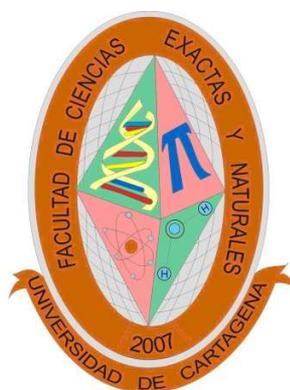


**COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE METANO SOBRE ÓXIDOS
MIXTOS TIPO HIDROTALCITAS DE NÍQUEL/HIERRO
OBTENIDOS VÍA COPRECIPITACIÓN**

ROBERTO CARLOS DAZA TORRENEGRA



**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
PROGRAMA DE QUÍMICA
2014**

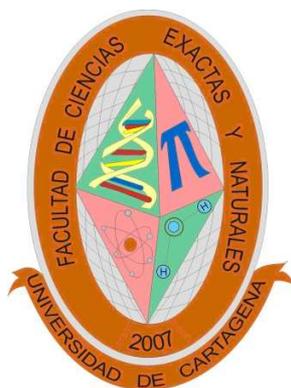
**COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE METANO SOBRE ÓXIDOS
MIXTOS TIPO HIDROTALCITAS DE NÍQUEL/HIERRO
OBTENIDOS VÍA COPRECIPITACIÓN**

ROBERTO CARLOS DAZA TORRENEGRA

AIDA LILIANA BARBOSA LÓPEZ Ph.D.

Docente del Programa de Química

Trabajo de grado para optar al título de Químico



**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
PROGRAMA DE QUÍMICA
2014**

Nota de aceptación:

Firma del jurado

Firma del jurado

Cartagena, febrero 2014

A la memoria de mi padre, Alberto Daza, siempre soñó un hijo con este tipo de logros, y aunque se encuentre allá en el cielo, nosotros lo tendremos presente hasta que toque encontrarnos, dedico esto a mi madre Sara Torrenegra y mi hermano Carlos Daza, quienes quiero mucho y que a la distancia los echo de menos, son la familia más bella en este planeta. A mi Tío Miguel Daza, en su condición de Papa le dedico esto más que a nadie, si por un momento dudo de mí, eso se lo agradezco así como también su incondicional apoyo moral y económico desde que empecé mi vida hasta estos días. A mi tía Idalis Artuz e hijas, les debó su apoyo en el momento más crítico que es empezar de cero. A mi comadre Nuris Yolima y Compadre Santiago Paternina también les dedico esto, que es fruto de sus consejos y apoyo moral son una de mis familias y espero que pronto estén nuevamente conmigo, como debe de ser. A Sory, la quiero muchísimo, su amistad me ha dado mucho que ganar, nunca podré olvidar su lucha diaria por hacerme una persona mejor, le deseo la mayor felicidad. A mis amigos y conocidos les dedico esto, a los que dudaron de mis capacidades y pensaron que no lograría culminar este reto también se merecen un lugar.

AGRADECIMIENTOS

A todo el grupo de trabajo que integra el laboratorio de catálisis y nuevos materiales, LICATUC, ellos me enseñaron a valorar la educación y la investigación como fuente generadora de valores como amor por el arte y sacrificio por nuestros sueños, haber logrado conseguir la consecución de este trabajo se lo debo a muchas personas que conforman este grupo de investigación, le agradezco a Eberto López, su valiosa cuota de compañerismo y compromiso hizo posible en gran medida la culminación de este trabajo. A Javier Caraballo y Andrés F. Vega quienes nunca dudaron de que esto finalizaría de buena manera y en vez de aportar desazón en los malos momentos, aportaron al final su granito de arena en este largo proceso. Mucho de lo que es este trabajo también se lo debo a la profesora líder del grupo, Aida Liliana Barbosa y quien es para mí una persona invaluable en el programa de Química de la facultada de Ciencias Exactas y Naturales, su amor y empeño por un buen acabado en el trabajo, nos infunde coraje y ganas de dar hasta la última gota de sudor por la excelencia, a ella le agradezco haberme hecho reír en los momentos en donde más crítico era el desafío, las metas trazadas en el camino son mayores a las del principio, esto se lo agradezco a esa gran mujer, todavía me siento en deuda con ella pero sentí tener resistencia y fortaleza, Ante la crítica tan abrumadora de la gente surgió en mi más interés por demostrar que estaban equivocados y que era diferente, no estaba dispuesto a diseccionar a nadie, a ellos también les agradezco su errado criterio, esto es su sueño que de no verse cumplido me remordería haber renunciado sin realizar el intento. A mis profesores y maestros por quien seré un gran químico y muy especialmente a Dios le agradezco vida y salud, el haberme colmado de gente buena y permitido llegar tan lejos. Y a todas aquellas personas que directa o indirectamente se relacionaron con este trabajo les agradezco con inmensurable aprecio.

CONTENIDO

pág.

RESUMEN.....	14
INTRODUCCIÓN.....	16
1. PRELIMINARES.....	18
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	18
1.2 OBJETIVOS DEL PROYECTO.....	19
1.2.1 Objetivo General.....	19
1.2.2 Objetivos Específicos	19
1.3 MARCO CONCEPTUAL.....	20
1.3.1 Antecedentes en la solución del problema.....	20
1.3.2 Marco Teórico	24
1.4 ALCANCE	38
1.5 JUSTIFICACIÓN	38
1.6 HIPÓTESIS (OPCIONAL).....	39
2. METODOLOGÍA DEL PROYECTO	40
2.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES.....	40
2.1.1 Síntesis de los precursores HTlcs.....	40
2.2 Caracterización de los precursores HTlcs NiFeCO_3 y las estructuras hidrotalcíticas calcinadas a 400°C	41
2.2.1 Análisis de Absorción Atómica (A.A).....	41
2.2.2 Análisis espectroscopico (FT-IR-MIR)	42

2.2.3	Análisis Difraccion de rayos X (DRX).....	43
2.2.4	Análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB)	44
2.3	DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS DE REACCIÓN	53
2.3.1	Reactores utilizados	53
2.3.2	Alimentación, sistema de medida y control de flujo de gases.	55
2.3.3	Análisis de gases de salida y sistema de adquisición de datos.....	57
3.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	60
3.1	Análisis de Absorción Atómica.....	60
3.2	Análisis de espectroscopio FT-IR.....	60
3.2.1	Análisis FT-IR de las hidrotalcitas sin calcinar.	60
3.2.2	Análisis FT-IR de las hidrotalcitas calcinadas.	61
3.3	Análisis de difracción de rayos x en polvo (DRX).....	62
3.3.1	Análisis DRX de las hidrotalcitas sin calcinar.....	62
3.3.2	Análisis DRX de las hidrotalcitas calcinadas.....	62
3.4	Análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB)	63
3.5	RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE OXIDACIÓN TOTAL DE METANO.....	65
4.	CONCLUSIONES.....	69
	RECOMENDACIONES.....	71
	BIBLIOGRAFÍA.....	72

LISTA DE TABLAS

	pág.
TABLA 1 COMPOSICIÓN DE LAS SOLUCIONES EMPLEADAS EN LA SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES CATALÍTICOS.	40
TABLA 2 MOLES DE NITRATOS DE HIERRO Y NÍQUEL MEDIANTE LOS CUALES SE OBTIENEN EXACTAMENTE LAS RELACIONES MOLARES.	41
TABLA 3 PORCENTAJES PESO A PESO Ni Y Fe OBTENIDOS POR AA EN LOS SÓLIDOS OBTENIDOS.	42
TABLA 4 PORCENTAJES PESO A PESO Ni Y Fe OBTENIDOS POR AA EN LOS SÓLIDOS OBTENIDOS.	42
TABLA 5 RESULTADOS DEL ANÁLISIS CUANTITATIVO NORMALIZADO EDS PARA LOS PRECURSORES HIDROTALCÍTICOS SINTETIZADOS.	53
TABLA 6 CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL CROMATOGRAFO AGILENT MODELO 6890N.	57
TABLA 7 TIEMPOS DE RETENCIÓN DEL METANO Y DEL DIÓXIDO DE CARBONO EN LA COLUMNA EMPACADA CARBOXEN 1000 UTILIZADA EN EL CROMATOGRAFO DE GASES.	57
TABLA 8 GRUPOS FUNCIONALES REPRESENTATIVOS Y SU RESPECTIVO ESPECTRO INFRARROJO.	61
TABLA 9 CONDICIONES DE CORRIDA, TEMPERATURA DE LIGHT-OFF Y SISTEMA CATALÍTICO UTILIZADO EN ESTE TRABAJO.	68
TABLA 10 CONDICIONES DE CORRIDA, TEMPERATURA DE LIGHT-OFF Y SISTEMA CATALÍTICO UTILIZADO EN DIFERENTES ESTUDIOS REPORTADOS EN LA LITERATURA.	69

LISTA DE FIGURAS

	pág.
FIGURA 1 ESTRUCTURA DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES [5].....	26
FIGURA 2 DIAGRAMA INTENSIDAD VS LONGITUD DE ONDA, FUENTE [57]	33
FIGURA 3 DIFRACCIÓN DE LOS RAYOS X SOBRE LOS PLANOS CRITALINOS, FUENTE [57].....	34
FIGURA 4 DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X, FUENTE [58]	35
FIGURA 5 PARTES DEL SISTEMA GENERAL DE CROMATOGRAFÍA DE GASES, FUENTE [59].....	37
FIGURA 6 ESPECTROS FT-IR DE LA SERIE DE HIDROTALCITAS SINTETIZADAS SIN CALCINAR....	43
FIGURA 7 ESPECTROS FT-IR DE LA SERIE DE HIDROTALCITAS SINTETIZADAS CALCINADAS.	43
FIGURA 8 ESPECTROS DRX DE LA SERIE DE HIDROTALCITAS 2:1 Y 5:1 SIN CALCINAR.	44
FIGURA 9 ESPECTROS DRX DE LA SERIE DE HIDROTALCITAS SINTETIZADAS Y CALCINADAS	44
FIGURA 10 MICROFOTOGRAFÍAS SEM DEL PRECURSOR HIDROTALCITICO 2:1 SIN CALCINAR, AUMENTO 200X	45
FIGURA 11 ANÁLISIS EDS DEL PRECURSOR HIDROTALCITICO 2:1 SIN CALCINAR, AUMENTO 200X, TIEMPO DE ADQUISICIÓN 15S, TIEMPO DE PROCESAMIENTO 3S, VOLTAJE DE ACELERACIÓN 15 KV.	45
FIGURA 12 MICROFOTOGRAFÍAS SEM DEL PRECURSOR HIDROTALCITICO 3:1 SIN CALCINAR, AUMENTO 200X.	46
FIGURA 13 ANÁLISIS EDS DEL PRECURSOR HIDROTALCITICO 3:1 SIN CALCINAR, AUMENTO 200X, TIEMPO DE ADQUISICIÓN 15S, TIEMPO DE PROCESAMIENTO 3S, VOLTAJE DE ACELERACIÓN 15 KV.	46
FIGURA 14 MICROFOTOGRAFÍAS SEM DEL PRECURSOR HIDROTALCITICO 4:1 SIN CALCINAR, AUMENTO 200X.	47
FIGURA 15 ANÁLISIS EDS DEL PRECURSOR HIDROTALCITICO 4:1 SIN CALCINAR, AUMENTO 200X, TIEMPO DE ADQUISICIÓN 15S, TIEMPO DE PROCESAMIENTO 3S, VOLTAJE DE ACELERACIÓN 15 KV.	47
FIGURA 16 MICROFOTOGRAFÍAS SEM DEL PRECURSOR HIDROTALCITICO 5:1 SIN CALCINAR, AUMENTO 200X	48

FIGURA 17 ANÁLISIS EDS DEL PRECURSOR HIDROTALCÍTICO 5:1 SIN CALCINAR, AUMENTO 200X, TIEMPO DE ADQUISICIÓN 15S, TIEMPO DE PROCESAMIENTO 3S, VOLTAJE DE ACELERACIÓN 15 KV	48
FIGURA 18 MICROFOTOGRAFÍAS SEM DEL PRECURSOR HIDROTALCÍTICO 2:1 CALCINADO, AUMENTO 200X	49
FIGURA 19 ANÁLISIS EDS DEL PRECURSOR HIDROTALCÍTICO 2:1 CALCINADO, AUMENTO 200X, TIEMPO DE ADQUISICIÓN 15S, TIEMPO DE PROCESAMIENTO 3S, VOLTAJE DE ACELERACIÓN 15 KV	49
FIGURA 20 MICROFOTOGRAFÍAS SEM DEL PRECURSOR HIDROTALCÍTICO 3:1 CALCINADO, AUMENTO 200X	50
FIGURA 21 ANÁLISIS EDS DEL PRECURSOR HIDROTALCÍTICO 3:1 CALCINADO, AUMENTO 200X, TIEMPO DE ADQUISICIÓN 15S, TIEMPO DE PROCESAMIENTO 3S, VOLTAJE DE ACELERACIÓN 15 KV	50
FIGURA 22 MICROFOTOGRAFÍAS SEM DEL PRECURSOR HIDROTALCÍTICO 4:1 CALCINADO, AUMENTO 200X	51
FIGURA 23 ANÁLISIS EDS DEL PRECURSOR HIDROTALCÍTICO 4:1 CALCINADO, AUMENTO 200X TIEMPO DE ADQUISICIÓN 15S, TIEMPO DE PROCESAMIENTO 3S, VOLTAJE DE ACELERACIÓN 15 KV	51
FIGURA 24 MICROFOTOGRAFÍAS SEM DEL PRECURSOR HIDROTALCÍTICO 5:1 CALCINADO, AUMENTO 200X	52
FIGURA 25 ANÁLISIS EDS DEL PRECURSOR HIDROTALCÍTICO 5:1 CALCINADO, AUMENTO 200X, TIEMPO DE ADQUISICIÓN 15S, TIEMPO DE PROCESAMIENTO 3S, VOLTAJE DE ACELERACIÓN 15 KV	52
FIGURA 26 ESQUEMA GENERAL DE LA PLANTA UTILIZADA EN LOS ENSAYOS CATALÍTICOS DE LA COMBUSTIÓN TOTAL DE METANO.....	54
FIGURA 27 CROMATOGRAFO DE GASES UTILIZADO PARA LAS MEDICIONES DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA COMBUSTIÓN COMPLETA DE METANO	54
FIGURA 28 PLANOS DEL REACTOR DE LECHO FIJO UTILIZADO EN LA COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE METANO.....	55
FIGURA 29 CURVA DE CALIBRACIÓN DEL CONTROLADOR DE FLUJO MÁSSICO (CFM) DE METANO.	56
FIGURA 30 CURVA DE CALIBRACIÓN DEL CONTROLADOR DE FLUJO MASICO (CFM) DE AIRE.	56

FIGURA 31 CROMATOGRAMA DEL BLANCO AIRE.....	58
FIGURA 32 CROMATOGRAMA DEL BALNCO AIRE (VISTA MÁS DETALLADA).....	58
FIGURA 33 CROMATOGRAMA DEL BLANCO NITRÓGENO.....	58
FIGURA 34 CROMATOGRAMA DEL BLANCO NITRÓGENO (VISTA MAS DETALLADA)	58
FIGURA 35 CROMATOGRAMA DEL BLANCO METANO-ARGON.....	58
FIGURA 36 CROMATOGRAMA DEL BLANCO METANO-ARGON (VISTA MÁS DETALLADA)	58
FIGURA 37 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO PARA LAS HTLC Ni/Fe SIN CALCINAR.....	63
FIGURA 38 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO PARA LAS HTLC Ni/Fe CALCINADAS.....	64
FIGURA 39 CURVAS DE ACTIVIDAD PARA: (A) PRIMER CICLO DE HISTÉRESIS, (B) SEGUNDO CICLO DE HISTÉRESIS Y (C) TERCER CICLO DE HISTÉRESIS, EN LA COMBUSTIÓN DE METANO SOBRE HTLCS DE Ni – Fe, ÓXIDOS DE Ni (II) Y Fe (III), Y COMBUSTIÓN HOMOGÉNEA.	66

GLOSARIO

Óxidos mixtos: Son formados por dos elementos distintos y oxígeno como son la espinela tomándola como ejemplo.

Estructura hidrotalcita: Estructura cristalina similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$, en el cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros, al compartir sus orillas, forman láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes de Mg^{2+} , se reemplazan por Al^{3+} , se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva. Para comprender esta carga positiva se requiere de un anión que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua.

Ecuación scherrer: En difracción de rayos X y la cristalografía, es una fórmula que relaciona el tamaño de las partículas sub-micrométricas, o cristalitos, en un sólido a la ampliación de un pico en un patrón de difracción.

Distancia interplanar: La distancia entre dos planos de átomos paralelos adyacentes, con los mismos índices de Miller.

Angulo de difracción: es el ángulo que se observa cuando se distorsiona una onda por un obstáculo cuyas dimensiones son comparables a la longitud de onda.

Longitud de onda: se define como la distancia entre dos puntos sucesivos situados en la misma fase de un movimiento ondulatorio, por ejemplo, la distancia entre dos crestas o entre dos senos sucesivos de la onda, como en la radiación electromagnética.

Catalizador: Sustancia química, simple o compuesta, que modifica la velocidad de una reacción química, interviniendo en ella pero sin llegar a formar parte de los productos resultantes de la misma.

Actividad catalítica: Se puede definir como la propiedad de aumentar la velocidad de reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. En términos aplicados, es la capacidad de generar en un tiempo razonable una cantidad comercialmente importante de productos por unidad de sólido catalizador.

Selectividad catalítica: Es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias.

Estabilidad catalítica: Es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento.

Impregnación: Es un método para la preparación de un catalizador soportado, el cual consiste en impregnar el soporte con una solución de algún compuesto de la especie catalítica. Se prepara primero una disolución del compuesto de una concentración apropiada para lograr granos o cristalitas del tamaño deseados en la superficie. También se disuelven en la solución la proporción adecuada del promotor. Tanto el compuesto que genera el compuesto que genera la especie activa como el promotor deben ser fáciles de descomponer a temperaturas no muy elevadas.

Métodos autotérmicos: Son aquellos donde el soporte o el sólido catalítico es reservorio de oxígeno y la reacción en que se están empleando libera energía.

RESUMEN

Se sintetizaron óxidos mixtos del tipo Ni-Fe con estructuras del tipo hidrotalcitas en relaciones molares 2:1, 3:1, 4:1 y 5:1 Ni/Fe mediante el método de coprecipitación, posteriormente fueron lavadas y secadas a vacío a 60°C por 8 horas. Los sólidos obtenidos se calcinaron a 420°C por 8 horas. Los precursores del tipo hidrotalcita, así como los óxidos mixtos resultantes de la calcinación, fueron caracterizados por espectroscopia en el infrarrojo (FT-IR), absorción atómica (AA) y difracción de rayos X (DRX) y se probaron en la combustión catalítica de metano, usando un reactor tubular de lecho fijo, determinando su potencial para la oxidación, actividad y estabilidad con dos ciclos de reacción. Los espectros FT-IR mostraron las bandas características de los enlaces Ni-Fe, mientras que la relación molar de los óxidos fue calculada con la absorción atómica y Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX), los resultados de DRX permitieron reconocer las fases cristalinas de los óxidos derivados de las hidrotalcitas evidenciándose la fase Ni-O, no se pudo detectar la presencia de hierro por este análisis dada la naturaleza amorfa de sus óxidos producidos entre 300°C -500°C, otra razón fue la alta dispersión del hierro en el material que pudo apreciarse por estudios de SEM. Se puede demostrar que para relaciones de Ni:Fe superiores a 4 no se forma la fase hidrotalcítica gracias a técnicas químicas como Absorción atómica y composición química por sonda EDAS. Para relaciones cercanas a 2:1 la estructura hidrotalcita formada no fue estable y mostro perdida de actividad en la primera hora de reacción reacomodándose su estructura y fracturándose. Para relaciones altas Ni/Fe de 5:1 no se forma la estructura hidrotalcítica sino que se quedan finamente dispersados los óxidos sobre el material superficial carbonatada. Los análisis de caracterización obtenidos están familiarizados con los de la literatura encontrada siendo el catalizador Ni-Fe (3:1) el que mostró la mejor estabilidad térmica en la combustión de metano, con una temperatura Light-off para el primer ciclo de 555°C.

Palabras clave: hidrotalcitas, DRX, SEM combustión gas natural, cambio climático

ABSTRACT

Mixed oxides of Ni-Fe hydrotalcite structure were synthesized in molar ratios 2:1, 3:1, 4:1 and 5:1 Ni / Fe by the method of coprecipitation were subsequently washed and dried in vacuum at 60 ° C for 8 hours. NiFeCO₃ obtained solids were calcined at 420 ° C for 8 hours. The hydrotalcite precursors as well as the mixed oxides resulting from calcination were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), atomic absorption (AA) and X-ray diffraction (DRX) and tested in the catalytic combustion of methane, using a tubular fixed bed reactor by determining the potential for oxidation activity and stability with two reaction cycles. The FT-IR spectra showed the characteristic bands of the links Ni-Fe, while the molar ratio of the oxides was confirmed by atomic absorption, the DRX results allow recognition of the crystalline phases of the layered oxide double removed by calcination showing phases species related to Ni-O, could not detect the presence of iron by this analysis given the amorphous nature of their oxides between 300 °C -500 °C, the other was high dispersion ratio of iron in the material. To close relationships to 2:1 hydrotalcite structure formed was stable and showed no loss of activity in the first hour of reaction. For high Ni/Fe ratios of 5:1 hydrotalcite structure is not the form but the oxides on the surface carbonate material are finely dispersed. The obtained characterization analyzes are familiar with the literature of the catalyst being found Ni-Fe (3:1) which showed the best thermal stability in the combustion of methane, with a light-off temperature for the first cycle of 555 ° C.

Keywords: hydrotalcite, XRD, SEM. gas natural combustion, climatic exchange.

INTRODUCCIÓN

La combustión catalítica de metano (CCM) es una tecnología limpia aplicable a la combustión del gas natural, para obtener beneficios a nivel medioambiental, evitando la generación de compuestos químicos tóxicos como son los óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) compuestos volátiles orgánicos (VOC_x), además de conseguir un mayor rendimiento de la reacción de combustión y la reducción de los niveles de estos compuestos cada vez más abundantes en la atmosfera [1-3]. El problema por resolver es la obtención de especies solidas que sean estables a temperaturas superiores de 600°C y mejoren la eficiencia de esta reacción con una selectividad a los productos de reacción (dióxido de carbono y vapor de agua), para ello el catalizador deberá tener alta actividad y área superficial, debe ser capaz de mantenerse a altas temperaturas con bajas corrientes de metano, y además de ello presentar una buena estabilidad térmica en las temperaturas en la cuales se desarrolla la combustión de metano. Por ello se están presentando actualmente óxidos compuestos, con estructuras semejantes a las cerámicas y que podrían ser más activos en altas temperaturas. Alcanzar una tecnología aplicable no solo permitirá obtener beneficios a nivel de rendimiento de la reacción de combustión, sino que permitirá reducir los niveles de este compuesto presente en la atmosfera.

El metano es el hidrocarburo más abundante presente en la atmosfera, constituye hasta el 97% del gas natural formado por la descomposición anaeróbica de la materia orgánica. Sus niveles nunca jamás han sido tan elevados, se encuentra ligado a fuentes biogénicas, entre las cuales se encuentran minas de carbón, humedales y campos de gas, y fuentes antropogénicas entre las cuales el pastoreo, vertederos, basureros y la agricultura son las más renombradas. En la atmosfera el metano causa estragos, es un gas de efecto invernadero muy importante en la atmósfera de la Tierra con un potencial de calentamiento de 23 sobre un período de 100 años, esto indica que una tonelada de metano contribuye 23 veces más al calentamiento global que una tonelada de CO₂, en un periodo de 100 años, su potencial de calentamiento global en un periodo de 20 años es de 63. En 1998 su concentración más alta era de 1.745 ppm en el hemisferio norte [4].

