

$(N^{\circ}moles_{H_2})$: son los moles de H_2 formados en la reacción.

$(N^{\circ}moles_{CH_4})_{conv}$; son los moles convertidos, $N^{\circ}moles_i - N^{\circ}moles_f$ de CH_4 ya que sólo el metano produce al hidrogeno

4. Relaciones molares

$$H_2 / CH_4 = \frac{N^{\circ} moles_{H_2 \text{ formados}}}{(N^{\circ} moles_{CH_4})_{conv}} \quad A.7$$

Donde:

H_2/CH_4 : Relación molar entre el hidrógeno producido y metano convertido

$(N^{\circ}moles_{H_2})$: son los moles de H_2 formados en la reacción.

$(N^{\circ}moles_{CH_4})_{conv}$: son los moles convertidos, $N^{\circ}moles_i - N^{\circ}moles_f$ de metano.

$$CO / CH_4 = \frac{N^{\circ} moles_{CO \text{ formados}}}{(N^{\circ} moles_{CH_4})_{conv}} \quad A.8$$

Donde:

CO/CH_4 : Relación molar entre el monóxido de carbono y metano

$(N^{\circ}moles_{CO})$: son los moles de CO formados en la reacción.

$(N^{\circ}moles_{CH_4})_{conv}$: son los moles convertidos, $N^{\circ}moles_i - N^{\circ}moles_f$ de metano

5. Flujo de gas

Como la cantidad de catalizador en cada estructura varía, se debe ajustar el flujo de gas que entra al reactor, a partir de los datos de masa de catalizador y la velocidad espacial deseada. La masa de catalizador es la cantidad de óxido tipo hidrotalcita.

$$(n_{CH_4})_e = \eta * V.E * M_{cat} \quad A.9$$

Capítulo IX. Apéndice.

Donde:

$(n_{CH_4})_e$ =Flujo molar de metano a la entrada del reactor, (mol/min).

η = Factor de conversión, (1000mL/L / 60 min/h)

$V.E.$ =Velocidad Espacial, (L/h.g)

M_{cat} =Masa de catalizador, (g)

A.3 Difracción de Rayos X (DRX)

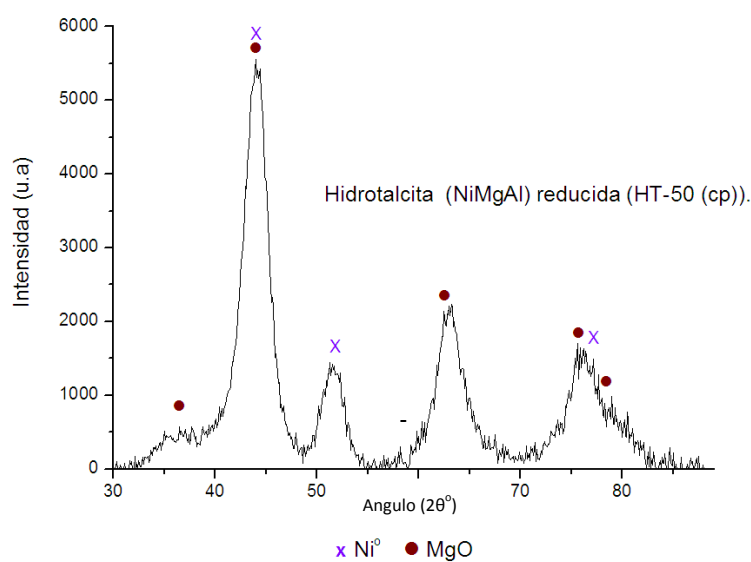


Figura A.3.1 Difractograma del sólido tipo hidrotalcita HT-50 (cp) reducido. JCPDS-utilizados PDF-040850, PDF-751525.

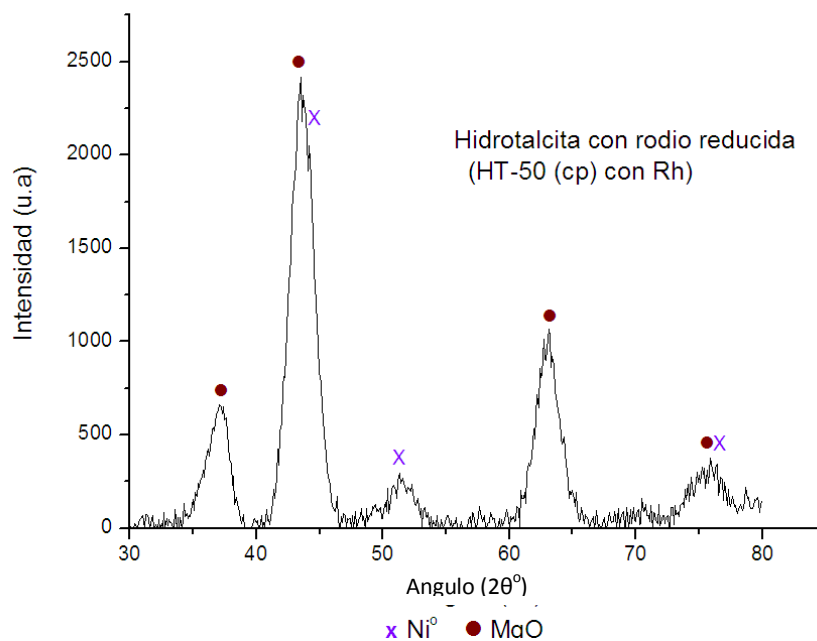


Figura A.3.2 Difractograma del sólido tipo hidrotalcita modificada con rodio (HT-50 (cp) con Rh) reducido. JCPDS-utilizados PDF-040850, PDF-751525.

