



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**Diseño de catalizadores Ni/SBA-15 y NiO/SBA-15 para obtención
de combustibles amigables con el ambiente**

TESIS presentada por:

Atzintli Paniagua Vargas

**a la División de Estudios de Posgrado de
la Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener
el Grado de:**

**MAESTRA EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Director: Dr. Rafael Maya Yescas

Co-Asesor: Dr. Trino Armando Zepeda Partida

Morelia, Michoacán, Febrero de 2016.



Asunto: Aprobación de Impresión de Tesis

Oficio número 91/2015/2016.

Lic. Ulises Gutiérrez Vazquez
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.
Presente.-

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "DISEÑO DE CATALIZADORES Ni/SBA-15 Y NiO/SBA-15 PARA OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES AMIGABLES CON EL AMBIENTE". Después de haber revisado el manuscrito que presentó la alumna **Atzintli Paniagua Vargas con matrícula 1300739J**, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Atentamente.


Dr. José Ma. Poncé Ortega,
Coordinador de la Maestría en Ciencias en
Ingeniería Química.



Morelia, Michoacán a 07 de enero de 2016.

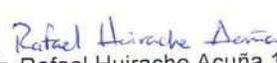
Presidente o Asesor: Dr. Rafael Maya Yescas 04002040 

Co-Asesor: Dr. Trino Armando Zepeda Partida 15010665 

Vocales:


Dr. Horacio González Rodríguez 03003280


Dra. Gladys Jiménez García 912999


Dr. Rafael Huirache Acuña 11000201



DEPARTAMENTO DE POSGRADO

Facultad de Ingeniería Química / Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Francisco J. Mújica S/N / Col. Felicitas del Río / C.P. 58030 / Morelia, Michoacán / Tel. y Fax: 443. 327 3584 Ext. 1211
<http://posgrado.fiq.umich.mx/>

Índice

Índice de Tablas	v
Índice de Figuras	vi
Nomenclatura y Abreviaturas	vii
Resumen	ix
Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.1.1. SBA-15	1
1.1.2. Reformado seco de metano con catalizadores Ni/SBA-15	3
1.1.3. Producción de biodiesel con catalizadores soportados en SBA-15	5
1.2. Planteamiento del problema	8
1.3. Justificación del proyecto.....	8
1.4. Hipótesis	8
1.5. Objetivos	8
1.5.1. Objetivo general	8
1.5.2. Objetivos particulares.....	9
Capítulo 2. Marco Teórico	10
2.1. Catálisis heterogénea.....	10
2.2. Materiales mesoporosos ordenados.....	11
2.2.1. Sílices mesoporosas	11
2.2.2. Estructura de la sílice ordenada SBA-15.....	12
2.2.3. Síntesis de SBA-15 por el método Sol-Gel	12
2.3. Reformado seco de metano para producción renovable de gas de síntesis	14
2.3.1. Gas de síntesis: producción e importancia	14
2.3.2. Estequiometría del reformado seco de metano	15
2.4. Biodiesel: combustible alternativo.....	18
2.4.1. Tricaprilina	19
2.4.2. Alcohol butílico	20
2.4.3. Catalizadores utilizados para la obtención de biodiesel.....	20
2.4.3.1. Producción de biodiesel usando catálisis heterogénea.....	21
Capítulo 3. Metodología.....	23
3.1. Síntesis del soporte catalítico SBA-15 y catalizadores de NiO/SBA-15.....	23
3.1.1. Diseño experimental 2^{3-1} para configuración de propiedades texturales	23
3.1.2. Procedimiento de síntesis del soporte catalítico mesoporoso SBA-15	24
3.1.3. Impregnación la fase activa NiO en el soporte SBA-15	25