Las hidrotalcitas (HTIcs) son una clase de nano estructuras anionicas de dos dimensiones, la estructura de las hidrotalcitas puede ser descrita como una capa de hidróxido tipo brucitas, Mg(OH)₂, donde una fracción de cationes divalentes coordinados octaédricamente por grupos hidróxidos han sido reemplazados isomórficamente por cationes trivalentes, dando laminas cargadas positivamente. La carga positiva neta es balanceada por aniones que se ubican en la región intercapa entre las hojas tipo brucita [5].

Una serie de estas hidrotalcitas basadas en níquel y hierro con relaciones molares 2:1, 3:1, 4:1 y 5:1 fueron preparadas por el método de coprecipitación, esta técnica de síntesis consiste en realizar una adición simultánea de una solución que contiene sales de los metales bivalentes y trivalente con una base en una solución que contiene carbonatos (se constituye como el reactor de síntesis) [6]. Los sólidos sintetizados fueron caracterizados mediante análisis de difracción de rayos X, absorción atómica, espectroscopia FT-IR y

SEM-EDX. Además de ello se probó la eficiencia, resistencia, actividad y estabilidad térmica de óxidos mixtos.

Las pruebas de actividad, estabilidad y resistencia de los óxidos mixtos fueron realizadas en un reactor de combustión de lecho fijo, en el cual 150 mg del catalizador son depositados en un tamiz molecular, situado justo al lado de este se encuentra una termocupla deslizante, el reactor tubular de lecho fijo se encuentra localizado en un horno y acoplado a un sistema de tuberías mediante las cuales se le suministra un flujo constante de aire seco y una mezcla de metano con argón, los gases de salida del reactor se encuentran en línea con un cromatografo por medio del cual se obtienen registros del consumo de metano a medida que la temperatura del horno es incrementada.

1. PRELIMINARES

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El gas natural es una fuente de energía no renovable, está compuesto principalmente por metano en cantidades que comúnmente pueden superar el 90 ó 95%, y suele contener otros gases como nitrógeno, dióxido de carbono, sulfuro de hidrogeno, helio y mercaptanos [7]. El gas natural en nuestro medio, se usa como fuente principal para distintas actividades ya sea en la industria, el comercio, la generación eléctrica, el sector residencial y el transporte vehicular. Mientras que en otros países se explota de mejor forma transformándolo en productos de valor agregado como el gas de síntesis precursor de industria petroquímica plástica. [8]. En Colombia no se ha llegado a explotar todo el potencial aplicativo de este gas, esto no se debe principalmente a la falta de profesionales en este campo del conocimiento, sino, a la falta de concientización de los organismos competentes para el manejo de este gas, logrando su conversión hasta hidrogeno, que como vector energético es mucho más costoso en la empresa de refinación, cuya producción a partir de una materia prima como el gas natural abundante en nuestro medio, redundaría en un beneficio industrial. Otro de los factores que conllevan este estudio es el efecto que sobre el cambio climático se produce debido las altas concentraciones de metano.

Una de las reacciones más empleadas en nuestro medio es la combustión de gas natural, la mayoría de estudios se han centrado en desarrollar convertidores catalíticos, para temperaturas bajas de combustión [1]. Hoy se emplean complejas mezclas de metales nobles como paladio y platino, con estabilizantes tipo arcilla y reservorios de oxígeno como óxidos de ceria o zirconio [9-11], que actúan reduciendo las emisiones de CO, compuestos volátiles orgánicos (VOCs), óxidos de azufre (SOx) y óxidos de nitrógeno (NOx).

En temperaturas altas de combustión, el uso de catalizadores se ha visto restringido debido a la sinterización de los metales preciosos que son la fase activa, a la fragilidad de las arcillas que son los estabilizadores y moldeadores de los catalizadores y a la falta de selectividad de los metales que resisten altas temperaturas. Por lo que en la última década se han probado con catalizadores alternativos basados en óxidos de metales de transición [12-15], perovskitas [16-20], hexa-aluminatos [21-23] y pirocloruros [24-26] en la combustión catalítica de metano, mostrando una menor actividad catalítica y un incremento en la temperatura de encendido (Light-off), en comparación de los catalizadores basados en metales nobles.

Entre los metales de transición, empleados en combustión se reportan hierro, níquel, cobalto [12, 13, 26]. Por lo que se hace necesario explorar nuevos materiales, que pudieran actuar establemente y selectivamente en la oxidación total de gas natural, específicamente metano, en particular para este proyecto se están proponiendo catalizadores tipo hidrotalcitas a base de hierro y níquel, las hidrotalcitas son compuestos muy estables, aunque a temperaturas mayores de los 300°C puede descomponerse y

formar especies aisladas de los óxidos de los metales utilizados, lo que puede llegar a afectar la selectividad y el rendimiento del proceso, en este estudio se sintetizaran diferentes relaciones molares Ni/Fe tratando de encontrar la relación más estable que pueda dar buenos rendimientos para la combustión de metano a temperaturas entre 300°C -800°C.

1.2 OBJETIVOS DEL PROYECTO

1.2.1 Objetivo General

- Sintetizar, caracterizar y evaluar catalizadores de hidrotalcitas de la serie de HTlcs Ni/Fe para la combustión total de corrientes ligeras de metano.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Llevar a cabo la síntesis de los precursores óxidos mixtos Ni/Fe mediante el método de coprecipitación hasta obtener sólidos mixtos de NiFeO, vía calcinación.
- Preparar los sólidos vía calcinación de los precursores y caracterizar mediante análisis de FT-IR, AA, SEM y DRX todos los sólidos sintetizados y determinar a partir de ello aspectos característicos de este tipo de compuestos sintetizados.
- Caracterizar los precursores óxidos mixtos Ni/Fe y los sólidos mixtos NiFeO mediante análisis FT-IR, AA, SEM y DRX encontrando sus principales características morfológicas.
- Determinar la eficiencia, estabilidad y actividad de óxidos mixtos Ni/Fe derivados de hidrotalcitas con relaciones molares Ni/Fe 2:1, 3:1, 4 :1 y 5:1 en el proceso de combustión catalítica de metano (CCM)
- Lograr posibles beneficios a nivel de rendimiento y contaminación ambiental en el proceso de combustión catalítica de metano a partir de uso, sin alcanzar aplicaciones tecnológicas.

1.3 MARCO CONCEPTUAL

1.3.1 Antecedentes en la solución del problema

Dentro de los estudios recientes en la combustión catalítica de metano se encuentran estudios relacionados con la actividad y estabilidad de los catalizadores. En este contexto Machej y col [27], prepararon hidrotalcitas de Cu y Mn, encontrando que esta estructura presenta mayor actividad de que los óxidos mixtos máxicos en la combustión de metano, también observaron que la actividad en la combustión depende de la relación (Cu+Mn)/Al y Cu/Mn debido al equilibrio que debe existir entre una alta dispersión de los óxidos dentro de la estructura laminar y al máximo contenido de sitios activos de los metales de transición, también se encontró que para relaciones bajas de Cu/Mn la formación de una buena estructura cristalina era afectada, por otro lado evidenciaron que la adición de Ce y Zr mejora la dispersión de los óxidos mixtos obtenidos después de calcinación y ayuda a mantener la distribución de las fases activas en la condiciones de reacción. Deborah y col [28], prepararon y estudiaron catalizadores NiMgAl y RhNiMgAl a base de precursores hidrotalcíticos en la oxidación parcial de metano a 550 y 770°C. Encontraron que los catalizadores con un alto contenido de Ni en su estructura muestran una alta actividad y estabilidad en la conversión de metano, mientras que los catalizadores con bajo contenido en Ni presentaron una rápida desactivación, además de una baja actividad catalítica.

Khajenoori y Rezaei [29], prepararon una serie de catalizadores de Ru, Rh, Ir, Pt y Pd soportados sobre alúmina-magnesia estabilizada, los catalizadores fueron evaluados en la oxidación parcial de metano obteniendo como resultados que los catalizadores de Ru y Rh presentan la mayor actividad catalítica y una significativa estabilidad después de 50 horas de reacción. Silva y col [30], sintetizaron una serie de perovskitas del tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ con $x = 0, 0.2$ y 0.4 bajo el método de combustión de urea y posteriormente fueron evaluados en la oxidación parcial de metano, obtuvieron como resultado que la sustitución del Ni por Co reduce el área superficial y un incremento en la temperatura de reducción, además la inserción de Co en la estructura reduce considerablemente la actividad catalítica en los ciclos de reacción llevados a cabo entre los 400 y 800°C, finalmente encuentran que no se observa una desactivación aparente en los catalizadores sometidos a las reacciones llevadas a cabo a 750°C y 24 horas.

Xiang y col [20], sintetizaron una serie de perovskitas de la forma $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ con $x = 0 - 0.5$, por el método sol-gel y posteriormente fueron evaluadas en la combustión catalítica de metano, encontrando que la actividad de las perovskitas se ve favorecida por la introducción de Ce en el sitio A de las perovskitas, el catalizador $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ fue el que presentó el mejor rendimiento en la combustión presentando una temperatura de 510°C para el 90% de conversión del metano, este comportamiento se puede explicar debido a que la inserción del Ce^{4+} en la estructura promueve las fuertes interacciones de esta con el oxígeno incrementando de este modo los electrones disponibles del ion Fe. Recientemente, Abbasi y col [31], realizaron un estudio cinético durante el envejecimiento térmico de catalizadores de Pt y Pt-Pd para investigar el efecto de la temperatura y las concentraciones de metano y agua en el rendimiento de los catalizadores para aplicaciones medioambientales. Encontraron que ambos catalizadores pierden gran parte de su actividad inicial como resultado de la exposición a 5% de agua. Observaron una reducción significativa en la actividad y la energía de activación a temperaturas de aproximadamente 550° C en presencia de agua durante el envejecimiento del catalizador.

Kinnunen y col [32], optimizaron la actividad del catalizador $\text{PdO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante el ajuste de la concentración de ácido carboxílico en la solución de impregnación. Los resultados mostraron que la actividad del catalizador está relacionada con la proporción de Pd/PdO_x. Los resultados también indican que la baja temperatura de la light-off se obtuvo cuando la proporción adecuada de PdO_x fue capaz de transformar al Pd metálico durante el calentamiento. La reconstrucción del catalizador durante el envejecimiento causó un aumento en la cantidad de sitios PdO y, con ello, una cierta pérdida de actividad del catalizador.

Hu y col [16], prepararon óxidos de perovskitas de tierras raras del tipo $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ y LaNiO_3 para la combustión de metano. Los resultados experimentales muestran que la actividad catalítica de $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$ fue mucho mayor que la del LaNiO_3 debido a la diferente estructura y propiedades superficiales.

Jiang y col [33], estudiaron la combustión sobre óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas ternarias de Co-Mg/Al; sus resultados revelan que la estructura, superficie específica, porosidad, estabilidad térmica y homogeneidad dependen de la concentración de cobalto en la matriz de las hidrotalcitas.

La combustión catalítica de CH_4 tiene una potencial aplicación en la generación de energía con emisiones bajas de contaminantes. Las hidrotalcitas son compuestos con muchas aplicaciones catalíticas. Su fórmula química general es general $[\text{M}_{1-x}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{An})_{x/n}$ donde M^{2+} y M^{3+} son cationes metálicos divalentes y trivalentes; An, un anión y $x = \text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}) = 0,25 - 0,33$, Jiratova y col [34], probaron HTlcs de Ni-Mn en la combustión de CH_4 , mostrando que su actividad dependió de la cantidad del metal en la superficie del catalizador, los de Ni mostraron la mejor actividad.

Lucre y col [35], en el 2009 usaron catalizadores de Co/Mg/Al con Ce como promotor y fueron probados en el reformado con vapor de metano (SRM). La adición de los promotores fue hecho por intercambio de aniones. La caracterización de los óxidos fue hecha por fotoelectrones de rayos X, Espectroscopia (XPS) y el análisis confirmó el Co^{2+} en forma libre en la superficie y la interacción con Mg y Al, en forma de solución sólida. Los catalizadores mostraron una gran afinidad con el agua y de inmediato fueron desactivados por la oxidación de los sitios activos.

En la relación estequiométrica de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ igual a 2 los catalizadores fueron activos y presento la deposición baja en emisión de carbono durante el tiempo de reacción a prueba. También una prueba con baja proporción molar alimentado con $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ igual a 0,5 y 1 se llevó a cabo para evaluar la estabilidad de los catalizadores de la descomposición de CH_4 y todos los catalizadores se mantuvieron estables durante 6 horas de reacción [35].

Shuigang Liu y col [36], en el 2008, ellos estudiaron compuestos mesoporosos de Ni-CaO-ZrO₂ con alta estabilidad térmica, que se han diseñado y empleado en la reforma de CO_2/CH_4 . El nanocompuesto con Ni/Ca/Zr exhibió una excelente actividad resistividad a la formación de coque prominente. El tamaño de los cristallitos de Ni fue efectivamente crítico para la formación de coque.

Luciene P.R y col [37], en 2008, estudiaron el efecto de la adición de metales nobles y las propiedades catalíticas del $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que fueron evaluadas para el reformado con vapor de metano. Los catalizadores de Al_2O_3 fueron preparados con la adición de diversos metales nobles [Pt, paladio, Ru e Ir (0.3 wt.%)] por el método de impregnación y caracterizados por espectroscopia Ultravioleta UV-vis, la reducción a temperatura programada (TPR) y la oxidación a temperatura programada (TPO) de los catalizadores reducidos. Los espectros del Ultravioleta – UV – vis de las muestras indican que, las grandes cantidades del cobalto soportado, forman la especie del Co en la cual el cobalto está en simetrías octaédricas y tetraédricas. No se encontró ningunos picos destinados a la especie del cobalto y aluminato para los catalizadores ascendidos y no ascendidos del cobalto. Los análisis de TPO mostraron que la adición de los metales nobles en el catalizador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lleva a un estado metálico más estable y menos susceptible al proceso de la desactivación durante la reacción de reformado. El $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ascendido con platino, mostró una estabilidad y una selectividad más altas para la producción de H_2 durante el reformado con vapor del metano.

M.E. Rivas y col [38], en 2008, estudiaron una serie de óxidos tipo perovskita LaNiO_3 los precursor de los óxidos tipo perovskita fueron sintetizados por el método de citrato sol-gel y por la coprecipitación utilizando K_2CO_3 como agente de precipitación.

Una muestra LaNiO_3 adicional que se utiliza como de referencia fue preparado por impregnación de La_2O_3 con una solución de nitrato de níquel. La caracterización de los óxidos sintetizados tipo perovskita fueron por difracción de rayos X (ex situ e in situ), reducción a temperatura programada y la espectroscopia de fotoelectrones. Además, los cambios en la superficie producida durante la reacción fueron seguidos por técnicas como termogravimetría análisis de microscopía electrónica y espectroscopia de fotoelectrones [38].

Steven Corthals y col [39], en 2008, estudiaron el reformado de metano con catalizadores de Ni soportado en Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 y MgAl_2O_4 . Se demostró que el apoyo del catalizador de Ni soportado en MgAl_2O_4 promovido tanto con CeO_2 y ZrO_2 son catalizadores prometedores de reformado de metano en seco con dióxido de carbono, la promoción simultánea con CeO_2 y ZrO_2 tiene una gran influencia en la cantidad de coque y el tiempo de servicio del catalizador de la cantidad de coque.

El análisis de difracción de rayos X indica la formación de una mezcla de óxidos de la forma $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, en forma de cristales. En particular, la incorporación de pequeñas cantidades de Zr en la estructura de la fluorita CeO_2 establece la reforma de la catálisis en seco [39].

Adolfo E. Castro Luna y col [40], en 2008, ellos estudiaron La influencia del K, Sn, Mn y Ca en el comportamiento de un catalizador de $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$, preparado por el método sol-gel. Con el fin de medir la actividad y su resistencia al coque, el catalizador no modificado mostro en la reacción de reformado de metano en seco, un alto depósito de carbono, durante más de 30 h de funcionamiento. La introducción de 0,5 wt% de los metales mencionados mostró, para el caso del potasio como catalizador modificado, en comparación con el catalizador inicial, un bajo depósito de carbono después del período de la misma operación. En el caso de Ca, Mn y Sn, hubo una drástica reducción de la

actividad catalítica y un aumento significativo en la deposición de carbono observado durante el período de tiempo bajo estudio.

Fonseca y col [41], en el 2005, usaron catalizadores preparados a partir de precursores hidrotalcíticos, caracterizados y probados en la reacción de vapor de reformado de metano para producir hidrógeno. Los precursores fueron sintetizados por la técnica tradicional, de coprecipitación de Ni, Mg y Al de nitratos con carbonatos. Los óxidos fueron analizados mediante espectrofotometría de absorción atómica, superficie específica, difracción de rayos X (DRX), temperatura programada reducción (TPR) con el H₂. Las pruebas demostraron que la conversión catalítica de metano fue alta junto con la producción de hidrogeno con una gran estabilidad durante el tiempo de reacción, la relación molar de alimentación fue de H₂O/CH₄ igual a 2.

Jiang y col [33], sintetizaron óxidos del tipo Co_xMg_{3-x}/Al con varios valores de x a partir de precursores hidrotalcíticos a 800°C, los resultados muestran que el Co puede ser dispersado homogéneamente dentro de la matriz hidrotalcítica, determinando la estructura, el área superficial y porosidad de los óxidos. De la misma forma determinaron que la estabilidad de los catalizadores depende de la concentración de Co en la hidrotalcita y en general presentan una buena actividad catalítica en la combustión de metano. El catalizador Co_{1.5}Mg_{1.5}/Al mostro la mejor actividad de combustión teniendo una temperatura de ignición de 450°C y combustión completa a los 600°C. La actividad catalítica de los óxidos sintetizados está estrechamente relacionada con la fuerte interacción Co-Mg/Al de los óxidos mixtos de acuerdo con los resultados mostrados por TG-DSC y TPR.

F. Basile y col [42], en 1998, estudiaron la actividad catalítica de dos catalizadores de Ni₁₀Mg₆₁Al₂₉ y Rh₁Mg₇₁Al₂₈. Obtenidos por calcinación y la reducción de la hidrotalcita tipo HT. Los precursores Investigados en la oxidación catalítica parcial de (CPO) y CO₂ en el reformado de metano tuvieron unos tiempos bajos de contacto. La caracterización de las muestras después de diferentes tratamientos térmicos mostró que la preparación a través de precursores HT representa una forma sencilla y reproducible para obtener catalizadores, caracterizados por cristales metálicos altamente dispersados y estabilizados dentro de una matriz inerte con una alta área superficial.

La reforma de metano con CO₂ arrojó tiempos bajos de contacto confirmando la alta actividad de los catalizadores obtenidos a partir de precursores de HT, con una mayor actividad de níquel hacia el CO₂ [43].

J. Carvajalino, A. Barbosa, sintetizaron la serie de hidrotalcitas (HTIcs) 3, 4 y 5:1 Ni / Fe, los resultados de sus resultados de DRX permitieron reconocer fases cristalinas con óxidos de níquel, se observó un aumento de la cristalinidad cuando se incorporó más níquel en la estructura, Los resultados de FT-IR obtenidos en esta investigación permitieron observar picos correspondientes a fases de óxidos, nitratos y carbonatos y agua tanto en los óxidos calcinados como en los precursores, Los resultados de análisis por espectroscopia Raman que se obtuvieron, muestran una pérdida de la cristalinidad de los catalizadores obtenidos vía calcinación de sus precursores a 420°C con respecto a sus precursores. En el análisis del comportamiento del catalizador en el proceso de CCM, se observaron comportamientos similares para los tres catalizadores, entre temperaturas de 400-650°C se mostró un aumento significativo en la conversión de CH₄, partiendo de

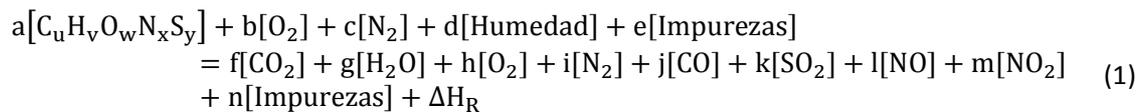
porcentajes bajos, pasando por el light-off (temperatura a la cual se da el 50% de conversión del metano) y alcanzando una conversión del 80% a 650°C aproximadamente. El light-off para cada reacción fue de 566,1°C; 596,7°C y 560,5°C para los catalizadores Ni-Fe 3:1, 4:1 y 5:1 respectivamente [6].

1.3.2 Marco Teórico

- **Combustión:**

Las propiedades más relevantes de los combustibles son: la composición (y contenido de impurezas), la entalpia estándar de reacción (también llamada poder calorífico, en valor absoluto); la densidad, viscosidad y coeficiente de dilatación (para el almacenamiento y transporte); la entalpia de vaporización (conviene que sea baja); la presión de vapor (conviene que sea alta para que no haya que gasificar artificialmente); los límites de ignición (por chispa), autoinflamación y extinción, la toxicidad y la compatibilidad con otros materiales (tubos, juntas, válvulas, bombas, etc).

La reacción de combustión puede ponerse de una forma general, que sirve a la vez de balance másico y energético, como:



Donde $[C_uH_vO_wN_xS_y]$ se refiere a un mol de materia combustible (un compuesto o una mezcla de compuestos), aunque si no se sabe la estructura molecular se refiere todo a un kilo de combustible, y para gases se usan valores molares o volumétricos indistintamente. Las constantes a, b,..., n, dependen de las condiciones iniciales y finales, y como la ecuación 1 es indiferente frente a una constante multiplicativa, suele tomarse a = 1 (por mol de combustible), o bien $f + g + h + i + j + k + l + m = 1$ (por mol de productos gaseosos). Aunque en los combustibles líquidos y gaseosos la humedad y cenizas son despreciables, el carbón normal suele tener aproximadamente 5% en peso de humedad y hasta un 10% de cenizas.

Se denomina combustión teórica a la que sólo diera como productos CO₂ y H₂O (y SO₂ si hay azufre); es decir, en los productos no aparecerían los reactivos que no participaron en la combustión, ni disociados, ni oxidante sobrante. También se le llama a veces combustión estequiométrica, aunque conviene no olvidar que una reacción estequiométrica es aquella que muestra en que proporciones relativas cambia la composición, y tan estequiométrica es C+O₂=CO₂ como C+0.5O₂=CO. Por último, se llama combustión completa la que sólo daría como productos CO₂ y H₂O y el oxidante y materia inerte sobrantes.

Al cociente b/a en ecuación 1 se le llama relación aire/combustible. Es fácil ver que el aire teórico b_0 , necesario para la combustión completa de un combustible $C_uH_vO_wN_xS_y$ será $b_0 = (u + v/4 - w/2 + y)/0,21$ en valores molares o volumétricos.

Las variables que influyen en el proceso de combustión son:

- La composición (relación combustible / comburente y relación gas inerte / comburente),
 - La temperatura,
 - La presión,
 - El campo de velocidades,
 - La presencia de catalizadores (sustancias que aunque no parecen reaccionar, porque no se consumen, controlan el progreso de la reacción).
- **Catalizadores**

En los procesos heterogéneos el catalizador es el corazón del sistema y aumenta la velocidad de reacción, participando activamente en la transformación química e incluso en algunas oxidaciones desempeña una acción de intercambio entre reactivos y productos [42]. Para determinar si un sólido es activo en catálisis, es importante determinar su actividad, que tanto producto de interés se está produciendo Las más importantes son la actividad, selectividad y estabilidad.

La actividad se define como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc.[44]. La selectividad es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción. La estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la selectividad y la actividad durante un tiempo de determinado [44]. Los catalizadores más usados según la bibliografía consultada han sido los siguientes: Ni/Al_2O_3 , $Ni/MgO-SiO_2$, $Ni-ZrO_2/SiO_2$, CeO_2-ZrO_2/SiO_2

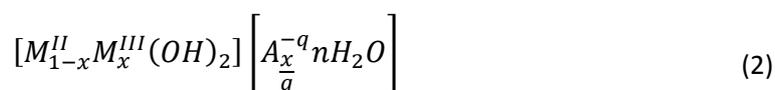
⇒ **Envenenamiento**

Un veneno es un agente presente en el medio de reacción, que reduce la actividad del catalizador. Esta impureza se une a un centro activo de la superficie del catalizador, normalmente mediante una fuerte quimisorción, e impide el acceso de reactantes a los centros activos de una forma reversible o irreversible. El envenenamiento puede ser temporal o permanente, selectivo o no selectivo [44].