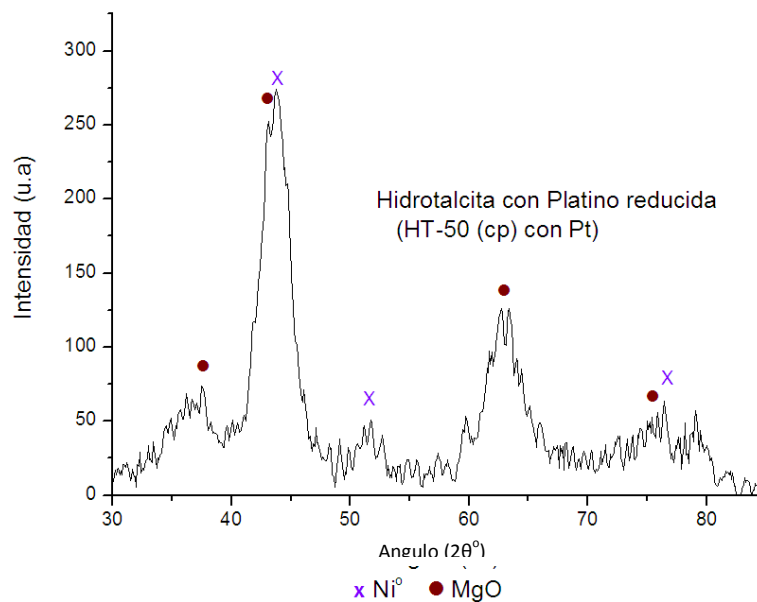


Figura A.3.3 Difractograma del sólido tipo hidrotalcita modificada con platino (HT-50 (cp) con Pt) reducido. JCPDS-utilizados PDF-040850, PDF-751525.

A.4 Espectroscopia Infrarrojo.

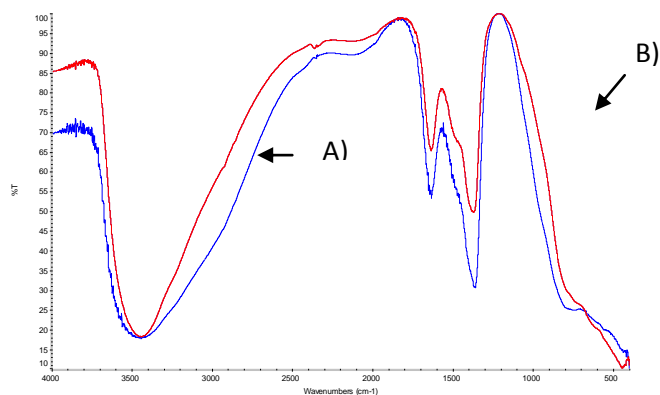


Figura A.4.1 Espectro de infrarrojo (IR) obtenido para los sólidos tipo HT-50(G)- Na_2CO_3 sin calcinar A); HT-50(G)- Na_2CO_3 calcinado a 700°C B).

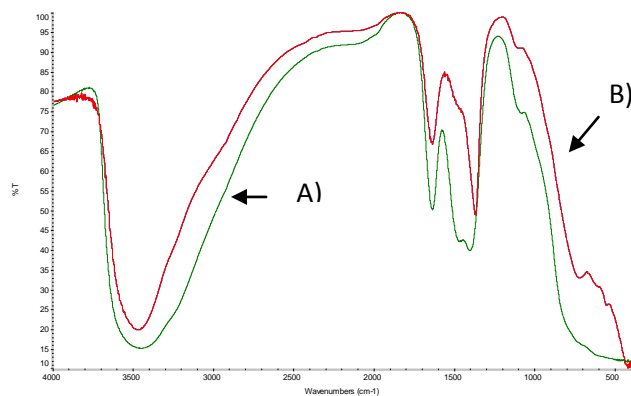


Figura A.4.2 Espectro de infrarrojo (IR) obtenido para los sólidos tipo HT-50(G)- Na_2CO_3 -NaOH sin calcinar A); HT-50(G)- Na_2CO_3 -NaOH calcinado a 700°C B).

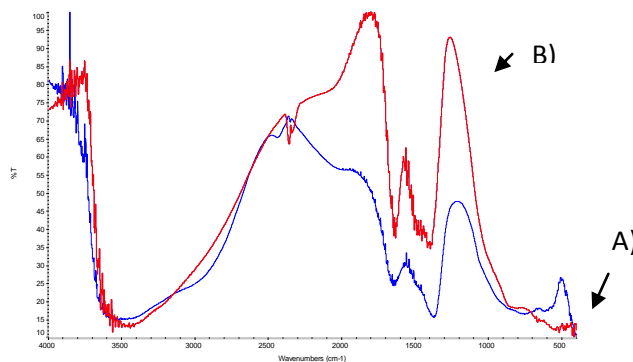


Figura A.4.3 Espectro de infrarrojo (IR) obtenido para los sólidos tipo HT-50(cp) con Rh sin calcinar A); HT-50(cp) con Rh calcinado a 450°C B).