3.2. Caracterización de los catalizadores	25
3.2.1. Fisisorción de nitrógeno	25
3.2.2. Difracción de rayos X	25
3.2.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (SEM)	25
3.2.4. Acidez superficial por adsorción de piridina.....	26
3.2.5. Espectroscopia UV-Vis.....	26
3.3. Pruebas catalíticas	26
3.3.1. Reformación seca de metano.....	26
3.3.1.1. Diseño experimental 2 ³ para reformación seca de metano	27
3.3.2. Trans-esterificación de tricaprilina	28
3.3.2.1. Diseño experimental 2 ⁴⁻¹ para la transesterificación de tricaprilina.....	29
Capítulo 4. Resultados y Discusión.....	31
4.1. Soporte catalítico SBA-15.....	31
4.1.1. Valores experimentales de propiedades texturales de SBA-15	31
4.1.2. Análisis estadístico de propiedades texturales de SBA-15	35
4.1.2.1. Modelo estadístico para diámetro de poro	36
4.1.2.2. Modelo estadístico para volumen total de poros	38
4.1.2.3. Modelo estadístico para área superficial específica	40
4.1.2.4. Análisis de una variable	42
4.1.3. Modelos experimentales para D_p , V_p y S_{BET}	43
4.2. Propiedades fisicoquímicas de SBA-15 y NiO/SBA-15	43
4.3. Reformado seco de metano con CO₂	54
4.3.1. Análisis estadístico para la reacción de reformado.....	58
4.3.2. Análisis de rayos X de los catalizadores post-reacción	61
4.4. Transesterificación de tricaprilina con catalizadores de NiO/SBA-15	65
4.4.1. Análisis estadístico para el diseño experimental 2 ⁴⁻¹ de tricaprilina	69
4.4.2. Análisis de una variable.....	72
Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones	73
5.1. Conclusiones del Trabajo	73
5.2. Recomendaciones para trabajos futuros.....	74
Bibliografía	75
Apéndice A.....	81
Apéndice B.....	88

Índice de Tablas

Tabla 1. Variables y niveles considerandos para el diseño experimental 2^3	3
Tabla 2. Reformado seco de metano con Ni/SBA-15.....	5
Tabla 3. Catalizadores heterogéneos empleados para producción de biodiesel.	7
Tabla 4. Comparación entre las catálisis homogénea y heterogénea.....	10
Tabla 5. Propiedades estándar del diésel y biodiesel.....	18
Tabla 6. Factores del diseño experimental 2^3 para síntesis de SBA-15.....	23
Tabla 7. Experimentos del diseño 2^{3-1} para síntesis de SBA-15.....	24
Tabla 8. Factores del diseño experimental 2^3 para RSM.....	27
Tabla 9. Experimentos del diseño 2^3 para RSM.....	28
Tabla 10. Factores y niveles en la producción de biodiesel.....	29
Tabla 11. Experimentos 2^{4-1} de la producción de biodiesel	30
Tabla 12. Resultados del método BET del diseño 2^{3-1} (con 5 réplicas en punto central, PC) correspondiente a la síntesis de SBA-15.....	31
Tabla 13. ANOVA del diseño 2^{3-1} para diámetro de poro exhibido.	36
Tabla 14. Efecto y coeficientes estimados del diseño 2^{3-1} para diámetro de poro.....	36
Tabla 15. Análisis ANOVA del diseño 2^{3-1} para volumen de poro exhibido.....	38
Tabla 16. Efecto y coeficientes estimados del diseño 2^{3-1} para volumen de poro.....	38
Tabla 17. Análisis ANOVA del diseño 2^{3-1} para S_{BET}	40
Tabla 18. Efecto y coeficientes estimados del diseño 2^{3-1} para S_{BET}	40
Tabla 19. Análisis de una variable para PC del diseño 2^{3-1}	42
Tabla 20. Propiedades texturales de SBA-15 y NiO/SBA-15.....	44
Tabla 21. Tamaño promedio de cristal para los catalizadores de NiO/SBA-15.....	47
Tabla 22. Datos obtenidos del refinamiento Rietveld de los materiales sintetizados.	48
Tabla 23. Conversión de metano obtenida para los experimentos del diseño 2^3	58
Tabla 24. ANOVA, efectos y coeficientes estimados del diseño 2^3 para la X_{CH_4}	59
Tabla 255. Tamaño promedio de cristales para los catalizadores post-reacción.	65
Tabla 266. Índice de acidez de los experimentos de transesterificación con catalizadores de NiO/SBA-15.	69
Tabla 27. Análisis ANOVA del diseño 2^{4-1}_{IV} de la tricaprilina.	70
Tabla 28. Efecto y coeficientes estimados del diseño 2^{4-1} de la tricaprilina.	70
Tabla 29. Análisis de una variable para PC diseño 2^{4-1}	72