⇒ **Coquización**

Está definida como la deposición física de especies provenientes de la fase fluida sobre la superficie del catalizador que da como resultado, el bloqueo de los sitios activos o de los poros [44].

Los hidróxidos dobles laminares tipo hidrotalcitas son materiales cuya estructura, amplia composición química, variable densidad de carga, propiedades de intercambio iónico, reactividad en el espacio intercapas, hinchamiento con el agua, propiedades reológicas y coloidales la clasifican un material de tipo arcilla [5]. Las HTIcs tienen fórmula general



Donde M^{II} y M^{III} son cationes de metales divalentes y trivalentes que con los hidróxidos forman una capa de carga positiva que se intercala con un intersticio con aniones A^{-q} y aguas de hidratación.

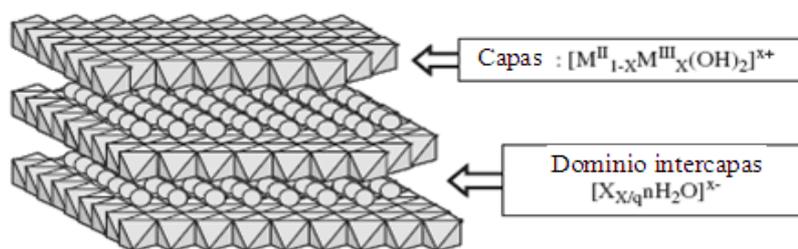


Figura 1 Estructura de hidróxidos dobles laminares [5].

Esta investigación propone el uso de óxidos mixtos de Ni, Fe obtenidos de la calcinación de hidróxidos dobles laminares con estructura tipo hidrotalcita para la transesterificación de aceite de higuera, variando la relación molar entre los metales y procurando lograr una área superficial alta de los óxidos obtenidos por calcinación de los HTIcs precursores.

La síntesis de las HTIcs es simple y poco costosa en el laboratorio e industrias. Muchos métodos permiten la preparación de materiales con propiedades físicas y químicas a medida adecuada para muchas aplicaciones. Para un catalizador de sistema, cuyos resultados de la actividad de un efecto de cooperación entre la población activa de fase y óxidos mixtos de apoyo, un precursor que contiene todos los componentes de forma homogénea distribuidos en la misma fase puede ser una opción adecuada. HTIcs son esos tipos de los precursores.

Los cationes metálicos se distribuyen homogéneamente en el interior del brucita hojas, calcinación y reducción de rendimiento bien dispersas, pequeñas partículas de metal y estable, en óxidos mixtos de apoyo [5].

⇒ Coprecipitación

Consiste en producir la precipitación simultánea del agente activo o del compuesto que lo genere, del promotor y del soporte. Para ello se prepara una solución de dichas especies y por modificación de alguna propiedad, como el pH, se provoca la precipitación conjunta de los distintos componentes en la proporción que interese [5].

- **Fundamentos de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).**

La espectrometría de absorción en el infrarrojo, es una de las técnicas más populares, usadas en la actualidad en diferentes procesos, tanto de caracterización como de medición o monitoreo de condiciones de estado, de algunos productos de corrosión, nitración, oxidación, sulfatación, degradación química [45], las técnicas basadas en FT-IR tienen un gran potencial para llegar a medir condiciones de acidez y basicidad en lubricantes usados, reemplazando de esta manera los tradicionales métodos típicos ASTM [46], la microscopia vibracional es un campo en donde la espectrometría de absorción en el infrarrojo muestra su gran accionar en el estudio de micro fases constituidas por diversos tipos de material polimérico [47], así como también su uso generalizado en estudios médicos, farmacéuticos y biológicos.

Hasta principios de los años ochenta, los instrumentos para la región del infrarrojo medio o fundamental eran en su mayoría de tipo dispersivo, contando con la presencia de redes de difracción. Sin embargo a partir de ese momento, tuvo un cambio espectacular en la instrumentación del infrarrojo medio, de tal manera que ahora la mayoría de los instrumentos son del tipo de transformada de Fourier.

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda entre 12800 y 10 cm^{-1} , tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como el de la instrumentación, es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones denominadas cercano medio y lejano, las aplicaciones más importantes de estas regiones se centran en el análisis cualitativo.

⇒ Teoría e absorción en el infrarrojo

Los espectros de absorción-reflexión en el infrarrojo de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado, de los distintos cambios energéticos, producidos en las transiciones moleculares de unos estados de energía vibracionales a otros. En este apartado se utilizara la absorción molecular, para ilustrar la naturaleza de estas transiciones, teniendo en cuenta que la frecuencia de energía absorbida coincide con la frecuencia de vibración molecular (esto es responsable de la absorción molecular)

⇒ **Cambios en el dipolo durante las vibraciones y las rotaciones.**

La radiación en el infrarrojo no es lo suficientemente energética, como para producir la clase de transiciones electrónicas que se dan en espectroscopia, cuando la radiación es de ultravioleta visible o rayos X. La radiación en el infrarrojo se limita en gran parte a especies moleculares, para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales.

Para que se produzca absorción en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar, como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. Solo en estas circunstancias el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios de amplitud de algunos de sus movimientos. Por ejemplo, la distribución de la carga alrededor de la molécula como la del ácido clorhídrico, no es simétrica ya que el cloro posee una mayor densidad electrónica que el hidrogeno. Por tanto el ácido clorhídrico posee un momento dipolar significativo y se dice que esta molécula es polar. Dado que esta molécula vibra, se produce una constante variación el momento dipolar, lo que origina un campo que puede interactuar con el campo eléctrico asociado a la radiación. Si la frecuencia de radiación coincide con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía, que origina un cambio de amplitud de la vibración molecular. Teniendo como consecuencia la absorción de radiación. De manera análoga la rotación de las moléculas asimétricas, alrededor de sus centros de masa, produce una variación periódica en el dipolo que puede interactuar con la radiación.

Cuando se trata de especies homonucleares como O_2 , N_2 o Cl_2 , el momento dipolar no sufre un cambio neto durante su la vibración o rotación, y como consecuencia este tipo de compuestos no absorbe en el infrarrojo.

⇒ **Transiciones rotacionales**

La energía necesaria para producir un cambio en los niveles rotacionales es muy pequeña y corresponde a radiaciones de 100 cm^{-1} o menores (>100 micrómetros). Dado que los niveles rotacionales están acuatizados, la absorción por los gases en la región del infrarrojo lejano se caracteriza por líneas discretas bien definidas. En los líquidos o los sólidos los choques o interacciones intramoleculares causan ensanchamientos de las líneas originando un espectro continuo.

⇒ **Transiciones vibracionales/rotacionales**

Los niveles de energía vibracionales están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los dos estados cuantizados corresponde a la región del infrarrojo medio. El espectro infrarrojo de un gas consta por lo general, de una serie de líneas muy próximas entre sí, debido a la existencia de varios estados energéticos rotacionales. Debido a la existencia de varios estados energéticos rotacionales para cada estado vibracional. Por otra parte, en los sólidos y en los líquidos la rotación está muy restringida, en este tipo de muestras, las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando solo los picos vibracionales algo ensanchaos.

⇒ Tipos de vibraciones moleculares

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente, como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de la molécula. Para una molécula sencilla biatómica o triatómica es fácil definir el número y la naturaleza de tales vibraciones y relacionarlas con las energías de absorción. Sin embargo en el caso de moléculas poli atómicas se hace difícil, sino imposible un análisis de esta clase, no solo a causa del gran número de centros de vibración que presentan las moléculas grandes, sino también por las interacciones que aparecen entre alguno de los de estos centros y que se deben tener en cuenta.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones, de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo de distancia inter atómica a lo largo del eje entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos, de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión. En una molécula que contiene que contiene más de dos átomos, son posibles todos los tipos de vibraciones, además puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si están involucran enlaces con un mismo átomo central. El resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones implicadas.

- **Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

Se constituye en una técnica de caracterización que permite realizar un estudio textural y morfológico de la superficie, eventualmente está asociado con una sonda que EDS que permite determinar la composición porcentual de los elementos químicos que están conformando el material.

⇒ Reseña histórica

Luego que De Broglie diera el fundamento teórico de que los haces electrónicos tienen propiedades de radiaciones electromagnéticas y por lo tanto pudieran ser similares a la luz, Busch llevo a la práctica las primeras lentes electromagnéticas y electrostáticas para haces de electrones acelerados.

Subsecuentemente diversos grupos de científicos, pensaron que estas lentes podrían disponerse para amplificar imágenes y de esta forma realizar un microscopio electrónico. Von Ardenne demostró en 1933, que se podrían recoger electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra bombardeada, por un haz de electrones acelerados por una diferencia de potencial de 1.2 kV.

Construyó ese año un aparato en el que un haz electrónico recorría la superficie de la muestra, mientras los detectores de los electrones emitidos por dicha superficie suministraban a un tubo de rayos catódicos (dispositivo como un monitor de televisión muy sencillo), una señal eléctrica proporcional a la intensidad de la emisión en cada instante. De esta manera obtuvo las primeras imágenes con una resolución de 0,3mm e inauguró un método que posteriormente se transformaría en la microscopia electrónica de

barrido. El mismo autor fue perfeccionando su instrumento durante la década de los años 30, hasta obtener una resolución de aproximadamente 40 nm [48].

Zworykin, Hillier y Snyder en 1942 realizaron un MEB con los lentes electrostáticos y un voltaje de aceleración de 9000 voltios (9kV) que alcanzó una resolución de 50nm. Este proyecto se abandonó por problemas de contaminación con aceite. Por otra parte, por problemas derivados de la situación de Alemania en la posguerra, Von Ardenne tuvo que dedicarse a otros aspectos de la física, y el microscopio electrónico de barrido no alcanzó el estado de perfeccionamiento, que permitiera su fabricación industrial en la década de los 50, como fue el caso del microscopio electrónico de transmisión. El avance tal vez más definitivo, previo a la producción industrial del MEB, fue el perfeccionamiento del detector más eficiente de electrones secundarios realizado por Everhart y Thornley en 1960, utilizando un centellador y una guía de luz. El centellador es un dispositivo que emite un fotón de luz, al recibir el impacto de un electrón: parte de esta luz entra en un cilindro de acrílico de índice de refracción (guía de luz) que por el fenómeno llamado reflexión total, conduce la luz sin mayores pérdidas de energía hasta un bulbo fotomultiplicador, que transduce la señal luminosa en una señal eléctrica y la amplifica. En 1965 aparece el estereoscanner de la casa Cambridge, un MEB que ofrecía una resolución de 20 nm y tuvo un resonante éxito comercial. Tal vez el más importante avance posterior ha sido la Aparición, en 1970, del cátodo de emisión de campo de Crewe y Wall, que al producir emisión de electrones por medio de una punta metálica delgadísima, aumentó la resolución de los MEB a 0,5 nm y posteriormente a 0,2nm. Sin embargo, el muy alto vacío requerido para el funcionamiento de este tipo de emisor de electrones retardó muchos años su aplicación industrial.

En el año de 1931 de forma independiente de la hipótesis del "material de onda" seguida por De Broglie varios años antes (1925). Ruska y col en Berlín, fueron trabajando en ME, pero estaban estudiando diferentes frentes, aprendiendo incluso que con la longitud de onda de los electrones, podría limitarse la resolución en el futuro en la microscopía de barrido MEB, usando la ecuación de De Broglie encontraron que la longitud de onda de los electrones, era al menos cinco órdenes de magnitud menor que la longitud de onda de la luz, usada en microscopía óptica, y así se consideró que el microscopio electrónico podría proporcionar mejor resolución que los microscopios de luz, y no había razón para abandonar este proyecto para la invención de un MEB perfeccionado, en 1932, Knoll y Ruska trataron de estimar el límite de resolución del microscopio electrónico, bajo la suposición de que la fórmula, que rige el límite de resolución de microscopio de luz, podría ser válida para ondas materiales, ellos reemplazaron la longitud de onda de la luz, por la longitud de onda de los electrones en un voltaje de aceleración de 75 kV. Un límite teórico de 0,22 nm resultó, un valor experimental alcanzado solo 40 años después. A través de estos cálculos, fue posible obtener un microscopio electrónico con mejor resolución, que uno de luz trabajando con alta magnificación. Las principales limitaciones técnicas han sido superadas, Ruska y Knoll trataron de implementar la fórmula de las lentes de Busch. Su trabajo resultó en la construcción del primer microscopio electrónico de transmisión (MET) en 1931, con una magnificación de 16, Knoll construyó en 1935 el primer microscopio electrónico de barrido con una resolución de 100 nm, pero en 1938 Von Ardenne expresa claramente los principios teóricos subyacentes del microscopio de barrido tal como se conoce hoy día, ya que era difícil competir con el MET en la resolución alcanzada para muestras delgadas, el desarrollo del MEB se orienta más hacia la observación de superficies de las muestras. El primer y verdadero SEM fue descrito y

desarrollado en 1942 por Zworykin, ellos mostraron que los electrones secundarios, proporcionan contraste topográfico por desviar el colector positiva con respecto a la muestra. Una de sus principales mejoras usaba un tubo multiplicador de electrones, como un preamplificador de la corriente de emisión de electrones secundarios. Él llega a una resolución de 50 nm, que todavía era considerado bajo en comparación con el rendimiento obtenible en TEM. Afortunadamente muchos científicos y tecnólogos reconocieron rápidamente la capacidad del SEM, para producir información tridimensional de las superficies de las muestras a granel en una amplia gama de escalas de longitud. En 1948, Oatley comenzó a construir un SEM basado en el microscopio de Zworykin. Después de este desarrollo, Smith (1956) muestra que el procesamiento de la señal se podría utilizar para mejorar micrografías. Tiempo después se presentó amplificación de la señal no lineal, y mejoró el sistema de escaneo. Además, también fue el primero en introducir un astigmador en el SEM para corregir imperfecciones de lentes cilíndricas.

En 1960, Everhart y Thornley mejoró en gran medida la detección de electrones secundarios. Un nuevo detector fue creado con una rejilla sesgada positivamente para recoger electrones, un centelleo de convertirlos a la luz, y un tubo de luz para transferir la luz directamente a un tubo fotomultiplicador [49].

En 1963, Pease y Nixon combinan todas estas mejoras en un solo instrumento: el SEM V con tres lentes magnéticas y un detector Everhart-Thornley (ETD). Este fue el prototipo para el primer equipo comercial SEM, desarrollado en 1965 por la Cambridge Scientific Instruments Mark I Stereoscan (Breton, 1999). El SEM estamos utilizando hoy en día no son muy diferentes de este primer instrumento.

En este método de análisis se utiliza un haz de electrones, en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEM sólo requiere que estas sean conductoras [50].

En esta técnica analítica encontramos diversas aplicaciones, no solo se aplica en el estudio de sustancias conductoras, aquellas muestras que conducen la electricidad o que no son metálicas, se les coloca encima un pequeño recubrimiento de oro [50], entre los usos de la microscopía electrónica de barrido encontramos aplicaciones en el estudio de piedras arsenisca [51], imágenes en vivo de células [52], toxicología [53] en la catálisis.

En la microscopía electrónica de barridos o SEM por sus siglas en inglés (scanning electron microscopy) una sonda fina de electrones con energías típicamente superiores a 40keV es localizado en el espécimen y escaneado a lo largo de un patrón de líneas paralelas, varias señales son generadas como resultado del impacto de los electrones incidente, los cuales son recopilados para formar una imagen o para analizar la superficie de la muestra. Estos son principalmente electrones secundarios, con energías de unos pocos diez eV, los electrones de alta energía de retrodispersión a partir del haz primario y característico de rayos X.

⇒ **Aberración en las lentes y límite del brillo en la resolución de SEM**

En la microscopía electrónica de barrido (SEM), la óptica electrónica es usada para magnificar el tamaño de la fuente de electrones, usualmente una pequeña punta de tungsteno es usada para formar una fuente lo más pequeña posible fuente. La magnificación es asegurada usando una serie de lentes condensadas, y una lente objetivo final también conocida como la sonda de formación de lente.

⇒ **Microscopía de rayos X con sonda de composición EDX**

El análisis químico del SEM es realizado por la cuantificación de la distribución de la energía e intensidad de las señales de rayos X generados por un haz de electrones enfocados. El EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), también conocido como EDS, XEDS, EDXA y EDXMA, es una técnica cualitativa y cuantitativa usada en el análisis elemental o la caracterización química de una muestra, que brinda información de la composición química elemental de muestras que estén constituidas con átomos cuyos números atómicos mayores a 3 [54]. Se basa en la interacción de una fuente de rayos X y una muestra, sus capacidades como herramienta de análisis químico se debe en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una única estructura atómica que le permite poseer una serie única de picos en el espectro de los rayos X [55]. Para estimular la emisión característica de rayos X del espectro de la muestra, un haz de partículas cargadas energéticamente, como electrones o protones o un haz de rayos X, es enfocado en la muestra objeto de estudio. En reposo, un átomo dentro de la muestra se encuentra en su estado fundamental (o no excitado) y sus electrones se encuentran en los niveles discretos de energía. El haz incidente excita a los electrones de los orbitales energéticos internos de los átomos de la muestra y los expulsa, creando una vacancia electrónica la cual será ocupada por un electrón de un orbital externo de mayor energía, la diferencia de energía entre el orbital interno y el electrón del orbital externo se libera en forma de rayos X. La cantidad de rayos X, así como su energía, emitidos desde la muestra pueden ser medidos por un EDS (Energy Dispersive Spectrometer). La energía de los rayos X emitidos depende de la diferencia energética entre el orbital y el electrón, y de la estructura atómica del elemento permitiendo identificar los elementos que constituyen la muestra, mientras que la intensidad de los picos permite cuantificar la concentración de dichos elementos dentro de la muestra [54, 55].

- **Técnica de difracción de rayos X**

Las técnicas de difracción de rayos X aplicadas al estudio de materiales cristalinos, permiten obtener en forma no destructiva importante información sobre distintos aspectos de los mismos. Esta técnica es imprescindible para determinar: fases cristalinas presentes, proporción relativa de las mismas, orientaciones cristalinas preferenciales (textura cristalográfica), tensiones residuales, microdeformaciones [56]. La difracción es un fenómeno característico de las ondas, que consiste en la dispersión de las ondas cuando se interaccionan con un objeto ordenado. Ocurre en todo tipo de ondas, desde las sonoras, hasta las ondas electromagnéticas como la luz, y también los rayos X. Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que podemos utilizar la difracción de rayos X como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular. Los R-X son radiación electromagnética

de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los R-X es el angstrom (\AA), igual a 10^{-10} m y los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 \AA mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 \AA . El espectro continuo. Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos X

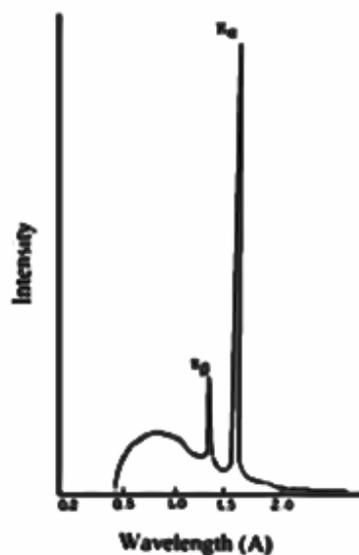


Figura 2 Diagrama intensidad vs longitud de onda, Fuente [57]

Los rayos X emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de intensidad con λ depende del voltaje del tubo. La figura muestra el tipo de curvas obtenidas. La intensidad es cero hasta cierta longitud de onda, llamada λ_{lim} , aumenta rápidamente hasta un máximo y entonces decrece sin un límite abrupto en la parte de larga longitud de onda. Esta radiación se denomina radiación continua o blanca, pues está formada igual que ocurre con la luz blanca por muchas longitudes de onda. El espectro característico. Cuando el voltaje de un tubo de R-X supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo. Dado que son picos estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como blanco se denominan líneas características. Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc en orden de λ creciente y todas juntas forman el espectro característico del metal usado como blanco. Normalmente únicamente las líneas K son útiles en difracción, las de λ más larga son absorbidas con demasiada facilidad. Hay varias líneas en el conjunto K, pero sólo las tres más intensas se observan en el trabajo de difracción habitual: son $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ y $K\beta_1$; para Mo las λ son aproximadamente: $K\alpha_1$: 0.709 \AA , $K\alpha_2$: 0.71 \AA , $K\beta_1$: 0.632 \AA Las líneas de R-X características fueron sistematizadas por Moseley, éste encontró que la longitud de onda de una línea particular

descendía conforme el n° atómico del emisor aumentaba. En concreto, encontró una relación lineal entre la raíz cuadrada de la frecuencia y el n° atómico $Z: \sqrt{\nu} = C(Z - \sigma)$ donde C y σ son constantes [58].

⇒ **Interacción de los R-X con la materia. Difracción.**

La interacción de los R-X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

a) Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción). b) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia. ¿Bajo qué condiciones el haz de R-X será difractado? Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados.

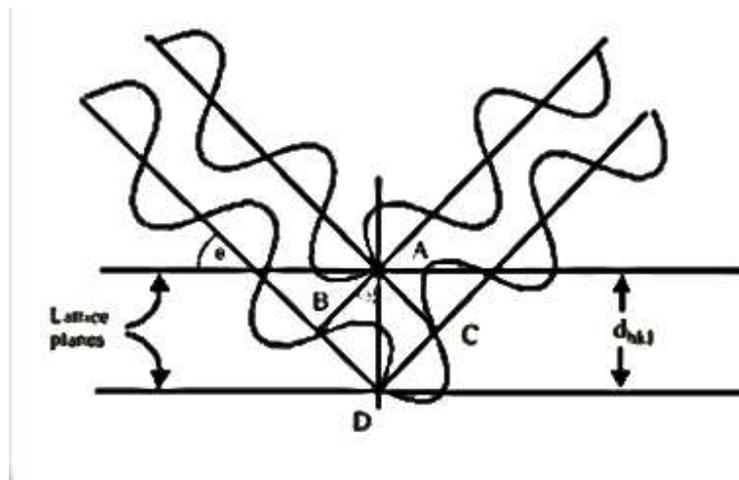


Figura 3 Difracción de los rayos X sobre los planos cristalinos, Fuente [57]

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda: $n\lambda = 2d \sin \theta$. Esta relación se conoce como Ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción; n se denomina orden de difracción y debe ser un n° entero consistente con $\sin \theta$ menor o igual que 1. En resumen, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que coopera un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados. En la figura se observa un difractograma típico. Las intensidades se toman como alturas de los

picos o para trabajos de más precisión las áreas. Al pico más intenso se le asigna un valor de 100 y el resto se reescala respecto a éste.