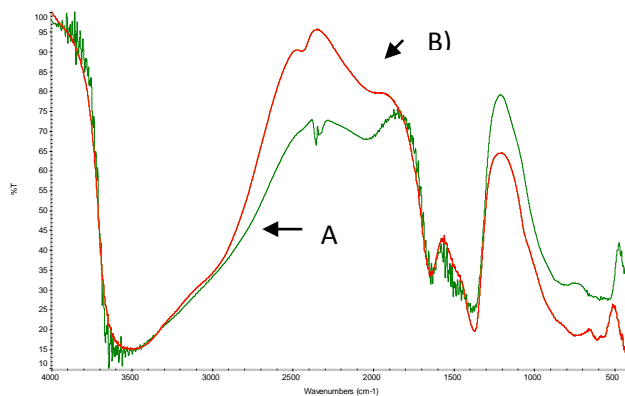


Figura A.4.4 espectro de infrarrojo (IR) obtenido para los sólidos tipo HT-50(cp) con Ru sin calcinar A); HT-50(cp) con Ru calcinado a 450 °C B).

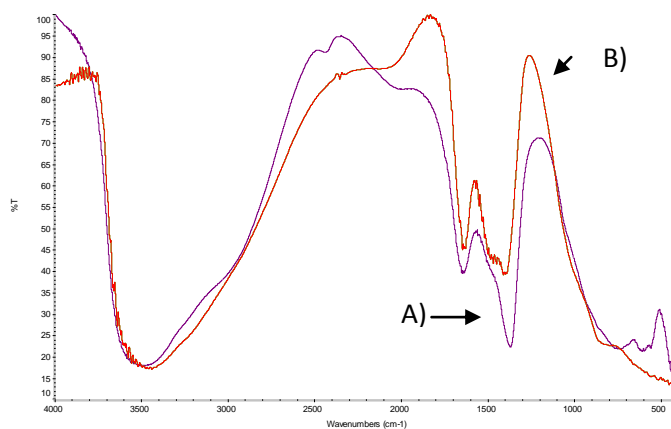


Figura A.4.5 espectro de infrarrojo (IR) obtenido para el sólido tipo Hidrotalcita HT-50 (cp) con Pt sin calcinar A); HT-50 (cp) con Pt calcinado a 450 °C B).

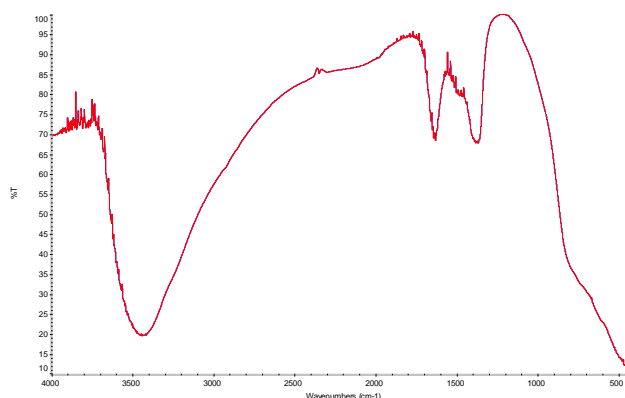
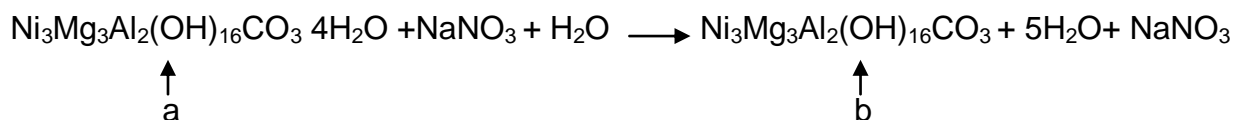


Figura A.4.6 Espectro de infrarrojo (IR) obtenido para el oxido tipo Hidrotalcita HT-50(G) calcinado a 700 °C.

A.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

A.5.1 Cálculo de los porcentajes de pérdidas por descomposición.

- **Primera pérdida nominal** (Ocurre la primera descomposición producto de la pérdida de moléculas de agua de la estructura tipo hidrotalcita).

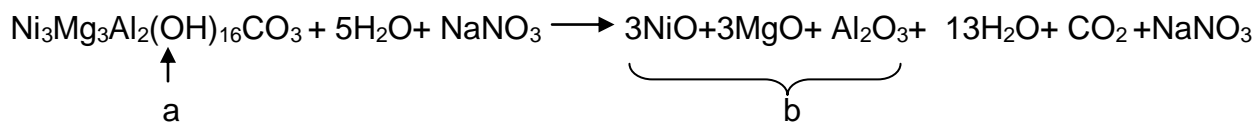


Peso molecular de a $\text{PM}_a=706,96 \text{ g/ml}$

Peso molecular de b $\text{PM}_b=635.14 \text{ g/ml}$

$$\% \text{pérdida} = (706,96 \text{ g/ml} - 635.14 \text{ g/ml} / 706,96 \text{ g/ml}) * 100 = 10.15\%$$

- **Segunda pérdida nominal** (Ocurre la deshidroxilación y descomposición de los carbonatos).



Peso molecular de a $\text{PM}_a=635.14 \text{ g/ml}$

Peso molecular de b $\text{PM}_b=447.14 \text{ g/ml}$ (en este caso tomamos el peso molecular del conjunto de óxidos)

$$\% \text{pérdida} = (635.14 \text{ g/ml} - 447.14 \text{ g/ml} / 635.14 \text{ g/ml}) * 100 = 29.59\%$$

A.5.2 Precursores catalíticos sintetizados.