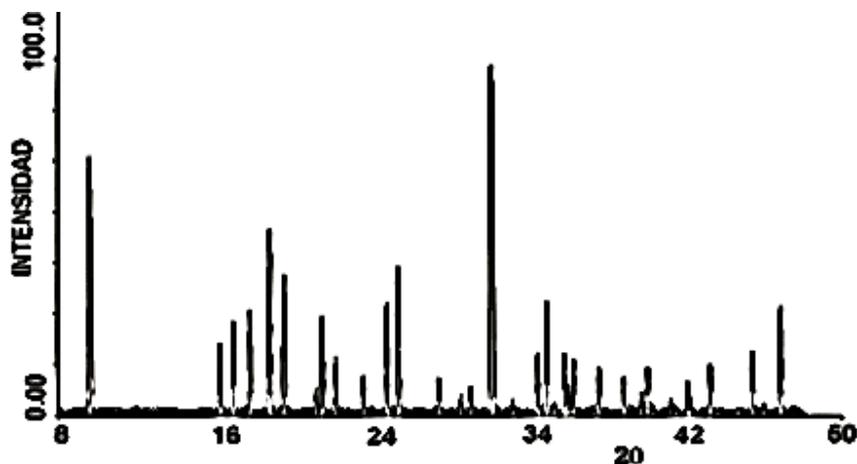


Figura 4 Diffractograma de rayos X, Fuente [58]

La anchura y la forma de los picos de los picos de un difractograma son el resultado de la combinación de factores instrumentales y de factores basados en la microestructura de la muestra. El perfil de línea instrumental se origina en el carácter no estrictamente monocromático, la divergencia del haz, la anchura de las ventanas, etc. La contribución de la muestra al ensanchamiento de los picos se debe fundamentalmente a dos factores: tamaño de cristal y tensiones. Los sólidos amorfos tienen estructuras caracterizadas por una ausencia de periodicidad y sólo se mantiene el orden de corto alcance. El resultado es una curva de dispersión de R-x mostrando uno o dos máximos con una anchura que puede llegar a los 10^0 . El proceso de determinación de una estructura mediante DRX comienza con la toma de datos con suficiente precisión en un intervalo amplio de 2θ . La siguiente etapa es el indexado, los programas más habituales para llevar a cabo el indexado son ITO, TREOR y DICVOL entre otros. La siguiente etapa, ajuste de perfil, permite asignar intensidades, forma y anchura de picos, background; existen dos técnicas diferentes: el método de Le Bail y el método de Pawley. Una vez obtenidas las intensidades de las reflexiones es necesario obtener una aproximación inicial de la estructura, para ello se pueden emplear métodos tradicionales como los de Patterson o directos así como métodos basados en el espacio directo. Por último se realiza el refinamiento de la estructura utilizando el método de Rietveld en el que se minimiza la diferencia entre la intensidad calculada y la medida experimentalmente.

- **Cromatografía de gases**

La cromatografía agrupa un conjunto importante y diverso de métodos que permite a los científicos, separar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, lo que en muchas ocasiones resulta imposible por otros medios. En todas las separaciones cromatográficas, la muestra se desplaza con una fase móvil, que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. Esta fase móvil se hace pasar a través de una fase estacionaria con la que es inmisible, y que se fija a una columna o a una superficie

sólida. La cromatografía clasifica de dos maneras, dependiendo del tipo de columna o de la fase móvil en cuestión, dependiendo del tipo de columna se clasifica en cromatografía plana o en columna, una clasificación más fundamental se logra si tenemos en cuenta el tipo de fase móvil, existe entonces cromatografía de gases, de líquidos y de fluidos supercríticos. Cabe resaltar que solamente la cromatografía de líquidos es la que puede llevarse a cabo en columnas o sobre superficies planas.

- **Cromatografía de gases, descripción general.**

La cromatografía de gases es una técnica muy utilizada para separar los diferentes compuestos volátiles de una muestra. La fase móvil es un gas inerte, (nitrógeno o helio) que transporta la muestra volatilizada en el inyector a través de la columna cromatográfica. La fase estacionaria generalmente está constituida por una columna de metil polisiloxano, o derivados de éste. Los diferentes compuestos se separan en función de su grado de volatilidad (punto de ebullición, peso molecular) y su afinidad por la fase estacionaria. Entre los detectores más utilizados caben mencionar el detector FID (ionización de llama) que por su alta versatilidad, hace posible la detección de un elevado tipo de compuestos

⇒ Requerimientos de la muestra en cromatografía de gases

- ✓ Suficiente Volatilidad: Las macro moléculas generalmente no tienen suficiente volatilidad (no pasan a fase gas en las condiciones instrumentales).
- ✓ Libre de residuos: Esta es una extensión del primer requerimiento. Las impurezas no volátiles en la matriz de la muestra puede derivar en contaminación del inyector y columna que degradará rápidamente la cromatografía.
- ✓ Estabilidad térmica: Los compuestos de interés no se deben degradar cuando se introducen en el inyector a alta temperatura (por encima de 300°C) o en la columna (por encima de 350°C). El 10-20% de todos los compuestos son adecuados para análisis por GC

Partes del sistema

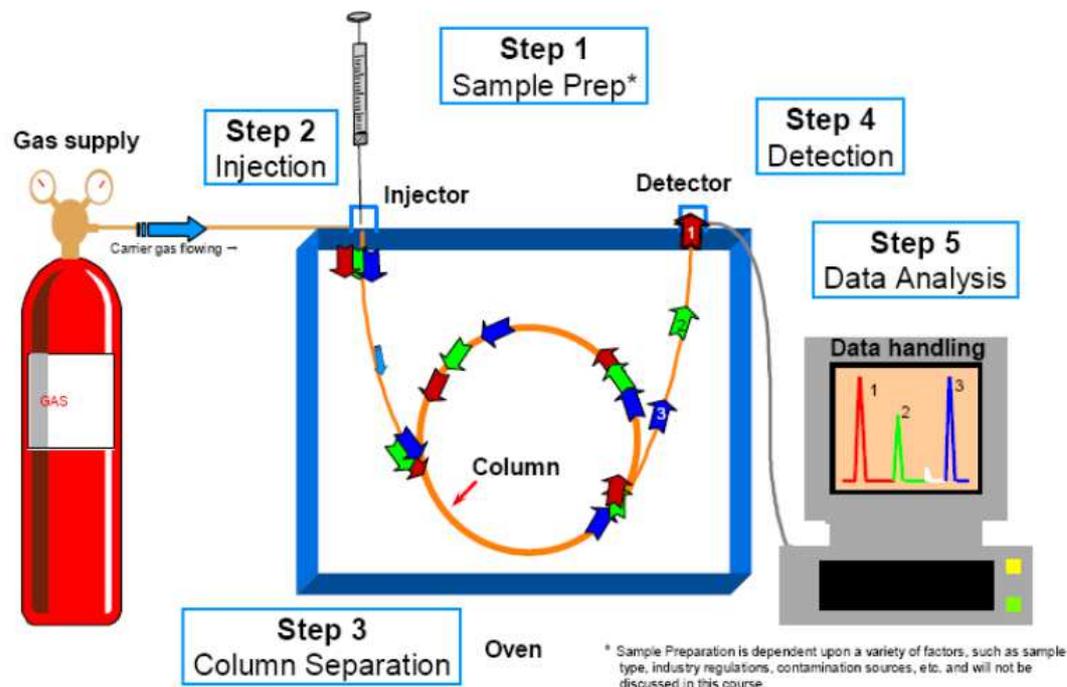


Figura 5 Partes del sistema general de cromatografía de gases, Fuente [59]

Partes del sistema- Fuente de gas que empuja los componentes a través del GC- Inyector que actúa como vaporizador para muestras líquidas- Columna: dónde tiene lugar la separación -Detector: responde a los componentes produciendo señales eléctricas- Sistema de Adquisición de datos (computador) El gas portador debe ser puro e inerte. Los contaminantes presentes podrían reaccionar con el analito.

⇒ Detectores: Los más usados

- ✓ Detector de conductividad térmica o TCD
- ✓ Detector de ionización de llama o FID
- ✓ Detector de captura de electrones o ECD
- ✓ Detector Nitrógeno Fósforo o NPD
- ✓ Detector Fotométrico de llama o FPD
- ✓ Detector de Masas o MSD
- ✓ Características de un detector
- ✓ Sensibilidad: la respuesta por cantidad de muestra.
- ✓ Selectividad: Qué tipo de compuestos darán una respuesta en el detector,
- ✓ Detectores selectivos y detectores no selectivos
- ✓ Rango dinámico: El rango de concentraciones en el cual el detector es capaz de dar una buena cuantificación.

El detector FID es un detector sensible a la masa y destruye ésta. Los cationes generados en la llama producen la señal del detector. Los analitos que tienen el mayor número de carbonos de bajo estado de oxidación producen la mayor señal.

1.4 ALCANCE

La investigación desarrollada pretende realizar un estudio de actividad, estabilidad y resistencia de óxidos mixtos en el proceso de combustión catalítica a bajas corrientes de metano preparados vía calcinación de sus precursores hidrotalcíticos Ni/Fe con relaciones molares 2, 3, 4 y 5:1. En el estudio se pretende comprobar la proporcionalidad del contenido de níquel en estos catalizadores con mejores light-off en la curvas de combustión, el estudio abarca someramente estudios estructurales acerca este tipo de compuestos en el proceso de combustión catalítica a bajas corrientes de metano, como también no pretende alcanzar una aplicabilidad tecnológica a escala industrial de este proceso, el estudio no logra conclusiones a nivel cinético de este proceso solo pretende alcanzar conclusiones relacionadas con observaciones puramente experimentales y mas no predictivas, no buscamos obtener de esta manera un modelo matemático alguno que contradiga lo anteriormente mencionado. En este estudio se investiga acerca de la excelencia del elemento níquel en este tipo de compuestos catalíticos, otros no, con excepción del hierro. El estudio no pretende desarrollar otro método de obtención de este tipo de compuestos hidrotalcíticos y solo investiga someramente otros métodos de obtención de catalizadores sin incluirse dentro del desarrollo experimental. Esta investigación corresponde a la insaciable búsqueda de materiales selectivos para el proceso de combustión catalítica de metano.

1.5 JUSTIFICACIÓN

Las aplicaciones tecnológicas de la combustión catalítica de metano requieren bases a nivel de conocimiento de sustancias solidas que en primer lugar a modo experimental presenten características específicas como alta área superficial, actividad catalítica, estabilidad térmica, resistencia a la sinterización y resistencia [60], por ejemplo reactor monolito de nido de abeja desempeña un papel importante en la combustión catalítica, tales como cámaras de combustión para turbinas de gas utilizadas en la generación de energía donde el metano es el reactivo principal. Contiene cientos de canales paralelos que son a menudo del orden de 1 a 2 mm de diámetro. El catalizador se puede dispersar dentro de un revestimiento delgado que se recubre sobre la superficie de los canales, donde se produce la combustión catalítica. En comparación con la combustión en fase gaseosa convencional, la combustión catalítica permite reducir la temperatura de funcionamiento, una mayor gama de relaciones de aire-combustible y las emisiones contaminación cerca de cero, porque las energías de activación más bajos en involucrados en las reacciones superficiales catalíticos [60]. En cámaras de combustión catalíticamente estabilizadas, el combustible suministrado se quema en parte, en un lecho de catalizador, donde se forma una mezcla de emisiones gaseosas y de combustible no quemado, y luego la posterior combustión de la mezcla se realiza en una cámara de combustión térmica, esto constituye la base de los quemadores híbrido, en donde se logra un mayor eficiencia [61]. A demás de ello la combustión catalítica de metano es viable a bajas concentraciones (0.3 a 1% de metano p/p) en reactores tales como el

reactor de flujo reverso de combustión catalítica de metano [62]. La presencia de un catalizador en un combusto de gases puede que no sea auto sostenible a medida que la reacción sea homogénea, es decir, se necesitaría más calor para que el reactor funcione que la que se generaría para beneficio, ya varios resultados han comprobado que la presencia de un catalizador disminuye drásticamente las emisiones de dióxidos de carbono, hidrocarburos no quemados y óxidos de nitrógeno en gases de escape [63].

Nuevos materiales son requeridos para este tipo de aplicaciones tecnológicas, además de ello, dar a conocerlas requiere un minucioso estudio acerca de las características de los catalizadores a sintetizar, caracterización y pruebas acerca de su comportamiento catalítico en sí, la evaluación de la resistencia del catalizador es muy importante. Obtener adecuados resultados podría ser sinónimo de futuras aplicaciones.

La combustión de metano deja cabos sueltos que producen gran preocupación, uno de ellos es la cantidad de hidrocarburos sin quemar, el metano de por sí es el hidrocarburo más abundante presente en la atmósfera y como se había dicho antes contribuye al calentamiento global unas 23 veces más que el dióxido de carbono [62], otros contaminantes como óxidos de nitrógenos son producidos durante la combustión de metano, su presencia se encuentra relacionada con problemas de salud en la población en general, principalmente al respirarlos en el aire. La gente que vive cerca de fuentes de combustión como por ejemplo plantas de energía que queman carbón o de áreas donde hay intenso uso de vehículos motorizados puede estar expuesta a niveles de óxidos de nitrógeno más elevados, causa problemas de salud a nivel respiratorio [64]. Y Las emisiones de monóxido de carbono también son un problema medio ambiental [65]. Estas aplicaciones tecnológicas se encuentran basadas en catalizadores, no solo buscan beneficios a nivel medioambiental sino que también persiguen alcanzar beneficios a nivel de rendimiento en la reacción, los reactores deben ser auto sostenibles y además de ello generar energía adicional, maximizando en lo posible la eficiencia del proceso. El trabajo genera un conocimiento adicional, el cual es el conocer alternativas que resulten rentables a nivel de costos en el proceso de CCM, la capacidad en particular que esta nueva serie de compuestos pueda tener para resistir problemas asociados a la intoxicación y la durabilidad como tal de cada compuesto en específico y sobre todo sus actividades a temperaturas medias en donde se produce la CCM en toda la serie sintetizada.

1.6 HIPÓTESIS (OPCIONAL)

Como hipótesis opcional estamos manejando que las hidrotalcitas, dependiendo de la razón molar Ni/Fe empleada, sirven para la combustión de una corriente ligera de metano a altas temperaturas y que serán más estables que los óxidos puros de los metales.

2. METODOLOGÍA DEL PROYECTO

2.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

2.1.1 Síntesis de los precursores HTlcs.

Se usó el método de precipitación para la síntesis de los hidróxidos dobles laminares o hidrotalcitas (HTlcs) de NiFeCO_3 con relaciones molares Ni/Fe (2:1, 3:1, 4:1, 5:1). Tres soluciones fueron preparadas como se ilustra en la Tabla 1.

La masa de los nitratos de hierro y níquel fueron calculadas de modo que la suma de los moles de nitratos de hierro y níquel diera un valor cercano a 0.08, esto con el fin de obtener por lo menos cerca de diez gramos del precursor catalítico en cada una de las síntesis que componen la serie, además de ello las relaciones entre los moles de nitratos de níquel y hierro deberían alcanzar valores de 2, 3, 4 y 5. Con la ayuda de las siguientes relaciones.

$$x + y = 0,08$$

$$\frac{y}{x} = 2, 3, 4 \text{ y } 5.$$

Donde x y y representan los moles de nitrato de hierro y níquel respectivamente. La solución a este sistema de ecuaciones se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 1 Composición de las soluciones empleadas en la síntesis de los precursores catalíticos.

Soluciones	NaOH (g)	Na ₂ CO ₃ (g)	Ni(NO ₃) ₂ * 6H ₂ O (g)	Fe(NO ₃) ₃ * 9H ₂ O (g)
A	10,32	4,02	0,00	0,00
B (2:1)	0,00	0,00	15,99	10,88
B (3:1)	0,00	0,00	17,99	8,16
B (4:1)	0,00	0,00	19,19	6,53
B (5:1)	0,00	0,00	19,99	5,44
C	0,00	10,00	0,00	0,00

En cada síntesis se emplean tres soluciones, la solución A (que no varía de síntesis en síntesis) constituida por 0,258 moles de NaOH y 0,038 moles de Na₂CO₃ es adicionada conjuntamente por goteo lento con la solución B preparada a partir de nitratos de hierro y níquel por medio de dos buretas a la solución C, en la cual se encuentran depositados 4 gramos de Na₂CO₃ en 150 mL. De agua destilada, la velocidad de goteo de las soluciones

A y B fue ajustada de manera que la reacción de síntesis tardara cerca de dos horas, manteniendo el pH entre 9 y 10 en la solución C. El proceso se repitió 4 veces, para cada uno de los cuatro precursores preparados. Más detalles de la estequiometría de la síntesis se encuentran depositados en la Tabla 2.

Tabla 2 Moles de nitratos de hierro y níquel mediante los cuales se obtienen exactamente las relaciones molares.

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (mol)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol)	Relación Ni/Fe	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)
0,0267	0,0533	2	15,992	10,880
0,0200	0,0600	3	17,990	8,160
0,0160	0,0640	4	19,190	6,528
0,0133	0,0667	5	19,989	5,440

Tras llevar a cabo este proceso de coprecipitación, las muestras fueron lavadas sucesivamente con agua desionizada, hasta que el pH de las soluciones alcanzara un valor de 7, tras ello se filtra y se seca en un horno de vacío a 80°C por 8 horas, parte de este producto fue calcinado a 420°C por 8 horas en una mufla, para así obtener los óxidos mixtos.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES HTLCS NiFeCO_3 y LAS ESTRUCTURAS HIDROTALCÍTICAS CALCINADAS A 400°C.

2.2.1 Análisis de Absorción Atómica.

En este análisis es de tipo cuantitativo, se busca establecer el porcentaje peso a peso de níquel y de hierro en toda la serie de sólidos obtenidos, tanto en los óxidos calcinados como en los precursores. Mediante estos porcentajes se establece entonces las relaciones molares Ni/Fe experimentales en los sólidos obtenidos.

En el análisis se pesan entre 0,05 y 0,1 gramos de muestra, los cuales son sometidos a digestión ácida para su disolución total, mediante la adición de 2,5 mL HCl concentrado y 5 mL de agua regia. El sistema resultante se completó a 100 mL en un balón aforado, luego esta solución fue diluida 50 veces y leídas en el espectrofotómetro de absorción atómica *Thermo Scientific iCE 3000 SERIES AA Spectrometer*. Los porcentajes en peso de hierro y de níquel en cada sólido sintetizado son mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3 Porcentajes peso a peso Ni y Fe obtenidos por AA en los sólidos obtenidos.

HTlcs	Sin calcinar		Calcinadas	
	% (p/p) Fe	% (p/p) Ni	% (p/p) Fe	% (p/p) Ni
2:1	13,33	34,99	17,84	35,99
3:1	7,55	26,27	15,06	46,93
4:1	8,39	37,67	12,17	49,51
5:1	6,82	32,91	11,20	52,50

Y en la Tabla 4 se realizaron los cálculos para obtener a partir de estos datos las relaciones molares Ni/Fe de toda la serie sintetizada.

Tabla 4 Porcentajes peso a peso Ni y Fe obtenidos por AA en los sólidos obtenidos.

Relación teórica	Relación molar Ni/Fe experimental		Relación peso a peso Ni/Fe experimental	
	HTlcs Calcinadas	HTlcs Sin calcinar	HTlcs Calcinadas	HTlcs Sin calcinar
	2:1	2,12	2,76	2,02
3:1	3,28	3,66	3,12	3,98
4:1	4,28	4,72	4,07	4,49
5:1	4,93	5,07	4,69	4,82

2.2.2 Análisis FT-IR

Para la determinación de los grupos funcionales y los diferentes modos vibracionales de los óxidos mixtos sintetizados se empleó un espectrofotómetro *FT-IR SHIMADZU 8400S* en un rango espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , empleando la técnica de pastilla de KBr en una proporción 1:20, la mezcla de la muestra de KBr muy seco y 50 mg de catalizador es macerada por cinco minutos en un mortero de ágata, hasta la obtención de un polvo que es puesto en una matriz metálica de compactación llevándolo a la prensa y sometido a presión por espacio de 5 minutos, después una fina pastilla es desprendida y colocada en el porta celda del equipo para análisis. Los resultados son extraídos en un archivo Excel y graficados para su análisis de resultados en el programa ORIGIN pro versión 8.5, los graficas que se muestran en la Figura 6 corresponden a los precursores hidrotalcíticos sin calcinar, mientras que la Figura 7 corresponde a las hidrotalcitas calcinadas.

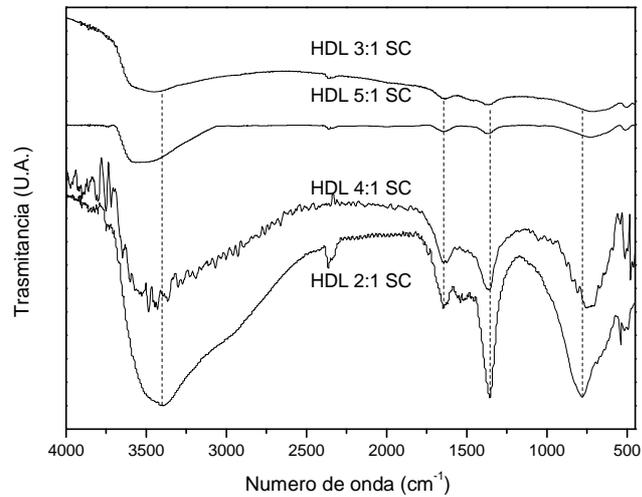


Figura 6 Espectros FT-IR de la serie de hidrotalcitas sintetizadas sin calcinar.

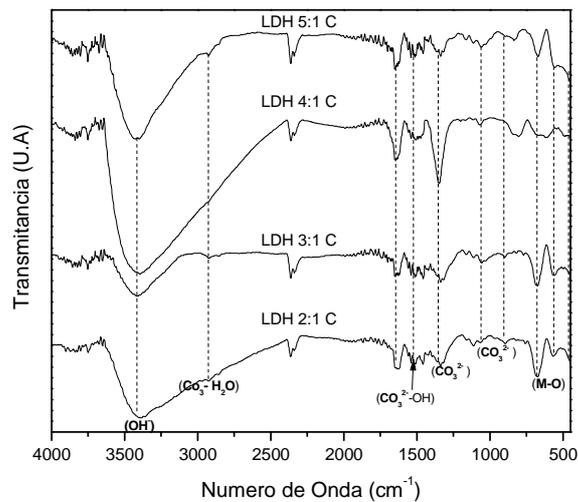


Figura 7 Espectros FT-IR de la serie de hidrotalcitas sintetizadas calcinadas.

2.2.3 Análisis DRX.

Las muestras fueron analizadas en un difractómetro Panalytical X-Pert Pro MPD con radiación $K\alpha_1$ del cobre Cu cuya longitud de onda es $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, 40mA y 40Kv. Los análisis fueron aplicados a toda la serie de sólidos sintetizados con excepción de los hidratos 3:1 y 4:1. Los resultados de los DRX de los precursores del tipo hidrotalcítico sin calcinar se muestran a continuación en la figura 8, mientras que los espectros de las hidrotalcitas calcinadas se muestran en la figura 9.

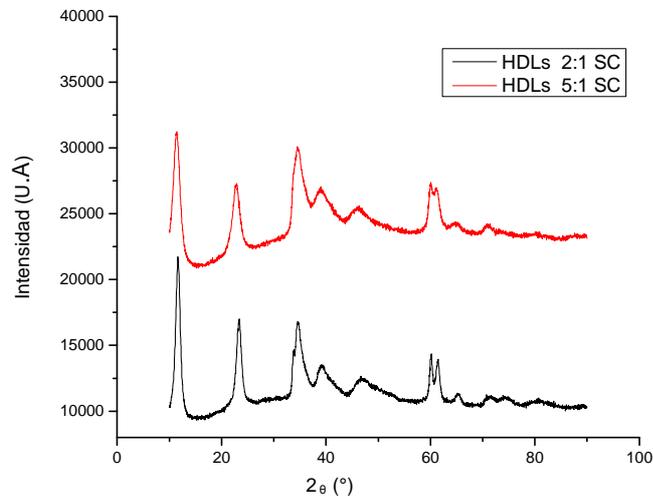


Figura 8 Espectros DRX de la serie de hidrotalcitas 2:1 y 5:1 sin calcinar.

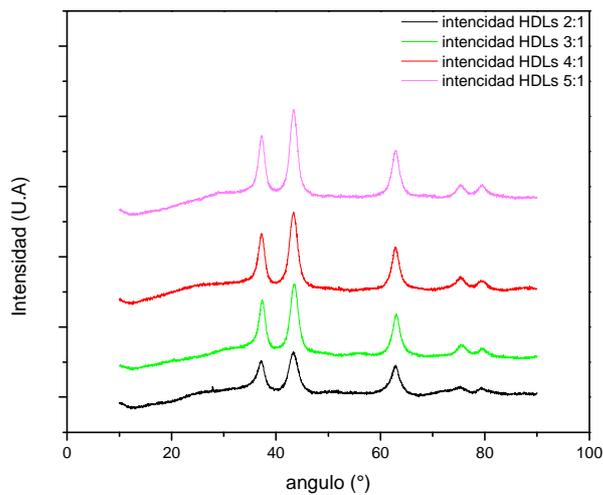


Figura 9 Espectros DRX de la serie de hidrotalcitas sintetizadas y calcinadas

2.2.4 Análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las hidrotalcitas en las diferentes relaciones molares 2:1, 3:1, 4:1 y 5:1, fueron analizadas en un microscopio electrónico Phillips con un tiempo de adquisición 90s y un voltaje de aceleración de 15kV. Se tomó una muestra de 15mg de catalizador y se esparció en un porta muestra metálico y se recubrió con un microfilm polimérico conductor. Se sometió a alto vacío por espacio de 15 minutos. Además se empleó una sonda EDS para analizar la

composición de la muestra en los puntos seleccionados. Se tomaron los aumentos 200. Y 10000 aumentos y también se les realizó análisis EDS. Los análisis fueron aplicados a toda la serie de sólidos sintetizados. Los resultados de los EDS de los hidratos se muestran a continuación en las Figuras 10, 12, 14 y 16, mientras que los espectros de las hidrotalcitas calcinadas se muestran en las Figuras 19, 21, 23 y 25.

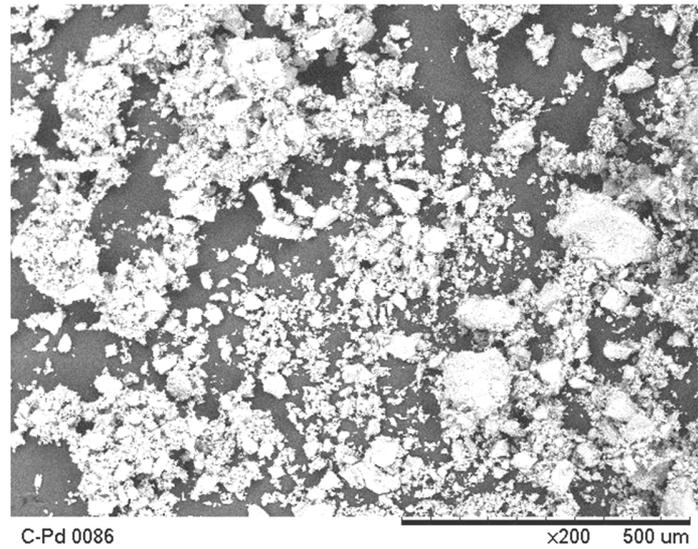


Figura 10 Microfotografías SEM del precursor hidrotalcítico 2:1 sin calcinar, aumento 200x

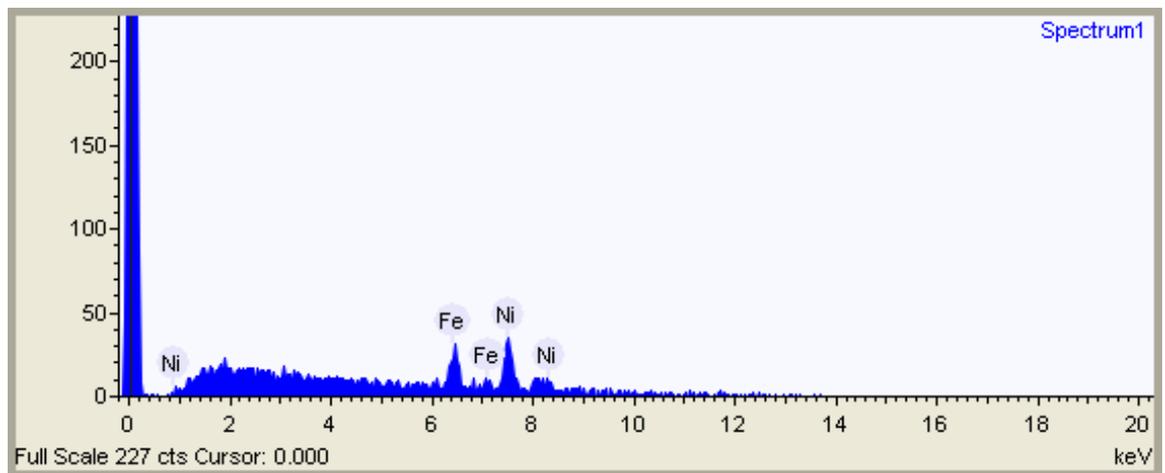


Figura 11 Análisis EDS del precursor hidrotalcítico 2:1 sin calcinar, aumento 200x, tiempo de adquisición 15s, tiempo de procesamiento 3s, voltaje de aceleración 15 kV.

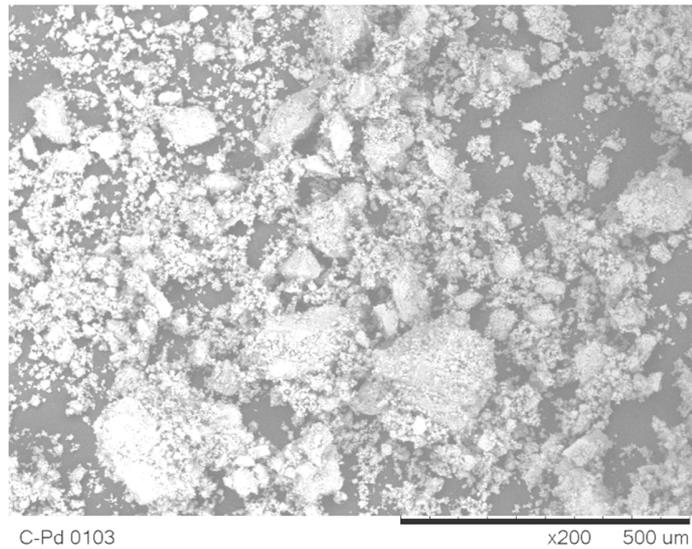


Figura 12 Microfotografías SEM del precursor hidrotalcítico 3:1 sin calcinar, aumento 200x.

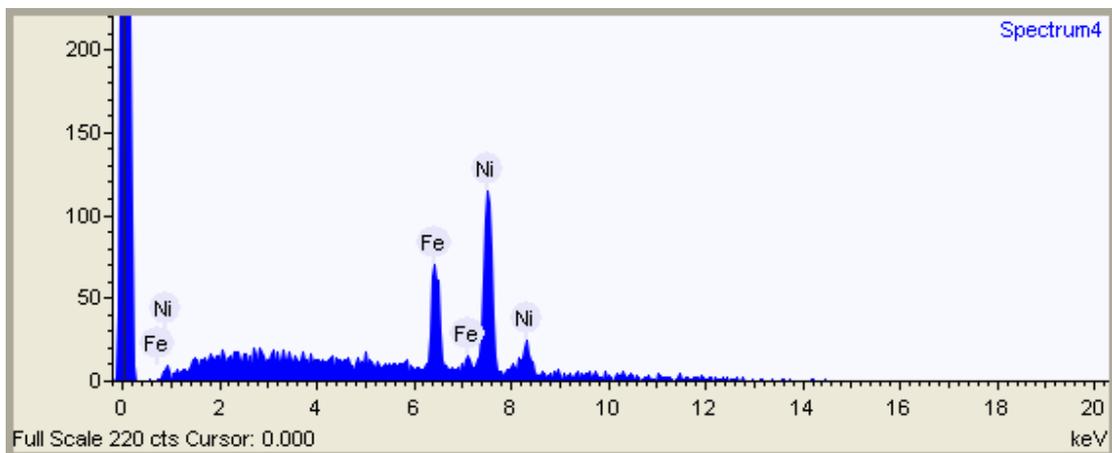


Figura 13 Análisis EDS del precursor hidrotalcítico 3:1 sin calcinar, aumento 200x, tiempo de adquisición 15s, tiempo de procesamiento 3s, voltaje de aceleración 15 kV.

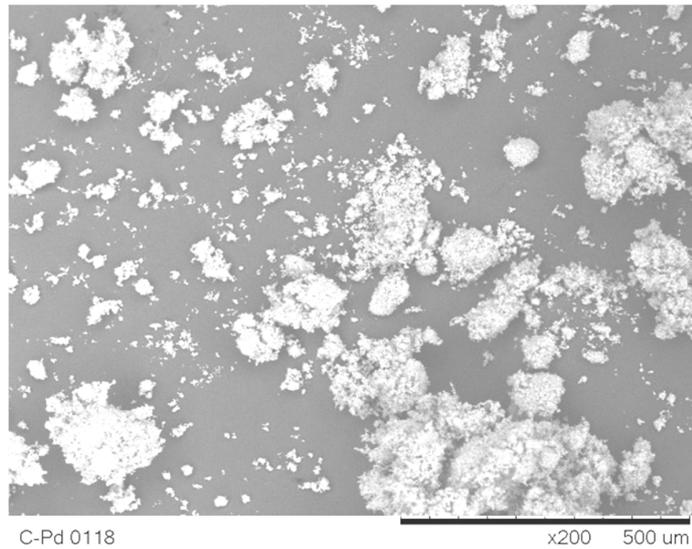


Figura 14 Microfotografías SEM del precursor hidrotalcítico 4:1 sin calcinar, aumento 200x.

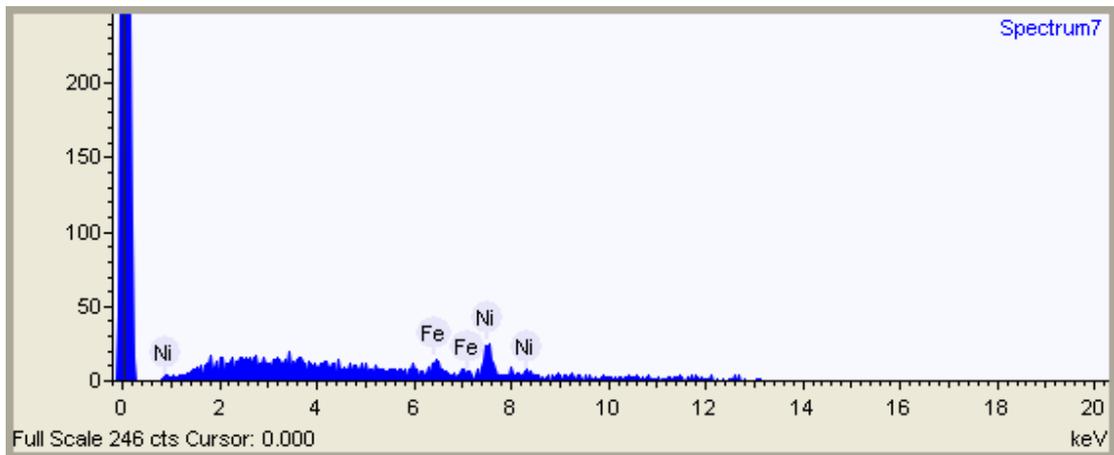


Figura 15 Análisis EDS del precursor hidrotalcítico 4:1 sin calcinar, aumento 200x, tiempo de adquisición 15s, tiempo de procesamiento 3s, voltaje de aceleración 15 kV.

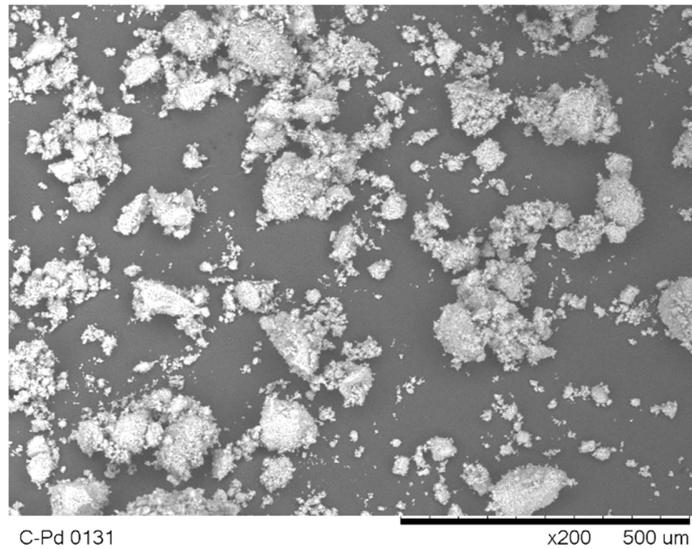


Figura 16 Microfotografías SEM del precursor hidrotalcítico 5:1 sin calcinar, aumento 200x

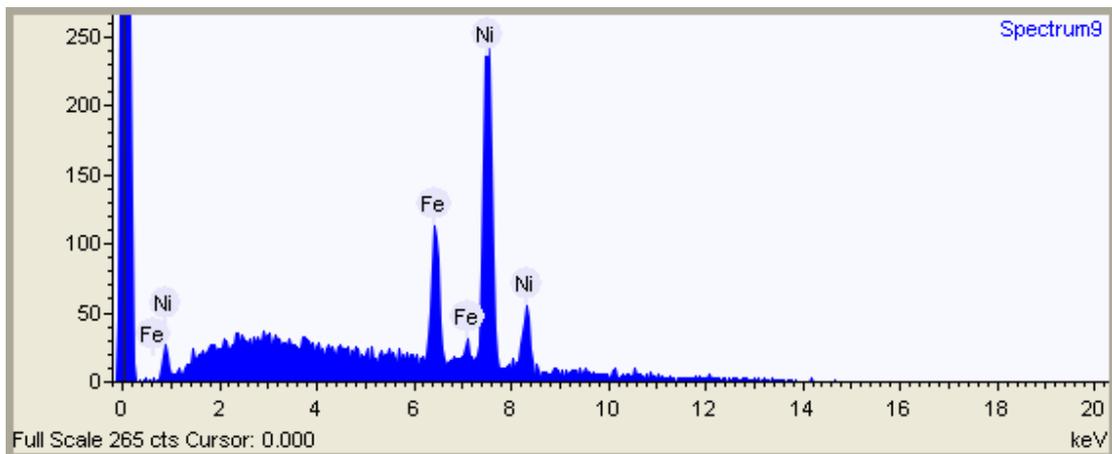


Figura 17 Análisis EDS del precursor hidrotalcítico 5:1 sin calcinar, aumento 200x, tiempo de adquisición 15s, tiempo de procesamiento 3s, voltaje de aceleración 15 kV

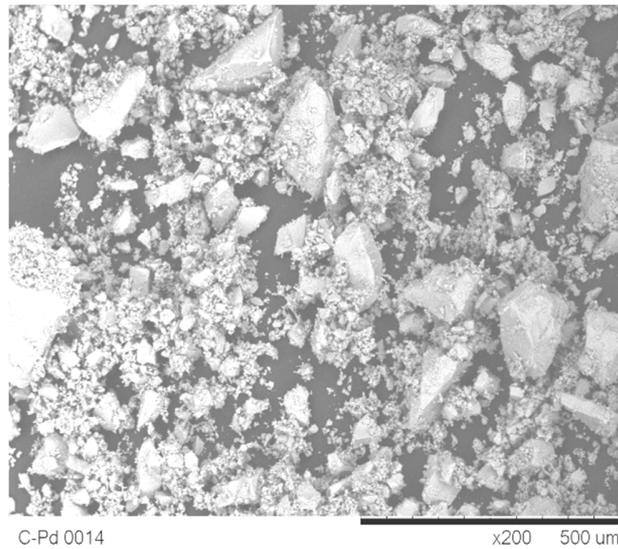


Figura 18 Microfotografías SEM del precursor hidrotalcítico 2:1 calcinado, aumento 200x

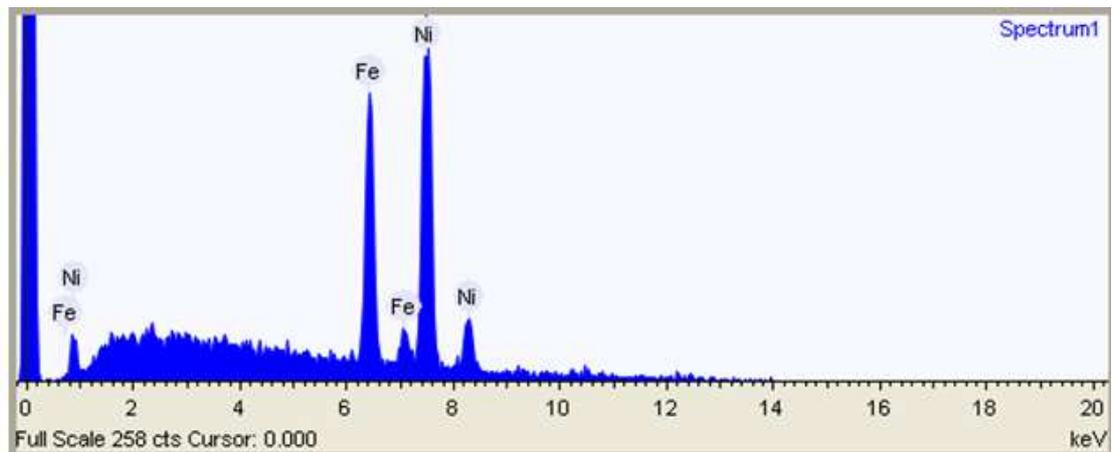


Figura 19 Análisis EDS del precursor hidrotalcítico 2:1 calcinado, aumento 200x, tiempo de adquisición 15s, tiempo de procesamiento 3s, voltaje de aceleración 15 kV

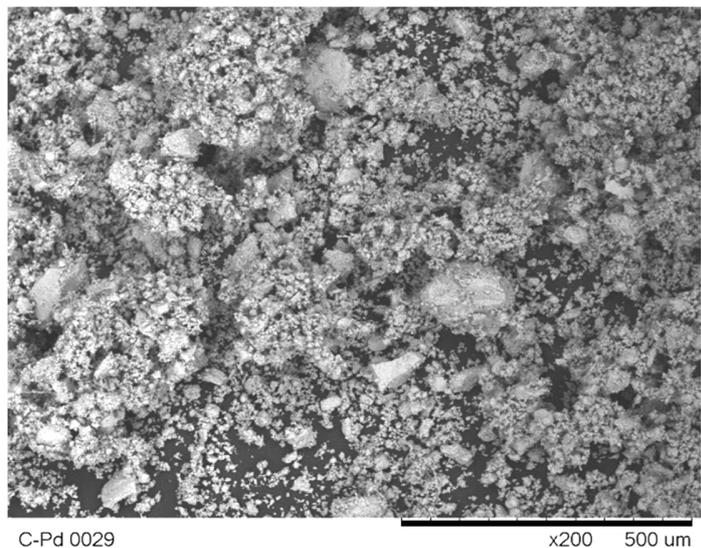


Figura 20 Microfotografías SEM del precursor hidrotalcítico 3:1 calcinado, aumento 200x

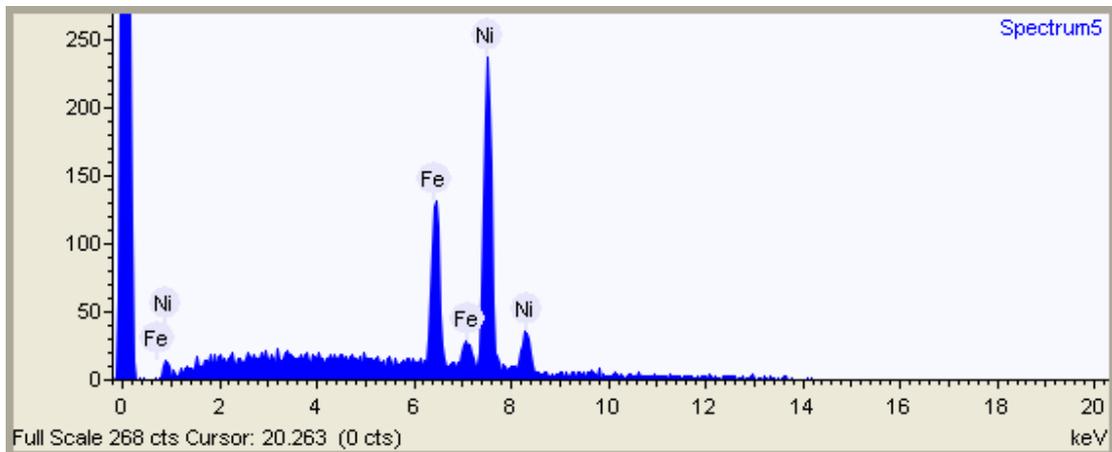


Figura 21 Análisis EDS del precursor hidrotalcítico 3:1 calcinado, aumento 200x, tiempo de adquisición 15s, tiempo de procesamiento 3s, voltaje de aceleración 15 kV

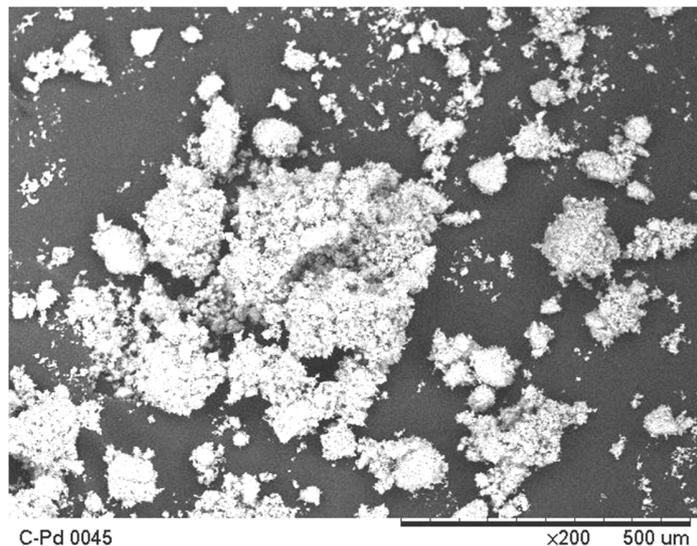


Figura 22 Microfotografías SEM del precursor hidrotalcítico 4:1 calcinado, aumento 200x

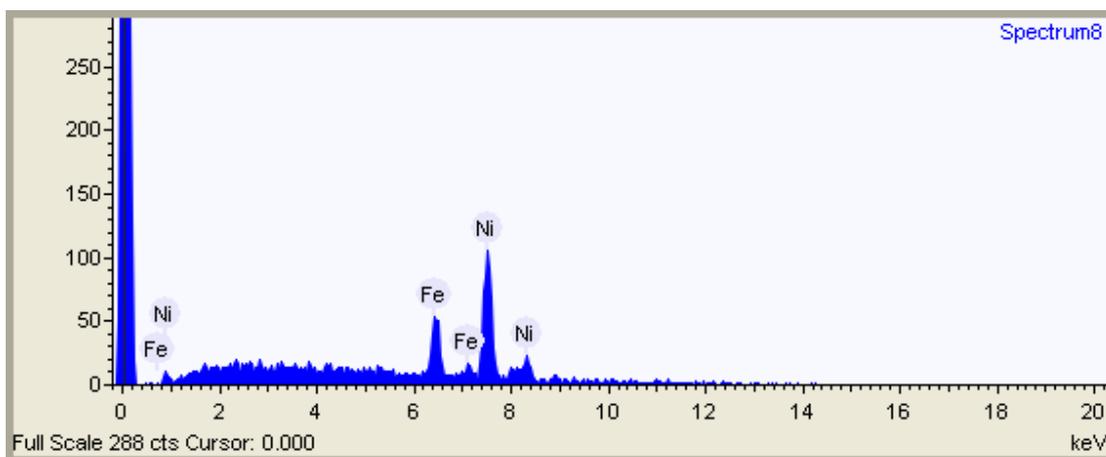


Figura 23 Análisis EDS del precursor hidrotalcítico 4:1 calcinado, aumento 200x tiempo de adquisición 15s, tiempo de procesamiento 3s, voltaje de aceleración 15 kV