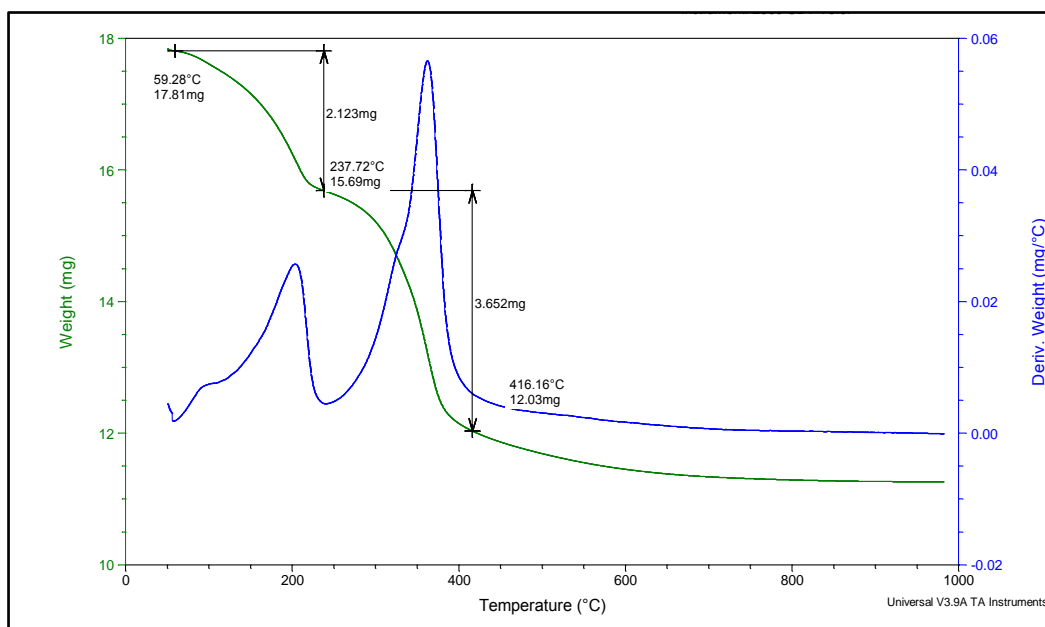


Figura A.5.2.1 Termograma del precursor tipo hidrotalcita HT-50 (cp) con Ru sin calcinar. Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

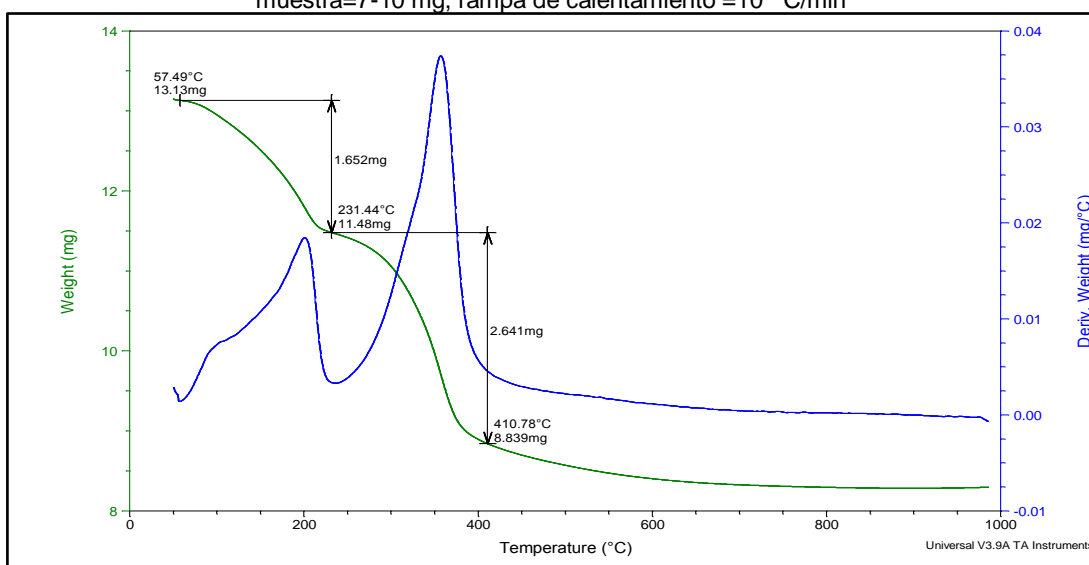


Figura A.5.2.2 Termograma del precursor tipo hidrotalcita HT-50 (cp) con Rh sin calcinar. Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