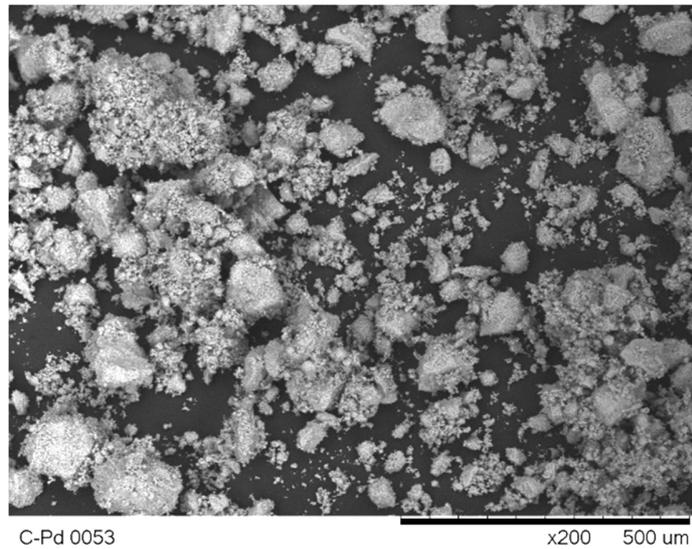


Figura 24 Microfotografías SEM del precursor hidrotalcítico 5:1 calcinado, aumento 200x

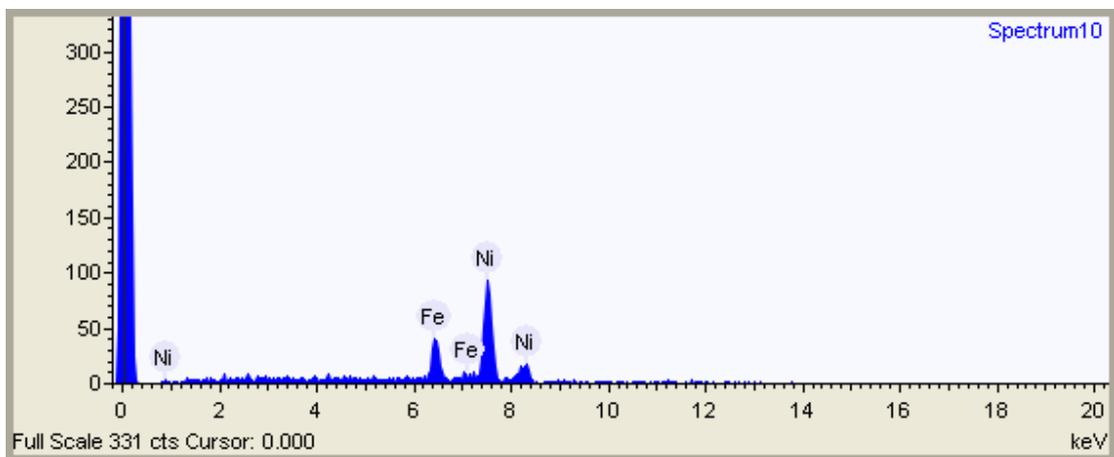


Figura 25 Análisis EDS del precursor hidrotalcítico 5:1 calcinado, aumento 200x, tiempo de adquisición 15s, tiempo de procesamiento 3s, voltaje de aceleración 15 kV

Tabla 5 Resultados del análisis cuantitativo normalizado EDS para los precursores hidrotalcíticos sintetizados

Relación molar (Ni/Fe) teórica	% (p/p) Fe		% (p/p) Ni		Relación másica (Ni/Fe) experimental		Relación molar (Ni/Fe) experimental	
	Sin calcinar	Calcinadas	Sin calcinar	Calcinadas	Sin calcinar	Calcinadas	Sin calcinar	Calcinadas
2.00	29.10	28.00	70.90	72.00	2.44	2.57	2.56	2.70
3.00	22.20	22.70	77.80	77.30	3.50	3.41	3.68	3.58
4.00	16.50	19.70	83.50	80.30	5.06	4.08	5.32	4.28
5.00	16.20	16.00	83.80	84.00	5.17	5.25	5.44	5.52

Teniendo en cuenta las relaciones molares experimentales obtenidas mediante el análisis de microscopía SEM con sonda EDS y al compararlas con los resultados obtenidos por absorción atómica (AA), las relaciones experimentales reportadas por el SEM son más altas, como es de esperarse, debido a las pérdidas propias de la digestión de la matriz, que se tiene en el método de absorción atómica. Sin embargo se vuelve a encontrar que para relaciones altas de níquel 5:1 no es posible introducir más níquel en la estructura hidrotalcítica. Aquí se tiene los óxidos soportados segregados. Se nota en la microscopía que las partículas están más grandes y separadas en formas irregulares y de diversos tamaños, pero más separadas que la relación 4:1.

2.3 DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS DE REACCIÓN

El sistema de ensayos catalíticos está constituido por un reactor de lecho fijo, el cual se introduce en un horno que alcanza 1000°C, un sistema de adquisición y registro de datos, sistema de medida y control de flujo de gases de entrada y sistema de análisis de gases de salida.

2.3.1 Reactores utilizados

- **Reactor de lecho fijo**

El reactor utilizado es un reactor construido en acero inoxidable, de 46,0 cm de altura y 6 mm de diámetro interior, provisto en su parte inferior de un estrechamiento constituido de una malla micrométrica de acero, en el que se coloca el catalizador. La entrada de reactantes se realiza en la cabeza del reactor. La salida de los gases se produce por la parte inferior del reactor, a través de otro tubo de 3 mm de diámetro interno y otros 50 mm de longitud, soldado a 20 mm del otro lado del reactor. Ver detalles del esquema general de la planta de combustión en la Figura 26 [66].



Figura 26 Esquema general de la planta utilizada en los ensayos catalíticos de la combustión total de metano



Figura 27 Cromatografo de gases utilizado para las mediciones de actividad catalítica en la combustión completa de metano

Un termopar de control se encuentra alojado en una vaina de acero de 3 mm de diámetro interno que se introduce por la parte inferior del reactor, hasta la posición de la malla de acero, logrando contacto con el catalizador. La muestra del catalizador se dispone en el espacio anular generado entre la pared del reactor y la vaina del termopar (Fig. 28) [66].

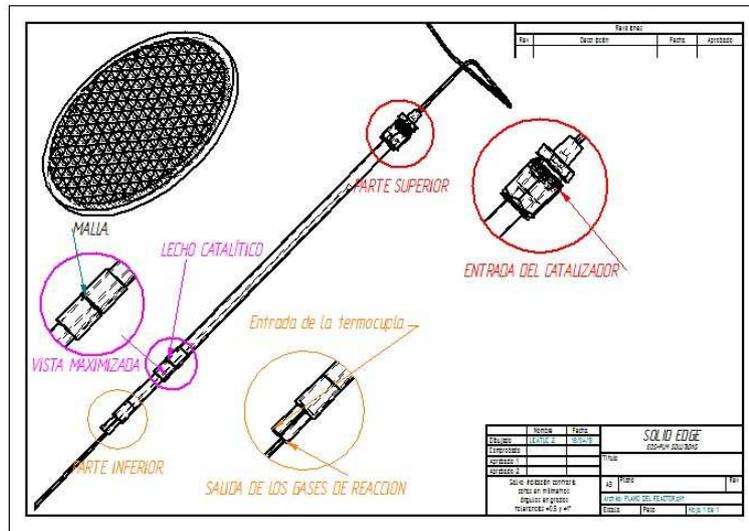


Figura 28 Planos del reactor de lecho fijo utilizado en la combustión catalítica de metano

El sistema empleado para el calentamiento en el lecho fijo es un horno cilíndrico, modificado con material refractario que permite trabajar a las altas condiciones de temperatura requeridas hasta 1200°C. Sus dimensiones son de 350 mm x 205 mm, con un orificio cilíndrico interno de 25 mm de diámetro en el que se coloca el reactor. El horno suministra una potencia máxima de 841 W a 240 V, con una corriente de 3,50 A y una resistencia de 68,5 Ω y está diseñado para trabajar a una temperatura máxima de 1200° C [66].

La medida de la temperatura se realiza por medio de un termopar tipo K de 500 mm de longitud y 5 mm de diámetro, que se introduce en el tubo de acero (reactor) por la parte inferior, hasta alcanzar la malla micrométrica de acero de la muestra, para asegurar que la temperatura que mide [66].

El elemento de control de temperatura para ambos casos es un controlador - programador de punto final marca Autonics TZN4S.

2.3.2 Alimentación, sistema de medida y control de flujo de gases.

La alimentación de los gases de reacción y diluyentes se lleva a cabo mediante tuberías de acero inoxidable de 1/8 pulgadas de diámetro interno, conectadas mediante manorreductores a los cilindros de almacenamiento de gases. Para mantener el sistema sin permeación de trazas de oxígeno. El control y la medida de los flujos se obtienen mediante medidores - controladores de flujo másico de la marca Brooks Instruments B.V. (Rosemount, Holanda), modelo 5850TR. Se dispone también de un elemento de lectura y control para manejar los cuatro medidores (ICP-modelo FC31).

La Figura 29 muestra la curva de calibración de Controlador de flujo másico (CFM) de metano. La señal que se utilizó en el CFM de metano fue de 0.78 que corresponde a un flujo de 23.25 mL/min, según la ecuación 3.

$$y = 30.14349x - 0.26198 \quad (3)$$

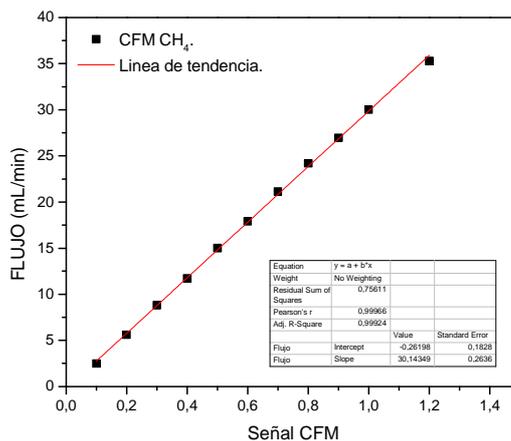


Figura 29 Curva de calibración del controlador de flujo másico (CFM) de metano.

La Figura 30 muestra la curva de calibración de Controlador de flujo másico (CFM) de aire. La señal que se utilizó en el CFM de metano fue de 1.64 que corresponde a un flujo de 76.34 mL/min, según la ecuación 4.

$$y = 46,35877x + 0.30902 \quad (4)$$

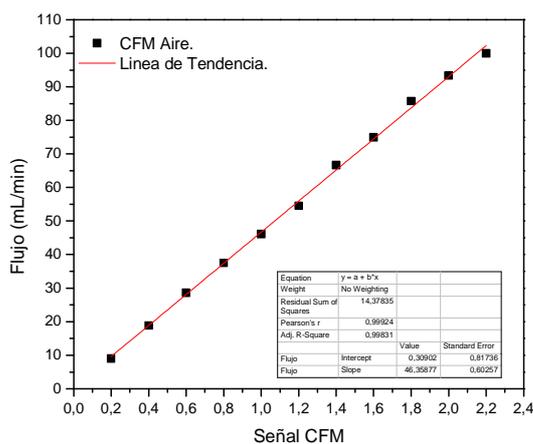


Figura 30 Curva de calibración del controlador de flujo másico (CFM) de aire.

El flujo total de la mezcla (CH₄-Ar/Aire) fue de 99,59 mL/min (23.25/76.34), manteniendo una concentración de CH₄ en aire aproximadamente al 3% trabajando por debajo del límite inferior de inflamabilidad (5% CH₄ en aire).

2.3.3 Análisis de gases de salida y sistema de adquisición de datos.

El análisis de los gases que salen del reactor se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent modelo 6890N, equipado con detector TCD, con una columna tipo Carboxen 1000 (L. 4,5 m; D. i. 2,1mm) que tenía como fase estacionaria tamiz de carbón molecular. Se empleó Helio como gas portador y el cromatógrafo se acoplado al reactor de lecho fijo de acero inoxidable, en cuyo centro se encuentra la malla de acero inoxidable.

Para evitar las posibles variaciones en la cantidad de muestra que se inyecta a la columna cromatográfica, existe una toma de presión a la entrada de la zona de muestreo de modo que la inyección manual siempre se realiza a presión atmosférica. El cromatógrafo de gases está conectado mediante una interface a un ordenador personal, lo que permitió leer y procesar la señal de salida del detector del CG. Se utilizó el paquete informático Chem Station. En la Tabla 6 pueden apreciarse las condiciones del análisis cromatografico.

Tabla 6 Condiciones de operación del cromatógrafo Agilent modelo 6890N

Condiciones	Rampa de temperatura					Gases de arrastre	TCD	
	T ₀ (°C)	t _{T₀} (min)	Tasa (°C/min)	T _f (°C)	t _{T_f} (min)	Tipo	Flujo (mL/min)	T (°C)
Valor	40	5	20	225	5	He	30	250

TCD: Detector de conductividad térmica, T₀: Temperatura inicial, t_{T₀}: Tiempo de duración de la primera rampa, T_f: Temperatura rampa final, t_{T_f}: Tiempo de duración de la rampa final, T: Temperatura.

La Tabla 7 muestra los tiempos de retención del metano y del dióxido de carbono dentro de la columna empacada, además se muestran las figuras de los cromatogramas de los blancos de diferentes especies para tener un punto de comparación cualitativo a los resultados obtenidos.

Tabla 7 Tiempos de retención del metano y del dióxido de carbono en la columna empacada Carboxen 1000 utilizada en el cromatógrafo de gases

	Metano (CH ₄)	Dióxido de Carbono (CO ₂).
Tipo de Retención (min)	4.1	6.7

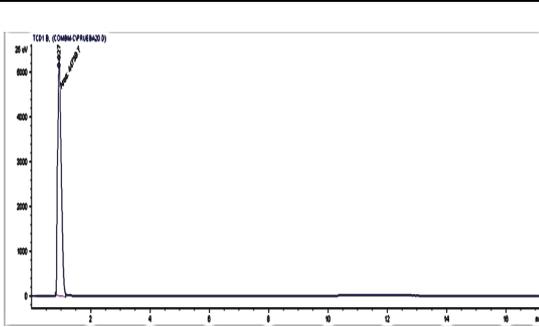


Figura 31 Cromatograma del blanco Aire

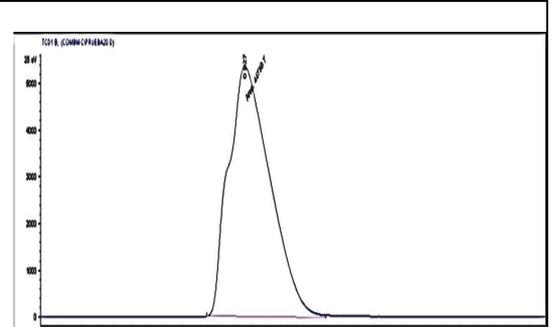


Figura 32 Cromatograma del blanco Aire (Vista más detallada)

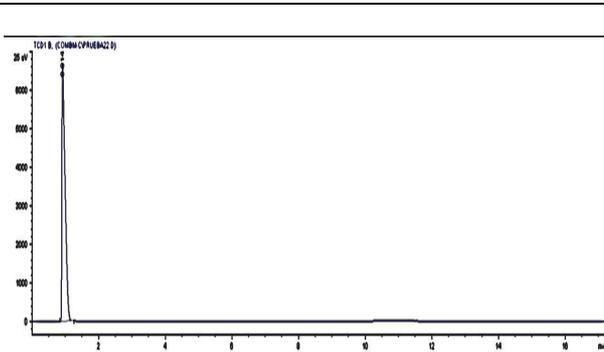


Figura 33 Cromatograma del blanco Nitrógeno

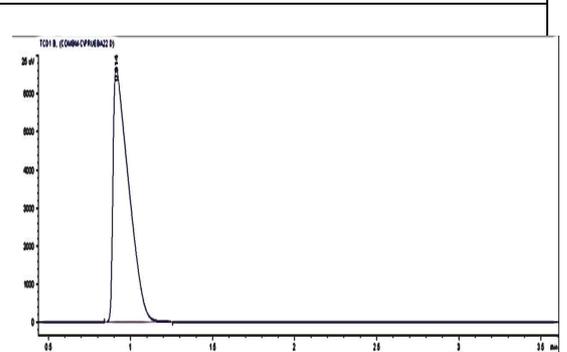


Figura 34 Cromatograma del blanco Nitrógeno (Vista más detallada)

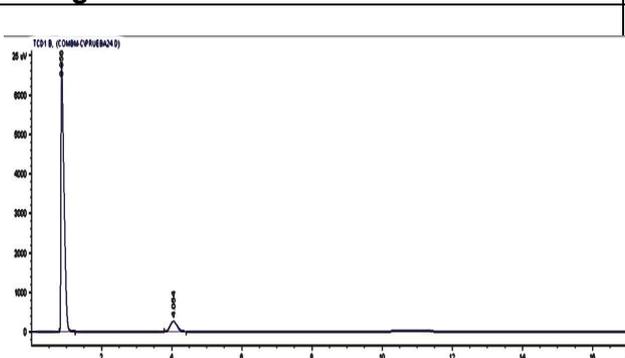


Figura 35 Cromatograma del blanco Metano-Argón

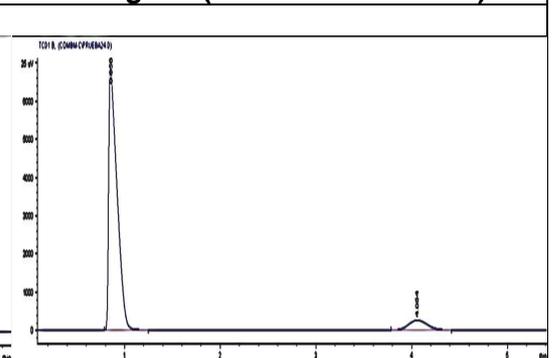


Figura 36 Cromatograma del blanco Metano-Argón (Vista más detallada)

A partir de la distribución de productos gaseosos a la salida del sistema de lecho fijo se ha calculado la conversión y el rendimiento a los distintos productos de reacción mediante las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ rendimiento } \text{CH}_4 = \frac{\text{moles alimento } \text{CH}_4 - \text{moles salida } \text{CH}_4}{\text{moles alimento } \text{CH}_4} * 100 \quad (5)$$

$$\% \text{ rendimiento } \text{CO}_2 = \frac{\text{moles salida } \text{CO}_2}{\text{moles alimento } \text{CH}_4} * 100 \quad (6)$$

$$\% \text{ rendimiento } \text{CO} = \frac{\text{moles salida } \text{CO}}{\text{moles alimento } \text{CH}_4} * 100 \quad (7)$$

Para el cálculo del error experimental en el cierre de balance de carbono se usará la ecuación 6

$$\% \text{ Error} = \frac{\% \text{Rto } \text{CH}_4 - \% \text{Rto } \text{CO}_2 - \% \text{Rto } \text{CO}}{\% \text{ Conv } \text{CH}_4} \quad (8)$$

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 ANÁLISIS AA.

La Tabla 3 y 4 muestran los resultados de las relaciones molares y másicas para los precursores hidrotalcíticos hidratados y para los óxidos calcinados a 400°C, sintetizadas partiendo de las relaciones estequiometrias empleadas en la síntesis, obteniéndose la relación esperada para las relaciones molares de 2:1, 3:1 y 4:1; determinando de esta forma la minimización de irregularidades o desordenes estructurales. La relación 5:1 presentan un grado considerable de lejanía frente a la relación molar teórica. Mientras que la sonda de microscopia electrónica registró valores más altos. Podemos observar que las relaciones con un contenido bajo de níquel, coinciden bastante con el valor esperado, mientras que la relación alta 5:1 que fue preparada en dos ocasiones siempre registro una diferencia apreciable con el valor teórico esperado indicando que a concentraciones altas de níquel no es posible introducir más metal dentro de la red.

3.2 ANÁLISIS FT-IR.

3.2.1 Análisis FT-IR de las hidrotalcitas sin calcinar.

La Figura 6 muestra los espectros infrarrojo de las hidrotalcitas sin calcinar uno sobre otros de la toda la serie de hidrotalcitas sin calcinar sintetizadas en este trabajo, las unidades de la abscisa y son arbitrarias están referidas o basadas netamente con la transmitancia. La banda ancha en 3460 cm^{-1} corresponde al agua inter laminar presente entre las capas de la Hidrotalcita. La vibración del grupo OH⁻ libre aparece como un pico agudo en el intervalo 3650-3590 cm^{-1} . La Vibración para el mismo grupo cuando se asocia con agua por puentes de hidrógeno corresponde a una banda ancha que va desde 3550 a 3450 cm^{-1} debido a las vibraciones OH-OH₂ y H₂O—OH. La banda a alrededor de 1600 cm^{-1} puede ser asignado por la capa intermedia de agua adsorbida. La banda de absorción a 1380 cm^{-1} se atribuye a la absorción CO₃²⁻ y las impurezas de NO₃⁻ que es probablemente debido al procedimiento de síntesis. La banda ancha entre 500 y 1000 cm^{-1} es típica de los octaedros que forman las capas HT, entre 560 y 650 cm^{-1} aparece un pico debido a la vibración Ni--OH. Por otro lado, bandas anchas en 862 y 1136 cm^{-1} representa a las Interacciones Fe—OH [67-69].

3.2.2 Análisis FT-IR de las hidrotalcitas calcinadas.

A continuación en la Tabla 8 se muestran los picos más representativos de cada grupo funcional presente en la Figura 7 correspondiente a las muestras calcinadas.

Tabla 8 Grupos funcionales representativos y su respectivo espectro infrarrojo

Picos experimentales	Banda experimental	Banda o pico teórico	Grupo funcional
400 a 800	400 a 800	400- 800	Óxidos de metales [67]
440	415-498	420-440	Óxidos de níquel [67]
568	533-606	560-650	Ni-OH [70]
670	606-739		Óxido de hierro [67]
1101	934-1113	862-1136	Interacciones OH-Fe
1350	1320-1410	1380	Bandas de estrechamiento antisimétrico CO ₃ y NO ₃ [71]
1413	1403-1453		Estiramiento antisimétrico CO ₃ [71]
1456	1410-1590	1525	Interacción CO ₃ -OH
1509	1496-1570	1500	Desordenes en la intercala.
1622	1620	1625	Agua líquida flexión
1640	1590-1670	1640	Agua entre las intercapas modo flexión
2850	2850	2850	Agua aniones carbonatos en
2923	2821-3083	2927	regiones inter laminares.
3420	3083-3650	3460	Humedad fisiosorbida estiramiento
3652	3650-3729	3650-3590	Vibraciones de tensión OH-Fe

Los diferentes espectros FT-IR correspondientes a las HTIcs calcinadas de la serie de muestras preparadas vía calcinación de sus precursores, y en la Tabla 8 encontramos las bandas de absorción en las cuales los grupos funcionales se encuentran presentes. Este espectro es una huella digital la cual identifica muy claramente la identidad de una estructura hidrotalcítica característica, por ejemplo la humedad presente entre las capas puede ser observada como puentes H-OH, entre 560-650 cm⁻¹ se presenta un pequeño pico producido por vibraciones entre los grupos HO unidos al Ni, y entre 862 – 1136 cm⁻¹ también se producen interacciones de estos grupos OH con Fe [67], encontramos una banda ancha entre 2800 y 3700 cm⁻¹ que corresponde a diferentes clases de vibraciones asociadas a la presencia de agua libre y asociada, por ejemplo la banda situada entre 2821-3083 cm⁻¹ corresponde a interacciones entre grupos carbonatos y grupos OH, entre 3083-3650 encontramos un pico máximo a 3415 cm⁻¹ presente en casi en todas las HTIcs calcinadas en la serie, y que corresponde a vibraciones producidas por el agua inter laminar presente en la estructura, existe un pico agudo pero pequeño entre 3650-3729 cm⁻¹, el cual es atribuido a la presencia de grupos OH [67], el pico en forma de meseta entre 1590 y 1670 cm⁻¹ también se debe a la presencia de agua entre las capas, adicional a ello entre 1410-1590 cm⁻¹ encontramos múltiples picos y cuya mayor intensidad se presenta a 1456 cm⁻¹ debidos a estiramientos asimétricos de los grupos carbonatos. Mediante análisis FT-IR se puede identificar la presencia de aniones y moléculas tales como OH, NO₃, y H₂O

que a más de 400°C no salieron de la estructura, La observación del modo de flexión del agua a números de onda más altos indica que el agua está fuertemente unida por puentes de hidrógeno y sugiere que también está unida a iones CO_3^- [71, 72]. Adicional a las dos bandas arriba mencionadas atribuidas a la presencia de grupos carbonatos, la banda 1241-1410 cm^{-1} , la cual muestra un pico agudo es atribuida a la presencia de carbonatos, por su parte impurezas tipo nitrato/carbonato unidos a la estructura laminar se evidencian tras observar la banda entre 1241-1410 cm^{-1} obviamente debidas al proceso de síntesis, información de fuentes sugiere que el pico encontrado a 1506 cm^{-1} es debido a desordenes en la inter capa [70]. En la figura también se puede observar un pico a 440 cm^{-1} debido a la presencia de óxidos de níquel, y a 670 cm^{-1} atribuidos a óxidos de hierro.