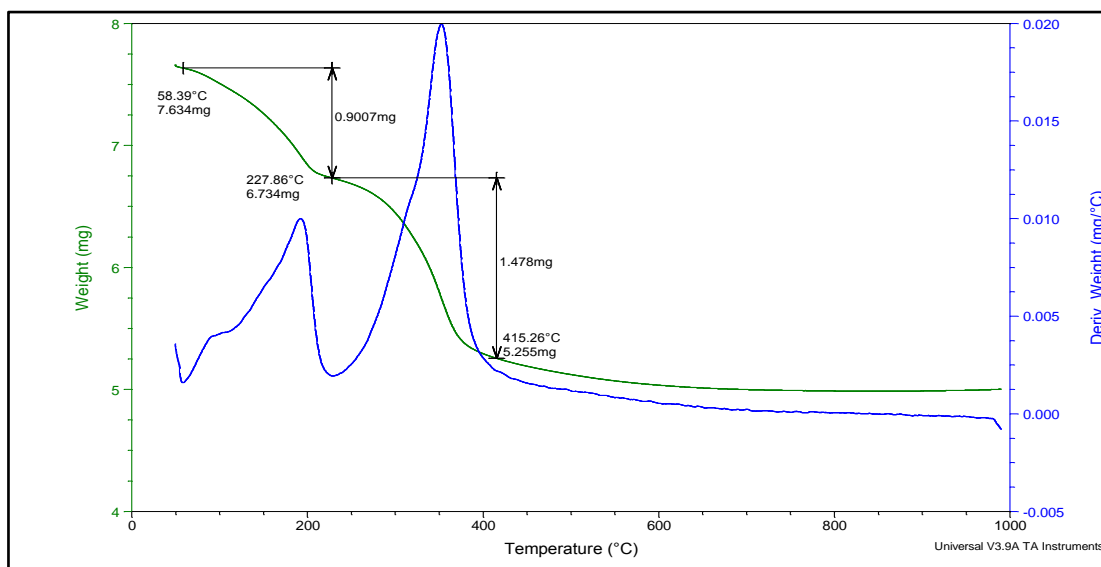


Figura A.5.2.3 Termograma del precursor tipo hidrotalcita HT-50 (cp) con Pt sin calcinar. Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

A.5.3 Determinación de la cantidad de carbón formado mediante ATG.

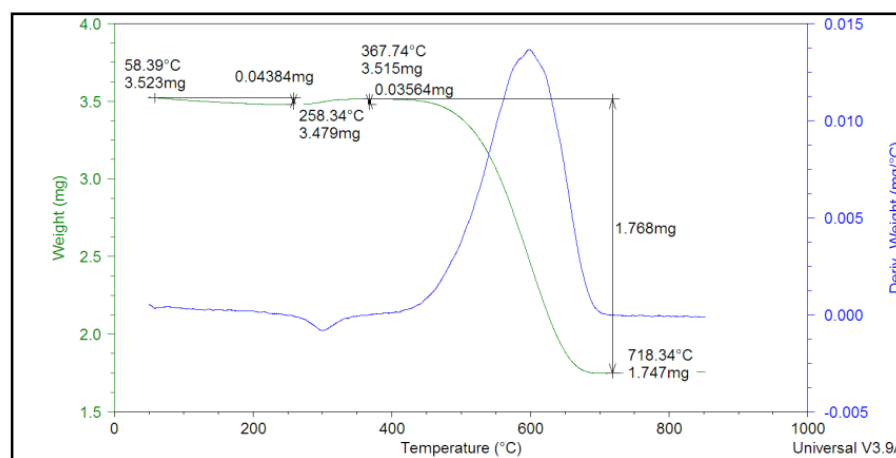


Figura A.5.3.1 Termograma del catalizador tipo hidrotalcita HT-50 (G)- Na_2CO_3 . Después de reacción. Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

Capítulo IX. Apéndice.

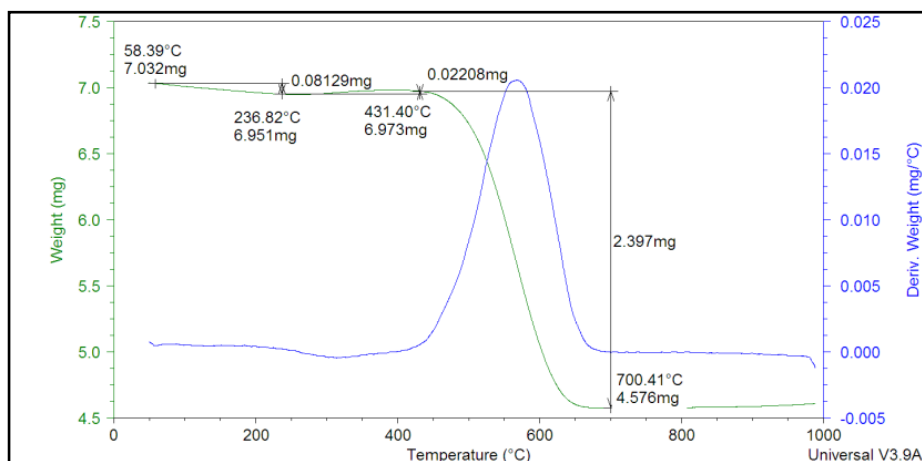


Figura A.5.3.2 Termograma del catalizador tipo hidrotalcita HT- 50(G)- NaOH-Na₂CO₃. Después de reacción. Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

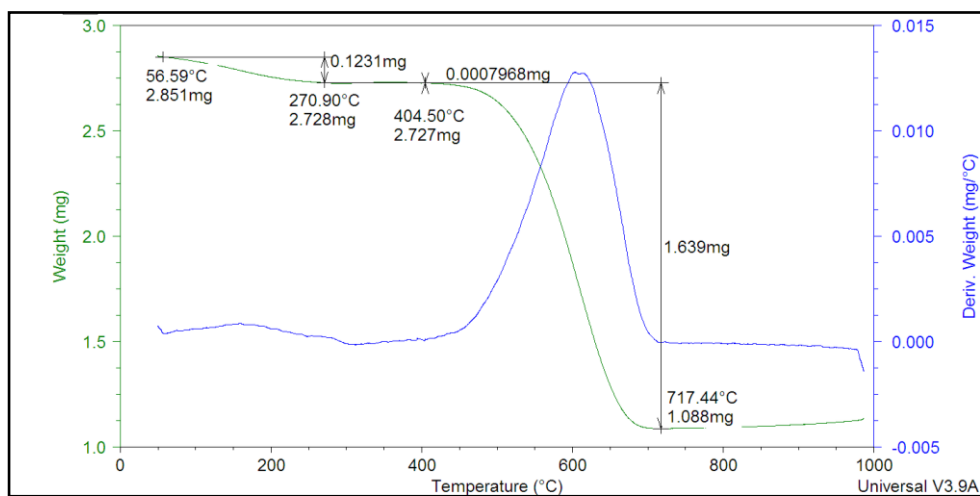


Figura A.5.3.3 Termograma del catalizador tipo oxido de hidrotalcita HT-50(G). Después de reacción. Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

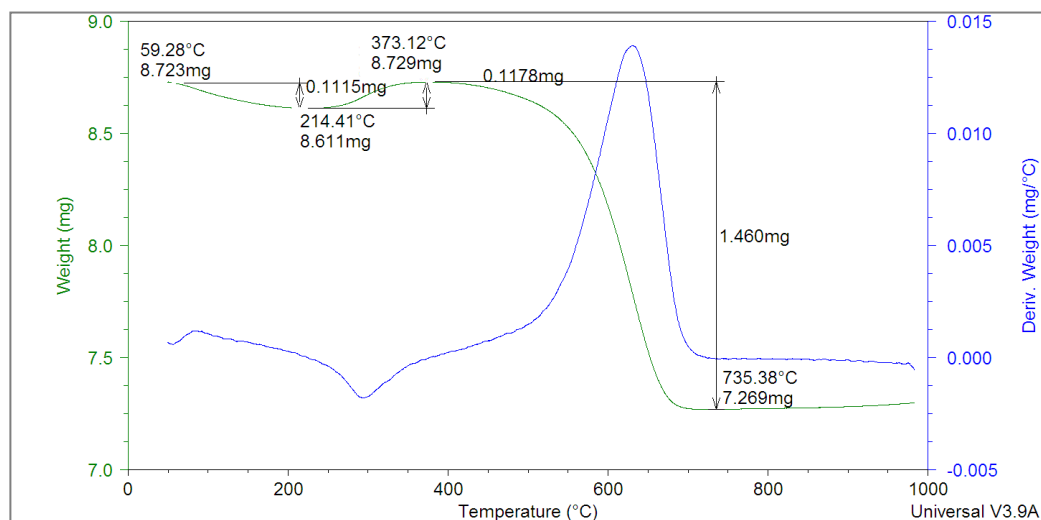


Figura A.5.3.4 Termograma del catalizador de referencia Ni/Al₂O₃. Después de reacción. Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

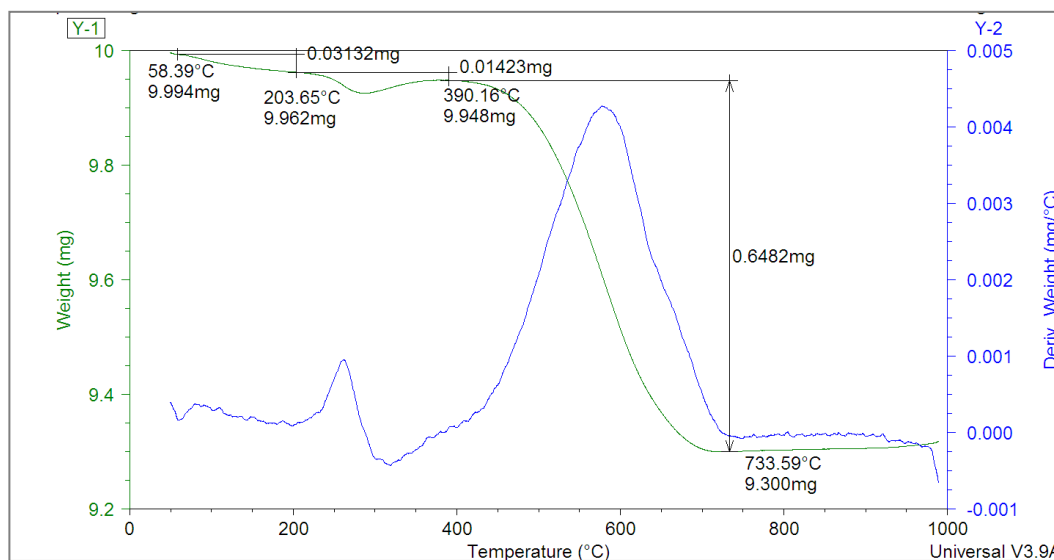


Figura A.5.3.5 Termograma del catalizador de referencia Ni/MgO. Después de reacción. Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