A pesar de que las condiciones de análisis y de síntesis no cambiaron a lo largo del proceso empleado en la preparación de la serie, existen diferencias significativas entre un espectro y otro, ello se debe a que la composición química de cada HTIcs es diferente, y sus propiedades en el infrarrojo también. Por ejemplo el pico que se presenta a 430 cm^{-1} aumenta a medida que el contenido de níquel es mayor en la serie, esto porque este pico es atribuido a la presencia de óxidos de níquel en la estructura, a medida que el tamaño de partícula de los catalizadores se hace más grande el máximo del pico se incrementa más [70].

3.3 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO (DRX).

3.3.1 Análisis DRX de las hidrotalcitas sin calcinar

En la Figura 8 se muestran los difractogramas de las hidrotalcitas sin calcinar en las relaciones molar Ni/Fe 2 y 5. Los picos de difracción presentados en los ángulos $2\theta = 11^\circ$, 23° y 34° corresponden a los planos cristalinos (003), (006) y (009) respectivamente. Los picos anchos en los ángulos $2\theta = 35^\circ$, 39° , 47° , 60° y 61° son atribuidos a los planos cristalinos (012), (015), (018), (110) y (113) respectivamente. Se observa que las muestras analizadas exhiben las características de difracción de rayos x típicas de los precursores tipo hidrotalcita, mostrando picos agudos y simétricos en sus planos basales (003), (006), (009) característicos de estructuras de simetría romboédrica (3R), doble laminares, con altos grado de cristalinidad y picos asimétricos en sus planos no basales (012), (015), (018), (110) y (113), siendo los dos últimos un indicativo de la buena dispersión de los iones metálicos en la estructura laminar [67-70]. En el difractograma se nota también la presencia de impurezas dentro de la estructura hidrotalcítica en el ángulo $2\theta = 62,5^\circ$ mostrando de cierta forma la presencia de los cationes de hierro y níquel en la formación de la fase espinela identificada como NiFe_2O_4 , principales sitios activos en la combustión catalítica de metano [68, 73].

3.3.2 Análisis DRX de las hidrotalcitas calcinadas.

En la Figura 9 se muestran los difractogramas de los óxidos mixtos níquel- hierro, un incremento en el contenido de níquel a simple vista incrementa la cristalinidad de los óxidos, tal como se muestra cuando se nota un incremento en la intensidad de los picos en los cuales se produce difracción, en el espectro además de las difracciones producidas por NiO, la formación no estequiometría de fases espinela (tipo AlMgO_2) ha sido muy observada en la calcinación de estructuras hidrotalcíticas, se observan también en picos

debido a óxidos mixtos de níquel- hierro, no se observan picos de FeO debido que aparecen en simultaneo con los óxidos de níquel, pero su presencia no puede ser excluida, por ejemplo, para óxidos de hierro puro solo se forma una fase de óxido de hierro cristalino después de la calcinación no se registran fases tipo hematita (es decir Fe_2O_3), alrededor de 44° encontramos el máximo pico originado por NiO y a 37° un máximo pico presentado por fases espinelas, estas producen un aumento en la cristalinidad. Todos los picos son característicos de óxidos de níquel y fases espinelas [5, 67, 70, 71].

3.4 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

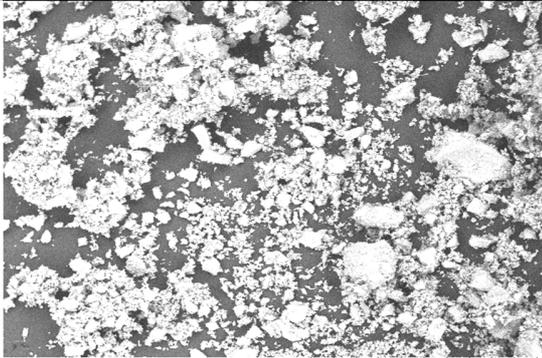
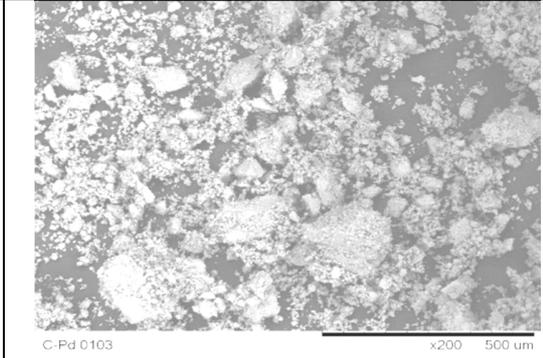
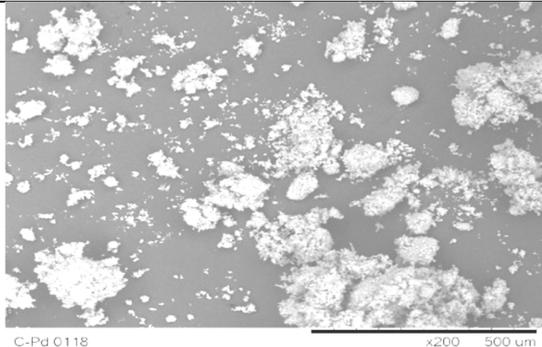
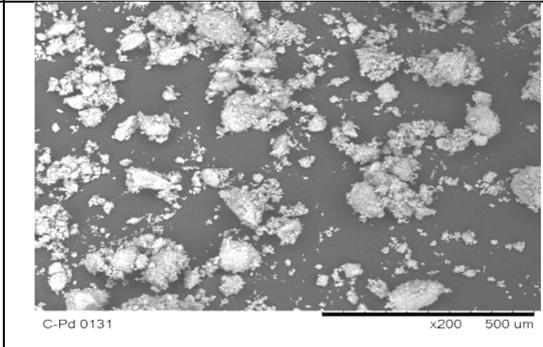
 <p>C-Pd 0086 x200 500 um</p>	 <p>C-Pd 0103 x200 500 um</p>
<p>Microfotografía SEM del precursor hidrotalcítico Ni:Fe 2:1 sin calcinar, aumento 200x</p>	<p>Microfotografía SEM del precursor hidrotalcítico Ni:Fe 3:1 sin calcinar, aumento 200x.</p>
 <p>C-Pd 0118 x200 500 um</p>	 <p>C-Pd 0131 x200 500 um</p>
<p>Microfotografía SEM del precursor hidrotalcítico Ni:Fe 4:1 sin calcinar, aumento 200x</p>	<p>Microfotografía SEM del precursor hidrotalcítico Ni:Fe 5:1 sin calcinar, aumento 200x</p>

Figura 35 Análisis de microscopia electrónica de barrido para las HTLC Ni/Fe sin calcinar

En la figura 37 de forma general se pudo apreciar que existen claros cambios texturales y morfológicos en los sólidos sintetizados y que estos dependen de la relación molar empleada de níquel. Relaciones bajas de Ni:Fe (2:1) conducen a partículas muy conglomeradas no características de estructuras hidrotalcíticas, sino relacionadas con fase espinela que no son activas en la reacción de combustión, no existen laminas, sino un agregado amorfo con partículas sueltas de los óxidos. Las cuales no registraron actividad catalítica alta en la combustión. Cuando se incorpora una mayor cantidad de níquel en relación Ni:Fe (3:1), se nota una mayor formación de cristales separados de la fase hidrotalcítica pero de gran tamaño, no se aprecia cristales laminares y el grado de agregación para conformar conglomerados continua siendo alto, razón por la cual este sólido aunque presenta una mejor actividad con respecto la relación 2:1, no fue el mejor comportamiento de la serie.

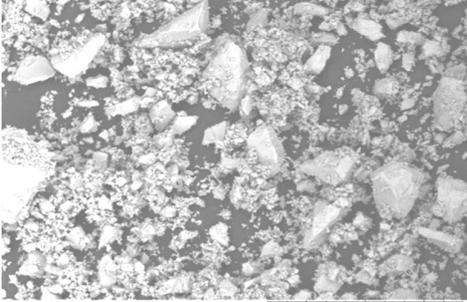
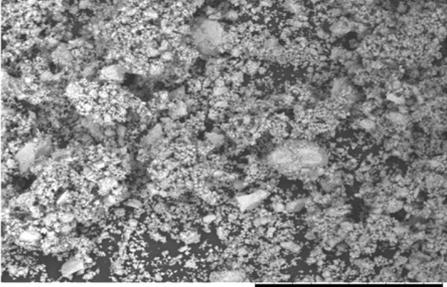
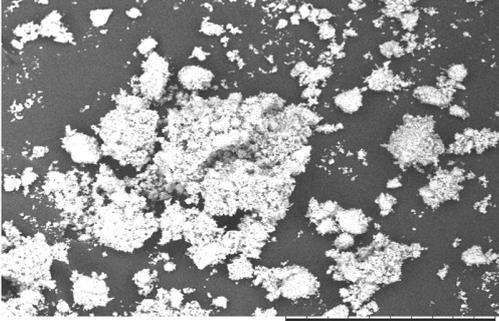
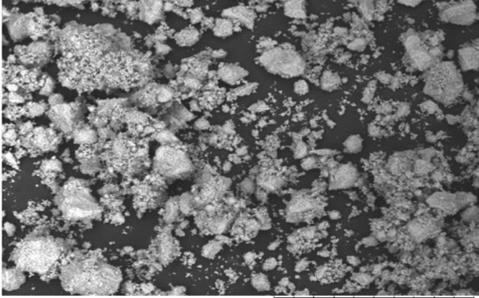
 <p>C-Pd 0014 x200 500 μm</p>	 <p>C-Pd 0029 x200 500 μm</p>
<p>Microfotografía SEM del precursor hidrotalcítico Ni:Fe 2:1 calcinado, aumento 200x</p>	<p>Microfotografía SEM del precursor hidrotalcítico Ni:Fe 3:1 calcinado, aumento 200x.</p>
 <p>C-Pd 0045 x200 500 μm</p>	 <p>C-Pd 0053 x200 500 μm</p>
<p>Microfotografía SEM del precursor hidrotalcítico Ni:Fe 4:1 calcinado, aumento 200x</p>	<p>Microfotografía SEM del precursor hidrotalcítico Ni:Fe 5:1 calcinado, aumento 200x</p>

Figura 36 Análisis de microscopía electrónica de barrido para las HTLC Ni/Fe calcinadas

Una mayor incorporación de níquel en las relaciones Ni:Fe (4:1) produjo menos agregación y se muestra la formación de cristales definidos de la fase hidrotalcítica, cabe mencionar que el tamaño de los cristales fue más pequeño y esto parece favorecer la reacción de combustión, obteniéndose los mejores resultados catalíticos.

Los resultados de absorción atómica mostraron que en la relación Ni:Fe (5:1) no se incorpora totalmente el níquel dentro de la estructura hidrotalcítica quedando cristales de óxido de níquel. Por ello se apreció una formación de cristales separados de forma laminar con poca tendencia de agregados, los resultados catalíticos fueron similares a la relación Ni:Fe (4:1).

De igual forma que en los sólidos sin calcinar, las muestras calcinadas, figura 38, presentaron claros cambios texturales y morfológicos en los sólidos sintetizados y que estos dependen de la relación molar empleada de níquel. Relaciones bajas de Ni:Fe (2:1) conducen a formación de cristales de la hidrotalcita mezclados con precursores de síntesis apareciendo en la microfotografía claramente, cristales que poseen un mayor tamaño correspondientes con otras fases cristalinas, no características de estructuras hidrotalcíticas y pequeños agregados que indican la formación de la fase, lo que podría ratificarnos que en proporciones bajas de níquel aun la estructura hidrotalcítica no se ve favorecida. Cuando la proporción de níquel es incrementada en la relación Ni:Fe (3:1), la microfotografía muestra la reducción notoria de los cristales grandes de forma hexagonal y una mayor aparición de agregados de cristales más pequeños, indicándonos una mezcla de la fase hidrotalcítica con los precursores de síntesis. La relación Ni:Fe (4:1) condujo a una dispersión más grande de cristales pequeños con el menor grado de agregación, un sólido con la fase hidrotalcítica en una mayor proporción, lo que facilitó la combustión catalítica. Un resultado similar se apreció cuando se adicionó una mayor cantidad de Níquel en la relación (5:1), sin embargo analizando el contenido que se incorporó de níquel al catalizador este no se obtuvo en relación 5:1, sino más cercano a la relación 4:1 lo que explicaría que los resultados de la actividad catalítica dieran muy cercanos, al parecer la relación 4:1 favorece más la formación de la fase hidrotalcítica en un grado de dispersión mayor lo que fue benéfico para la actividad catalítica en el primer ciclo de reacción y la estabilización en el segundo y tercer ciclo, obteniéndose el mejor comportamiento de la serie.

3.5 RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE OXIDACIÓN TOTAL DE METANO

Una vez que se tomaron 150 mg de muestra dentro del reactor de lecho fijo y se pasó a través de la mezcla metano-aire fueron obtenidas las curvas de combustión que tiene una forma característica de S. Dependiendo de la interacción del metano en la superficie del sólido catalítico, tendremos una pendiente diferente en la gráfica de combustión, Como punto comparativo de la actividad se tomara la temperatura de encendido cuando se alcance el 50% de conversión de metano, también conocida como T_{50} o temperatura de light-off. La gráfica de actividad para cada uno de los catalizadores ensayados se muestra en la Figura 39.

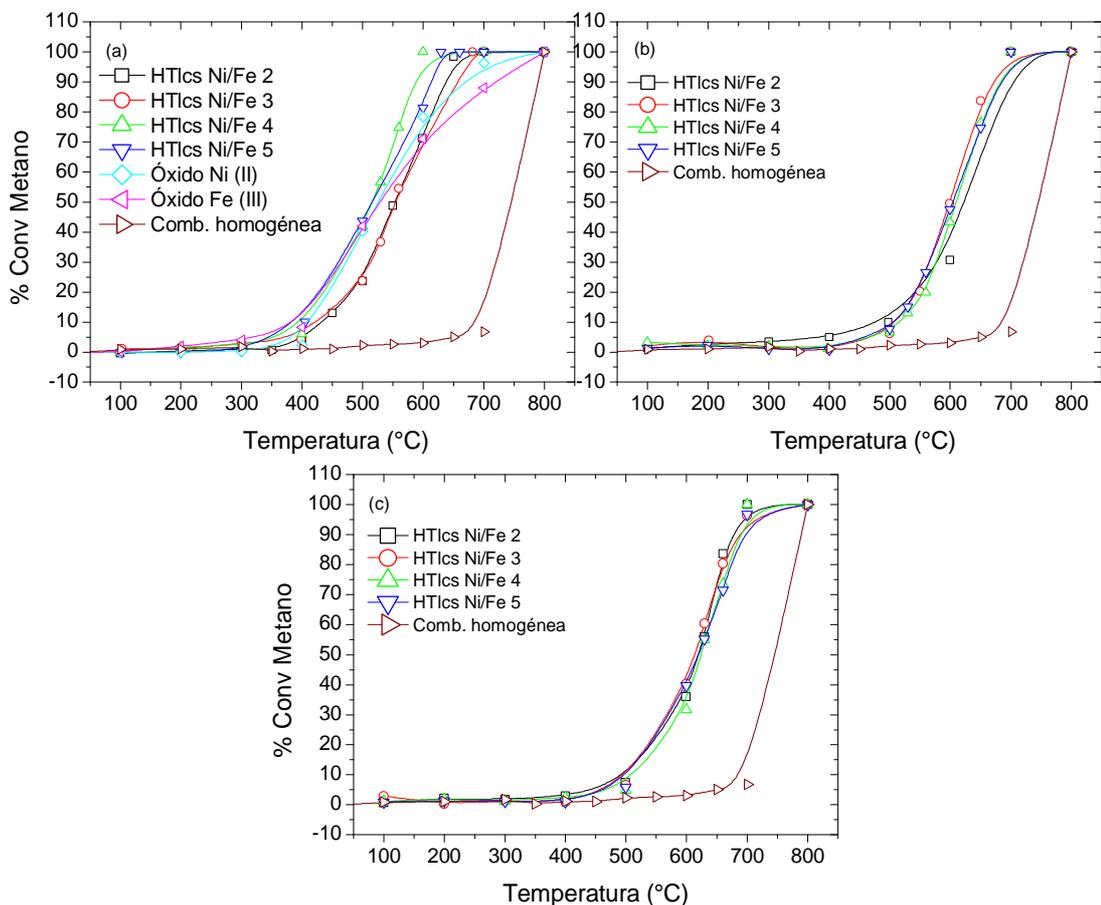


Figura 37 Curvas de actividad para: (a) primer ciclo de actividad, (b) segundo ciclo de actividad y (c) tercer ciclo de actividad, en la combustión de metano sobre HTlcs de Ni – Fe, óxidos de Ni (II) y Fe (III), y combustión homogénea.

En general se observa en las curvas de actividad que en la región comprendida entre 100 - 400°C, no existe diferencias aparentes entre las reacciones catalizadas por las HTlcs, óxidos y la combustión homogénea, esto se debe a que a esta temperatura aún no existe la energía suficiente para activar la reacción de combustión y por tanto la conversión de metano es prácticamente cero.

La zona comprendida entre los 400-650 °C muestra un aumento considerable en la combustión de metano, en esta zona se encuentra ubicado el light – off de todas las combustiones catalíticas. Para el primer ciclo de actividad la conversión de las relaciones Ni/ Fe iguales a 2 y 3 presentaron la actividad más baja con una conversión de aproximadamente 70% a 600°C; el light – off de la combustión catalítica para los óxidos mixtos Ni/Fe iguales a 2, 3, 4 y 5 fue de 551,3 °C, 555,0 °C, 514,4°C y 515,4 °C, mientras

que para el Fe_2O_3 y Ni_2O_3 fue de $546\text{ }^\circ\text{C}$ y $525,9^\circ\text{C}$ respectivamente. En el segundo ciclo de actividad la conversión de la relación Ni/Fe igual a 2 presentó la actividad más baja con una conversión de aproximadamente 70% a 650°C ; el light – off de la combustión catalítica para los óxidos mixtos Ni/Fe iguales a 2, 3, 4 y 5 fue de $632,4^\circ\text{C}$, $600,8^\circ\text{C}$, $613,0^\circ\text{C}$ y $607,3^\circ\text{C}$. En el tercer ciclo de actividad no existe, aparentemente, diferencias significativas en la actividad para los óxidos mixtos sintetizados; el light – off de la combustión catalítica para los óxidos mixtos Ni/Fe iguales a 2, 3, 4 y 5 fue de $618,6^\circ\text{C}$, $613,4^\circ\text{C}$, $626,6^\circ\text{C}$ y $621,4^\circ\text{C}$.

Entre $650 - 700^\circ\text{C}$ las pendientes de las curvas de actividad disminuyen considerablemente a medida que se acercan a la temperatura de 700°C temperatura a la cual se alcanza el 100% de conversión de metano, Para el primer ciclo, la actividad catalítica más baja la presento la relación Ni/Fe igual a 3. Para el segundo ciclo, la actividad catalítica más baja la presentó la relación Ni/Fe igual a 2. Finalmente en la zona comprendida entre los $700^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ se llega a la combustión completa del metano para los óxidos de Ni(II) y Fe (III), esto se debe principalmente al aporte de la reacción homogénea sobre el sistema catalítico, donde se alcanzó una conversión de 100% a $800\text{ }^\circ\text{C}$, coincidiendo con lo reportado en la literatura.

Organizando de menor a mayor la temperatura del light – off de los óxidos mixtos y de los óxidos de Ni (II) y Fe (III) se tiene el siguiente orden:

Primer Ciclo : $(\text{Ni/Fe } 4) < (\text{Ni/Fe } 5) < \text{NiO} < \text{Fe}_2\text{O}_3 < (\text{Ni/Fe } 2) < (\text{Ni/Fe } 3)$.

Segundo Ciclo : $(\text{Ni/Fe } 3) < (\text{Ni/Fe } 5) < (\text{Ni/Fe } 4) < (\text{Ni/Fe } 2)$.

Tercer Ciclo : $(\text{Ni/Fe } 3) < (\text{Ni/Fe } 2) < (\text{Ni/Fe } 5) < (\text{Ni/Fe } 4)$.

Existe un aumento en la temperatura del light – off para el primer ciclo, en las relaciones Ni/Fe mayores a 3, este comportamiento se debe al contenido total de Ni presente en el sólido, lo que hace pensar que existe una dependencia lineal entre la tasa de conversión y el contenido de níquel en la superficie del catalizador , sin embargo esta mejoría se pierde en los ciclos posteriores, lo que muestra baja estabilidad térmica de los óxidos mixtos formados a altas relaciones molares debido a la sinterización. A temperaturas menores a 500°C las HTIcs no presentan un mejor desempeño que los óxidos de Ni (II) y Fe (III).

De los catalizadores sintetizados la relación 4:1 fue el que presentó la mayor actividad, seguido de las relaciones 5:1, 3:1 y por último 2:1. Este comportamiento puede explicarse, desde el punto de vista de la dispersión de los metales sobre el material que hace fácil el acceso a los sitios activos en la estructura del catalizador, es decir que predomina la concentración superficial de los sitios activos, sobre la concentración total, por lo cual la relación molar Ni/Fe igual a 4, debe presentar una distribución más uniforme de los sitios activos que las demás relaciones estudiadas, además del efecto, ya nombrado, de la dependencia lineal entre la tasa de conversión y el contenido de níquel en la estructura,

Tabla 9 Condiciones de corrida, temperatura de light-off y sistema catalítico utilizado en este trabajo.

Condiciones de corrida	Sistema Catalítico	T ₅₀ (°C)	Referencias
Presión atmosférica, 150 mg de catalizador, F = 99.59 mL/min (3%vol CH ₄ - 97%vol aire) GHSV = 40000 mL/gh	HTIcs Calcinadas 2:1	551	Este trabajo
Presión atmosférica, 150 mg de catalizador, F = 99.59 mL/min (3%vol CH ₄ - 97%vol aire) GHSV = 40000 mL/gh	HTIcs Calcinadas 3:1	555	Este trabajo
Presión atmosférica, 150 mg de catalizador, F = 99.59 mL/min (3%vol CH ₄ - 97%vol aire) GHSV = 40000 mL/gh	HTIcs Calcinadas 4:1	514	Este trabajo
Presión atmosférica, 150 mg de catalizador, F = 99.59 mL/min (3%vol CH ₄ - 97%vol aire) GHSV = 40000 mL/gh	HTIcs Calcinadas 5:1	515	Este trabajo
Presión atmosférica, 150 mg de catalizador, F = 99.59 mL/min (3%vol CH ₄ - 97%vol aire) GHSV = 40000 mL/gh	Fe ₂ O ₃	546	Este trabajo
Presión atmosférica, 150 mg de catalizador, F = 99.59 mL/min (3%vol CH ₄ - 97%vol aire) GHSV = 40000 mL/gh	Ni ₂ O ₃	525	Este trabajo

4. CONCLUSIONES

Para la obtención de la fase hidrotalcítica de precursores Ni:Fe se requiere una relación molar superior al 3 de níquel e inferior a 4, sin embargo resultados de microscopia SEM muestran que el tamaño de los cristales es grande y se tiene dificultad en obtener la fase pura.