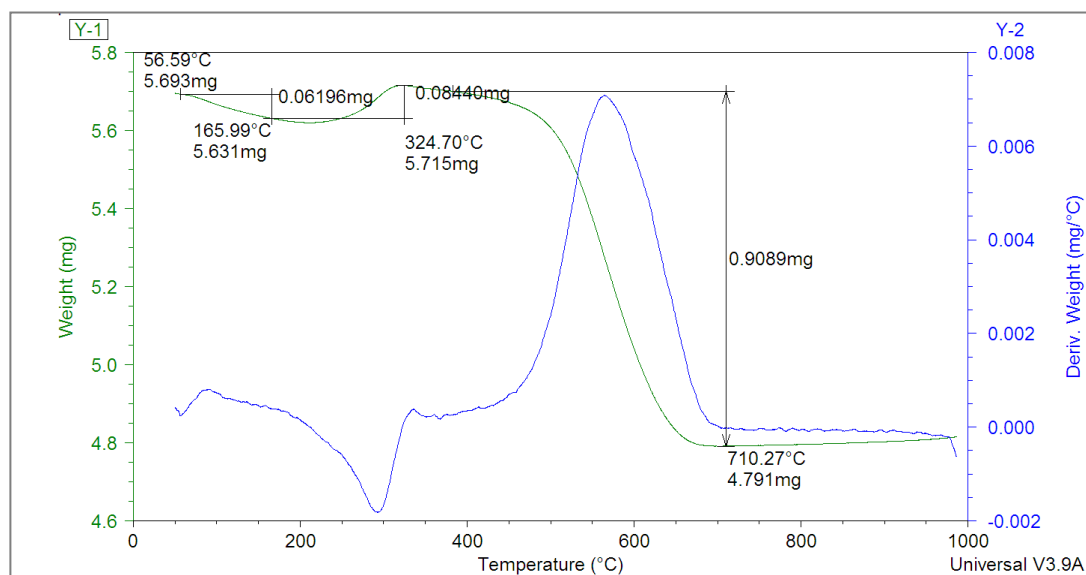


Figura A.5.3.6 Termograma del catalizador tipo HT-50 (cp) con Pt. Después de reacción. Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

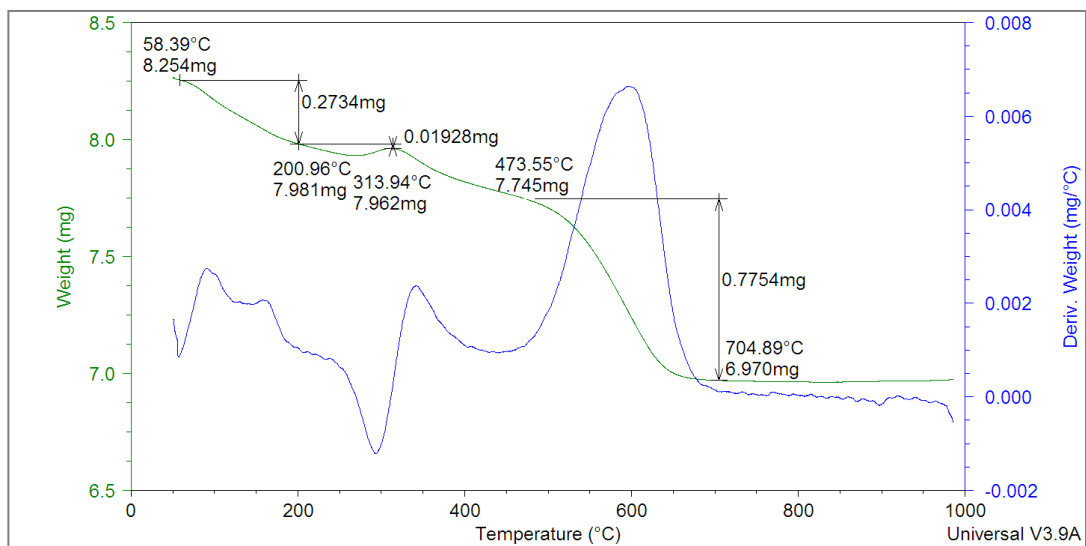


Figura A.5.3.7 Termograma del catalizador tipo HT- 50(cp) con Rh. Después de reacción. Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

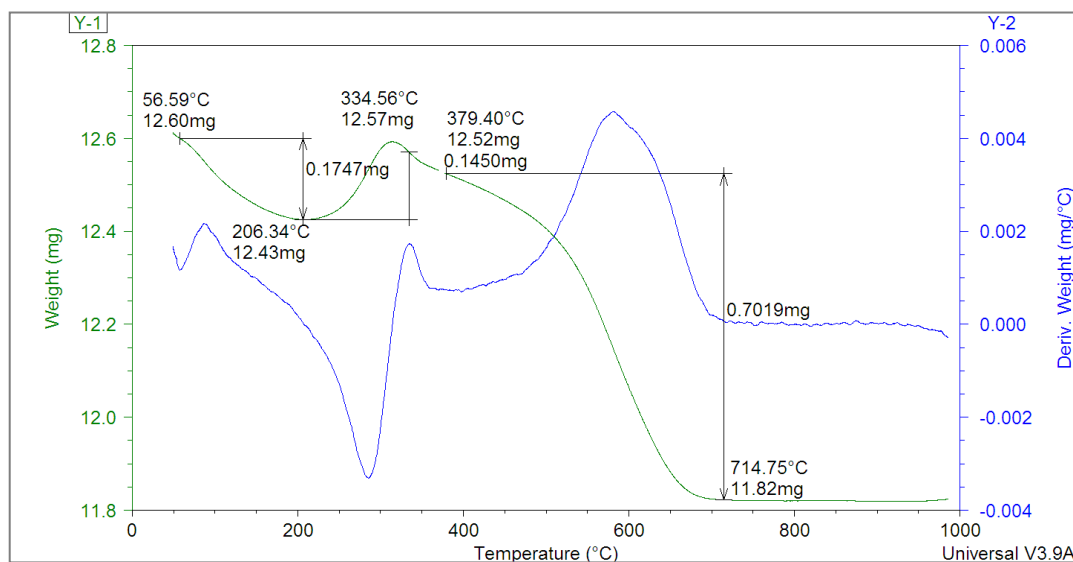


Figura A.5.3.8 Termograma del catalizador tipo HT-50 (cp) con Ru. Después de reacción. Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

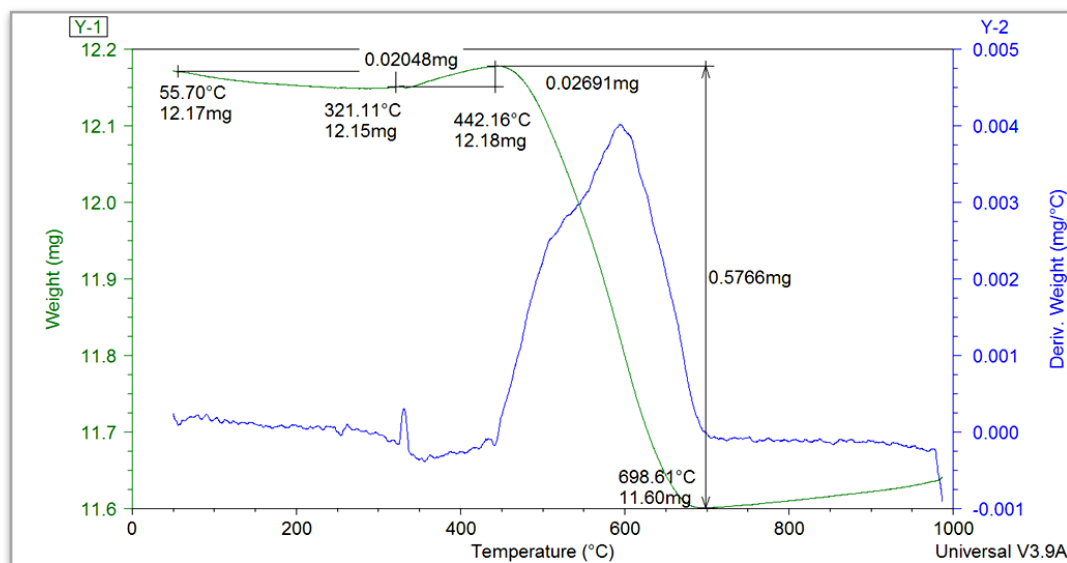


Figura A.5.3.9 Termograma del catalizador comercial. Después de reacción. Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min

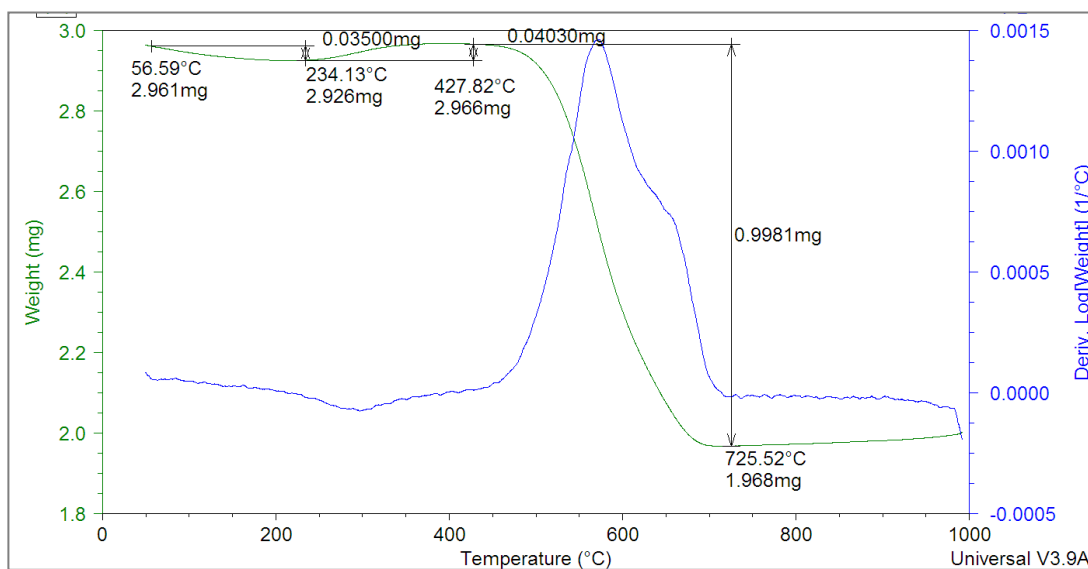


Figura A.5.3.10 Termograma del catalizador tipo HT-50 (cp) con Ru sin reducir.

Después de reacción. Condiciones: Tiempo de isoterma= 2h, Faire=100ml/min, Intervalo de temperatura=50-1000 °C, masa de muestra=7-10 mg, rampa de calentamiento =10 °C/min