La estructura hidrotalcítica no permitió introducir más de una relación molar del 5 níquel.

Si apreciamos los datos presentados en la Tabla 9 donde se registran diferentes composiciones de óxidos mixtos en la reacción de combustión a temperaturas altas, podemos concluir que la estructura hidrotalcítica de tipo Ni:Fe, si es activa para lograr la oxidación de corrientes ligeras de metano, que los correspondientes óxidos de níquel y de hierro, utilizando como oxidante aire, que es más económico, con resultados comparables en la temperatura de encendido a composiciones muy complejas de óxidos tipo perovskítico, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-d}$ (Light off 512°C) y/o $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (Light off 514°C), que en algunos casos requieren una mayor cantidad de catalizador y presencia de oxígeno puro como mezcla oxidante, siendo más costoso el proceso.

Tabla 10 Condiciones de corrida, temperatura de light-off y sistema catalítico utilizado en diferentes estudios reportados en la literatura.

Condiciones de corrida	Sistema Catalítico	T ₅₀ (°C)	Referencias
200 mg de catalizador, GHSV = 45 000 h ⁻¹ (5%vol CH ₄ - 10%vol O ₂)	C _{0.20} Z-B	450	[14]
Presión atmosférica, VHSV = 16 000 h ⁻¹ (5%vol CH ₄ - 95%vol aire)	PbTiO ₃ /Al ₂ O ₃	678	[18]
Presión atmosférica, 200mg de catalizador, F = 40 mL/min (0.5%vol CH ₄ - 3%vol O ₂ - 96.5%vol N ₂)	La _{0.7} Ce _{0.3} FeO ₃	440	[20]
Presión atmosférica, 500 mg de catalizador, F = 400 mL/min (1%vol CH ₄ - 4%vol O ₂ - 95%vol N ₂), GHSV = 50 000 h ⁻¹	40CMAO	483	[74]
(2%vol CH ₄ - 98%vol aire) GHSV = 10700 mL/gh	Co _{0.5} Mg _{0.5} O/Al ₂ O ₃ /FeCrAl	589	[15]
Presión atmosférica, 500 mg de catalizador, F=400 mL/min (1%vol CH ₄ - 99%vol aire), GHSV = 50000 mL/gh	La ₂ Co _{0.5} Sn _{1.5} O _{7-d}	525	[26]
Presión atmosférica, 500 mg de catalizador, F=400 mL/min (1%vol CH ₄ - 99%vol aire), GHSV = 50000 mL/gh	La ₂ Fe _{0.3} Zr _{1.7} O _{7-d}	576	[25]
Presión atmosférica, 500 mg de catalizador, F=400 mL/min (1%vol CH ₄ - 99%vol aire),	1.5CoMAO-800	530	[33]

GHSV = 50000 mL/gh Presión atmosférica, 200 mg de catalizador, F=400 mL/min (1%vol CH ₄ - 19%vol O ₂ - 80%vol Ar), WHSV = 32000 mL/gh	MnOx(0.13)-NiO	360	[13]
500 mg de catalizador, F=300 mL/min (2000 ppm CH ₄ - 10%vol O ₂ - N ₂ como balance), GHSV = 36000 mL/gh	Co ₁ Cr ₂	392	[75]
Presión atmosférica, 1cm ³ de catalizador, (5%vol CH ₄ - 95%vol aire) VHSV = 20000- 30000 h ⁻¹	Cu(10)MgAlO	482	[76]
Presión atmosférica, 500 mg de catalizador, F=400 mL/min (1%vol CH ₄ - 99%vol aire), GHSV = 60000 mL/gh	CCMAO	429	[77]
Presión atmosférica, 200 mg de catalizador, (2%vol CH ₄ - 18%vol O ₂ - 80%vol N ₂), GHSV = 48000 mL/gh	La ₂ CuNiO ₆	552	[16]
Presión atmosférica, 200 mg de catalizador, F = 10 mL/min(2%vol CH ₄ - 98%vol aire), GHSV = 3000 mL/gh	LaCuAl ₁₁ O ₁₉	448	[22]
Presión atmosférica, 500 mg de catalizador, F = 100 mL/min (2%vol CH ₄ - 20%vol O ₂ - 78%vol N ₂)	La _{0.7} Sr _{0.3} Fe _{0.7} Ga _{0.3} O _{3-d}	512	[17]
Presión atmosférica, 150 mg de catalizador, F = 99.59 mL/min (3%vol CH ₄ - 97%vol aire) GHSV = 40000 mL/gh	Ni _{0.8} Fe _{0.2} (OH) ₂ CO ₃	514	Este trabajo

RECOMENDACIONES

Optimizar el método para obtener una riqueza de la fase hidrotalcita cuando se emplee la relación Ni;Fe 3:1.

Sintetizar la serie de precursores calcinados HTlcs 3.5:1; 3.7:1; 4:1 y 4.5:1

Emplear como agente de síntesis carbonato de magnesio,

Desarrollar el estudio de estabilidad de los catalizadores sintetizados a varios ciclos de reacción.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Thevenin, "Catalytic combustion of methane," Ph.D, Department of Chemical Engineering and Technology, Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm, 2002.
- [2] K. Eguchi and H. Arai, "Recent advances in high temperature catalytic combustion," *Catalysis Today*, vol. 29, pp. 379-386, 1996.
- [3] P. Gélin and M. Primet, "Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 39, pp. 1-37, 2002.
- [4] L. R. Romero and U. d. C.-L. M. S. d. Publicaciones, *Estudio de la oxidación parcial de metano sobre catalizadores de WO₃ soportados*[Universidad de Castilla-La Mancha, 1999.
- [5] C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, and C. Taviot-Guého, "Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides," in *Developments in Clay Science*. vol. Volume 1, B. K. G. T. Faïza Bergaya and L. Gerhard, Eds., ed: Elsevier, 2006, pp. 1021-1095.
- [6] A. L. Barbosa, J. Julio, and J. Mosquera, "Combustión catalítica de metano sobre óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas Ni-Fe," in *XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis*, Santa Fe, Argentina, 2012, p. OD14.
- [7] T. Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, R. Furukawa, H. Shirahase, and K. Takehira, "CO₂ reforming of CH₄ over Ni/Mg–Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg–Al hydrotalcite-like precursors," *Catalysis Letters*, vol. 73, pp. 21-26, 2001/04/01 2001.
- [8] Ecopetrol S.A. (2012, February 02). *Gas Natural*. Available: <http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=210&conID=36624>
- [9] P. Forzatti and G. Groppi, "Catalytic combustion for the production of energy," *Catalysis Today*, vol. 54, pp. 165-180, 1999.
- [10] P. O. Thevenin, A. G. Ersson, H. M. J. Kušar, P. G. Menon, and S. G. Järås, "Deactivation of high temperature combustion catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 212, pp. 189-197, 2001.
- [11] T. V. Choudhary, S. Banerjee, and V. R. Choudhary, "Catalysts for combustion of methane and lower alkanes," *Applied Catalysis A: General*, vol. 234, pp. 1-23, 2002.
- [12] A. L. Barbosa, J. Herguido, and J. Santamaria, "Methane combustion over unsupported iron oxide catalysts," *Catalysis Today*, vol. 64, pp. 43-50, 2001.

- [13] Y. Zhang, Z. Qin, G. Wang, H. Zhu, M. Dong, S. Li, Z. Wu, Z. Li, Z. Wu, J. Zhang, T. Hu, W. Fan, and J. Wang, "Catalytic performance of MnOx–NiO composite oxide in lean methane combustion at low temperature," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 129, pp. 172-181, 2013.
- [14] J. Luo, H. Xu, Y. Liu, W. Chu, C. Jiang, and X. Zhao, "A facile approach for the preparation of biomorphic CuO–ZrO₂ catalyst for catalytic combustion of methane," *Applied Catalysis A: General*, vol. 423–424, pp. 121-129, 2012.
- [15] L. Zhao, S. Ji, F. Yin, Z. Lu, H. Liu, and C. Li, "Catalytic Combustion of Methane over Co_{1-x}Mg_xO/Al₂O₃/FeCrAl Monolithic Catalysts," *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 15, pp. 287-296, 2006.
- [16] R. Hu, R. Ding, J. Chen, J. Hu, and Y. Zhang, "Preparation and catalytic activities of the novel double perovskite-type oxide La₂CuNiO₆ for methane combustion," *Catalysis Communications*, vol. 21, pp. 38-41, 2012.
- [17] T. Tian, M. Zhan, W. Wang, and C. Chen, "Surface properties and catalytic performance in methane combustion of La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{1-y}Ga_yO_{3-δ} perovskite-type oxides," *Catalysis Communications*, vol. 10, pp. 513-517, 2009.
- [18] I. Popescu, A. Urda, T. Yuzhakova, I.-C. Marcu, J. Kovacs, and I. Sandulescu, "BaTiO₃ and PbTiO₃ perovskite as catalysts for methane combustion," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 12, pp. 1072-1078, 2009.
- [19] A. Kaddouri, P. Gelin, and N. Dupont, "Methane catalytic combustion over La–Ce–Mn–O- perovskite prepared using dielectric heating," *Catalysis Communications*, vol. 10, pp. 1085-1089, 2009.
- [20] X.-P. Xiang, L.-H. Zhao, B.-T. Teng, J.-J. Lang, X. Hu, T. Li, Y.-A. Fang, M.-F. Luo, and J.-J. Lin, "Catalytic combustion of methane on La_{1-x}Ce_xFeO₃ oxides," *Applied Surface Science*, vol. 276, pp. 328-332, 2013.
- [21] Y. Zhai and Y. Li, "Preparation of metal supported hexaaluminate catalyst for methane combustion," in *Studies in Surface Science and Catalysis*. vol. Volume 162, M. D. D. E. D. V. S. H. P. A. J. J. A. M. E.M. Gaigneaux and P. Ruiz, Eds., ed: Elsevier, 2006, pp. 665-672.
- [22] F. Yin, S. Ji, P. Wu, F. Zhao, and C. Li, "Preparation, characterization, and methane total oxidation of AAl₁₂O₁₉ and AAl₁₁O₁₉ hexaaluminate catalysts prepared with urea combustion method," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 294, pp. 27-36, 2008.
- [23] A. Baylet, S. Royer, P. Marécot, J. M. Tatibouët, and D. Duprez, "High catalytic activity and stability of Pd doped hexaaluminate catalysts for the CH₄ catalytic combustion," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 77, pp. 237-247, 2008.
- [24] J. M. Sohn, M. R. Kim, and S. I. Woo, "The catalytic activity and surface characterization of Ln₂B₂O₇ (Ln=Sm, Eu, Gd and Tb; B=Ti or Zr) with pyrochlore

- structure as novel CH₄ combustion catalyst," *Catalysis Today*, vol. 83, pp. 289-297, 2003.
- [25] J. Cheng, J. Li, C. Ma, and Z. Hao, "Catalytic combustion of methane over La₂TM_{0.3}Zr_{1.7}O_{7-δ} (TM=Mn, Fe, and Co) pyrochlore oxides," *Catalysis Communications*, vol. 10, pp. 1170-1173, 2009.
- [26] J. Cheng, H. Wang, Z. Hao, and S. Wang, "Catalytic combustion of methane over cobalt doped lanthanum stannate pyrochlore oxide," *Catalysis Communications*, vol. 9, pp. 690-695, 2008.
- [27] T. Machej, E. M. Serwicka, M. Zimowska, R. Dula, A. Michalik-Zym, B. Napruszewska, W. Rojek, and R. Socha, "Cu/Mn-based mixed oxides derived from hydrotalcite-like precursors as catalysts for methane combustion," *Applied Catalysis A: General*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.07.048>, 2013.
- [28] D. V. Cesar, M. A. S. Baldanza, C. A. Henriques, F. Pompeo, G. Santori, J. Múnera, E. Lombardo, M. Schmal, L. Cornaglia, and N. Nichio, "Stability of Ni and Rh–Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for the partial oxidation of methane," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 5616-5626, 2013.
- [29] M. Khajenoori, M. Rezaei, and B. Nematollahi, "Preparation of noble metal nanocatalysts and their applications in catalytic partial oxidation of methane," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, pp. 981-986, 2013.
- [30] C. R. B. Silva, L. da Conceição, N. F. P. Ribeiro, and M. M. V. M. Souza, "Partial oxidation of methane over Ni–Co perovskite catalysts," *Catalysis Communications*, vol. 12, pp. 665-668, 2011.
- [31] R. Abbasi, L. Wu, S. E. Wanke, and R. E. Hayes, "Kinetics of methane combustion over Pt and Pt–Pd catalysts," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 90, pp. 1930-1942, 2012.
- [32] N. M. Kinnunen, J. T. Hirvi, T. Venäläinen, M. Suvanto, and T. A. Pakkanen, "Procedure to tailor activity of methane combustion catalyst: Relation between Pd/PdOx active sites and methane oxidation activity," *Applied Catalysis A: General*, vol. 397, pp. 54-61, 2011.
- [33] Z. Jiang, J. Yu, J. Cheng, T. Xiao, M. O. Jones, Z. Hao, and P. P. Edwards, "Catalytic combustion of methane over mixed oxides derived from Co–Mg/Al ternary hydrotalcites," *Fuel Processing Technology*, vol. 91, pp. 97-102, 2010.
- [34] K. Jirátová, P. Čuba, F. Kovanda, L. Hilaire, and V. Pitchon, "Preparation and characterisation of activated Ni (Mn)/Mg/Al hydrotalcites for combustion catalysis," *Catalysis Today*, vol. 76, pp. 43-53, 2002.
- [35] A. F. Lucrédio, G. T. Filho, and E. M. Assaf, "Co/Mg/Al hydrotalcite-type precursor, promoted with La and Ce, studied by XPS and applied to methane steam reforming reactions," *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 5851-5856, 2009.

- [36] S. Liu, L. Guan, J. Li, N. Zhao, W. Wei, and Y. Sun, "CO₂ reforming of CH₄ over stabilized mesoporous Ni–CaO–ZrO₂ composites," *Fuel*, vol. 87, pp. 2477-2481, 2008.
- [37] L. P. R. Profeti, E. A. Ticianelli, and E. M. Assaf, "Co/Al₂O₃ catalysts promoted with noble metals for production of hydrogen by methane steam reforming," *Fuel*, vol. 87, pp. 2076-2081, 2008.
- [38] M. E. Rivas, J. L. G. Fierro, M. R. Goldwasser, E. Pietri, M. J. Pérez-Zurita, A. Griboval-Constant, and G. Leclercq, "Structural features and performance of LaNi_{1-x}Rh_xO₃ system for the dry reforming of methane," *Applied Catalysis A: General*, vol. 344, pp. 10-19, 2008.
- [39] S. Corthals, J. Van Nederkassel, J. Geboers, H. De Winne, J. Van Noyen, B. Moens, B. Sels, and P. Jacobs, "Influence of composition of MgAl₂O₄ supported NiCeO₂ZrO₂ catalysts on coke formation and catalyst stability for dry reforming of methane," *Catalysis Today*, vol. 138, pp. 28-32, 2008.
- [40] A. E. Castro Luna and M. E. Iriarte, "Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al₂O₃ catalyst," *Applied Catalysis A: General*, vol. 343, pp. 10-15, 2008.
- [41] A. Fonseca and E. M. Assaf, "Production of the hydrogen by methane steam reforming over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors," *Journal of Power Sources*, vol. 142, pp. 154-159, 2005.
- [42] F. Basile, L. Basini, M. D. Amore, G. Fornasari, A. Guarinoni, D. Matteuzzi, G. D. Piero, F. Trifirò, and A. Vaccari, "Ni/Mg/Al Anionic Clay Derived Catalysts for the Catalytic Partial Oxidation of Methane: Residence Time Dependence of the Reactivity Features," *Journal of Catalysis*, vol. 173, pp. 247-256, 1998.
- [43] F. Basile, G. Fornasari, E. Poluzzi, and A. Vaccari, "Catalytic partial oxidation and CO₂-reforming on Rh- and Ni-based catalysts obtained from hydrotalcite-type precursors," *Applied Clay Science*, vol. 13, pp. 329-345, 1998.
- [44] K. Weissermel and H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*. Wiley, 2008.
- [45] E. Almeida, M. Balmayore, and T. Santos, "Some relevant aspects of the use of FTIR associated techniques in the study of surfaces and coatings," *Progress in Organic Coatings*, vol. 44, pp. 233-242, 2002.
- [46] F. R. Van de Voort, D. Pinchuk, M. Davies, and A. Taghizadeh. October 2013). FTIR acid and base number analyses: Their potencial to replace. [Article]. 08. Available: <http://www.thermal-lube.com/Publications/FTIR%20Acid%20and%20Base%20Number%20Analyses%20-%20Their%20potential%20to%20Replace%20ASTM%20Methods.pdf>

- [47] J. M. Pastor, T. Jawhari, and J. C. Merino, "Caracterización de materiales polímeros mediante la utilización de la microespectroscopia vibracional (Raman, FT-IR y FT-Raman)," *Revista Iberoamericana de polímeros*, vol. 4, p. 44, 2003.
- [48] G. Vázquez Nin and O. Echeverría, *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*, Abreviada ed. Mexico, 2000.
- [49] A. Bogner, P. H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, and C. Gauthier, "A history of scanning electron microscopy developments: Towards "wet-STEM" imaging," *Micron*, vol. 38, pp. 390-401, 2007.
- [50] Wikipedia. (2013, October 01). *Microscopio electrónico de barrido*. Available: http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido
- [51] B. Bera, S. K. Mitra, and D. Vick, "Understanding the micro structure of Berea Sandstone by the simultaneous use of micro-computed tomography (micro-CT) and focused ion beam-scanning electron microscopy (FIB-SEM)," *Micron*, vol. 42, pp. 412-418, 2011.
- [52] S. P. Drummond and T. D. Allen, "Chapter 6 From Live-Cell Imaging to Scanning Electron Microscopy (SEM): The Use of Green Fluorescent Protein (GFP) as a Common Label," in *Methods in Cell Biology*. vol. Volume 88, D. A. Terence, Ed., ed: Academic Press, 2008, pp. 97-108.
- [53] J. A. Rees, J. G. Evans, M. Blackmore, A. J. Spencer, and T. J. B. Gray, "Use of scanning electron microscopy in the study of nephrotoxin-induced renal proximal tubular damage in vitro," *Toxicology in Vitro*, vol. 8, pp. 601-603, 1994.
- [54] Australian Microscopy & Microanalysis Reserch Facility. (2013, Febraury 05). *Background information - What is energy dispersive X-ray spectroscopy?* Available: <http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/eds/>
- [55] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Third ed. vol. 1. New York, USA: Kluwer Academic/Plenum, 2003.
- [56] A. Alejandre, F. Medina, P. Salagre, X. Correig, and J. E. Sueiras, "Preparation and Study of Cu–Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors," *Chemistry of Materials*, vol. 11, pp. 939-948, 1999/04/01 1999.
- [57] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, and M. Catti, *Fundamentals of crystallography*, Second ed. New York, USA: Oxford University Press Inc, 2002.
- [58] M. Vendrell. (Febraury 2014). *Apuntes sobre leyes geométricas de la difracción de rayos X*. Available: <http://161.116.85.21/crista/PDF-crista/raigsX-geometria.pdf>
- [59] Á. Arnau. (Febraury 2014). *Fundamentos de cromatografía y técnicas de*

espectrometría de masas . Available <http://www.chem.agilent>

.com/Library/slidepresentation/Public/2.Introducci%C3%B3n_a_t%C3%A9cnicas_anal%C3%ADticas_de_separaci%C3%B3n_cromatogr%C3%A1ficas.pdf

- [60] H. Mei, C. Li, H. Liu, and S. Ji, "Simulation of Catalytic Combustion of Methane in a Monolith Honeycomb Reactor," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 14, pp. 56-64, 2006.
- [61] C. H. Hwang, C. E. Lee, and K. O. Lee, "Numerical investigation on combustion characteristics of methane in a hybrid catalytic combustor," *Fuel*, vol. 83, pp. 987-996, 2004.
- [62] S. Salomons, R. E. Hayes, M. Poirier, and H. Sapoundjiev, "Modelling a reverse flow reactor for the catalytic combustion of fugitive methane emissions," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 28, pp. 1599-1610, 2004.
- [63] C. T. Goralski Jr and L. D. Schmidt, "Modeling heterogeneous and homogeneous reactions in the high-temperature catalytic combustion of methane," *Chemical Engineering Science*, vol. 54, pp. 5791-5807, 1999.
- [64] Agency for toxic substances and disease registry. (2012, Abril). Óxidos de nitrógeno (monóxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno, etc.). 02. Available: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts175.pdf
- [65] V. Dupont, S.-H. Zhang, R. Bentley, and A. Williams, "Experimental and modelling studies of the catalytic combustion of methane," *Fuel*, vol. 81, pp. 799-810, 2002.
- [66] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, A. Rafalska-Łasocha, and R. Dziembaj, "Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems," *Thermochimica Acta*, vol. 395, pp. 225-236, 2002.
- [67] G. Ovejero, A. Rodríguez, A. Vallet, and J. García, "Ni/Fe-supported over hydrotalcites precursors as catalysts for clean and selective oxidation of Basic Yellow 11: Reaction intermediates determination," *Chemosphere*, vol. 90, pp. 1379-1386, 2013.
- [68] S. Zhao, H. Yi, X. Tang, D. Kang, H. Wang, K. Li, and K. Duan, "Characterization of Zn–Ni–Fe hydrotalcite-derived oxides and their application in the hydrolysis of carbonyl sulfide," *Applied Clay Science*, vol. 56, pp. 84-89, 2012.
- [69] Z. Ni, A. Chen, C. Fang, L. Wang, and W. Yu, "Enhanced NO_x adsorption using calcined Zn/Mg/Ni/Al hydrotalcite-like compounds," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 70, pp. 632-638, 2009.
- [70] L. Xiao, W. Ma, M. Han, and Z. Cheng, "The influence of ferric iron in calcined nano-Mg/Al hydrotalcite on adsorption of Cr (VI) from aqueous solution," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, pp. 690-698, 2011.

- [71] R. L. Frost, H. J. Spratt, and S. J. Palmer, "Infrared and near-infrared spectroscopic study of synthetic hydrotalcites with variable divalent/trivalent cationic ratios," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 72, pp. 984-988, 2009.
- [72] P. Wimonsong, J. Llorca, and R. Nitisoravut, "Catalytic activity and characterization of Fe–Zn–Mg–Al hydrotalcites in biohydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 10284-10292, 2013.
- [73] M. del Arco, P. Malet, R. Trujillano, and V. Rives, "Synthesis and Characterization of Hydrotalcites Containing Ni(II) and Fe(III) and Their Calcination Products," *Chemistry of Materials*, vol. 11, pp. 624-633, 1999/03/01 1999.
- [74] Z. Jiang, Z. Hao, J. Yu, H. Hou, C. Hu, and J. Su, "Catalytic combustion of methane on novel catalysts derived from Cu-Mg/Al-hydrotalcites," *Catalysis Letters*, vol. 99, pp. 157-163, 2005/02/01 2005.
- [75] J. Chen, X. Zhang, H. Arandiyan, Y. Peng, H. Chang, and J. Li, "Low temperature complete combustion of methane over cobalt chromium oxides catalysts," *Catalysis Today*, vol. 201, pp. 12-18, 2013.
- [76] S. Tanasoi, N. Tanchoux, A. Urdă, D. Tichit, I. Săndulescu, F. Fajula, and I.-C. Marcu, "New Cu-based mixed oxides obtained from LDH precursors, catalysts for methane total oxidation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 363, pp. 135-142, 2009.
- [77] J. Cheng, J. Yu, X. Wang, L. Li, J. Li, and Z. Hao, "Novel CH₄ Combustion Catalysts Derived from Cu–Co/X–Al (X = Fe, Mn, La, Ce) Hydrotalcite-like Compounds," *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 2131-2137, 2008/07/01 2008.