Índice de Figuras

Figura 1. Modelo del acomodo de poros y geometría de SBA-15.....	12
Figura 2. Estructura del surfactante Pluronic P-123 (PEO ₂₀ PPO ₇₀ PEO ₂₀).	13
Figura 3. Fórmula estructural del tetraetil ortosilicato (TEOS).	13
Figura 4. Distribución de la producción mundial de gas de síntesis [43].....	14
Figura 5. Aplicaciones del gas de síntesis [42].	15
Figura 6. Composición en el equilibrio de reformación seca de metano.	17
Figura 7. Reacciones de transesterificación para producción de biodiesel.....	19
Figura 8. Formula estructural de la tricaprilina.....	20
Figura 9. Diseño experimental 2 ³	23
Figura 10. Diagrama esquemático de la síntesis de SBA-15.....	24
Figura 11. Esquemización del diseño 2 ⁴ , para producción de biodiesel.	29
Figura 12. Isotermas adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K.....	33
Figura 13. Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno.	34
Figura 14. Diagrama de Pareto estandarizado del diseño 2 ³⁻¹ para diámetro de poro.	37
Figura 15. Diagrama de Pareto estandarizado del diseño 2 ³⁻¹ para volumen de poro.	39
Figura 16. Diagrama de Pareto estandarizado del diseño 2 ³⁻¹ para S _{BET}	41
Figura 17. Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de SBA-15 y catalizadores de NiO/SBA-15. a) SBA-15. b) 10 NiO/SBA-15. c) 2.5 NiO/SBA-15. d) 6.25 NiO/SBA-15.....	45
Figura 18. Patrones de difracción de rayos X.....	46
Figura 19. Refinamiento Rietveld de los catalizadores de NiO/SBA-15.....	49
Figura 20. Micrografías de barrido (SEM, 5000X) de los catalizadores sintetizados.....	50
Figura 21. Micrografías SEM de los catalizadores sintetizados. a) 2.5 NiO/SBA-15 (40000X). b) 6.25 NiO/SBA-15 (5000X). c) 10 NiO/SBA-15 (10000X). d) 6.25 NiO/SBA-15 (50000X).....	51
Figura 22. Espectros de infrarrojo de la piridina absorbida.....	52
Figura 23. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa.....	53
Figura 24. Variación de la conversión de CO ₂ (a) y CH ₄ (b) en función de la temperatura para los diferentes catalizadores de Ni/SBA-15.	55
Figura 25. Influencia de G en la actividad catalítica para 600, 700 y 800° C.	56
Figura 26. Gráfica de probabilidad normal para el diseño 2 ³ de RSM.	60
Figura 27. Superficie de respuesta para conversión de metano (G= 4,200 cm ³ h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹).	61
Figura 28. Diagrama de respuesta experimental y calculada para el diseño 2 ³	61
Figura 29. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de Ni/SBA-15 post-reacción.	62
Figura 30. Desconvolución de los difractogramas de los catalizadores de Ni/SBA-15 gastados.	64
Figura 31. Monitoreo de %AGL del diseño experimental 2 ³⁻¹ . a) Experimentos (0), ab, ac y bc. b) Experimentos de puntos centrales. c) Experimentos ad, bd, cd y abcd.....	67
Figura 32. Espectros FTIR-ATR de la tricaprilina (TC), ácido octanóico (AO) y experimento abcd.....	68
Figura 33. Diagrama de Pareto estandarizado del diseño 2 ⁴⁻¹ _{IV} de la tricaprilina.	71

Nomenclatura y Abreviaturas

<i>AGL</i>	Ácidos grasos libres
A_t	Área transversal de la partícula de catalizador (cm^2)
<i>ATR</i>	Reflectancia atenuada total
<i>BD</i>	Biodiesel
Bi_m	Número de Biot
<i>BT</i>	Relación molar butanol: tricaprilina
C_{Ab}	Concentración de A en el seno del fluido (cm^3/mol)
C_{As}	Concentración de A en la superficie del catalizador (cm^3/mol)
<i>d</i>	Diferencia absoluta entre x y \bar{x}
D_{AB}	Difusividad de la mezcla binaria AB (cm^2/s)
D_p	Diámetro de poro (Å)
<i>DRX</i>	Difracción de rayos X
<i>EE</i>	Error estándar aleatorio de diseño experimental
<i>FTIR</i>	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
<i>G</i>	Velocidad espacial horaria por densidad de empaqueo de catalizador ($\text{cm}^3 \text{h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
<i>GHSV</i>	Velocidad espacial horaria en fase gas (h^{-1})
<i>GS</i>	Gas de síntesis
<i>IA</i>	Índice de acidez (mg_{KOH})
<i>k</i>	Factor (variable) independiente del diseño experimental correspondiente
k_c	Coefficiente convectivo de transferencia de masa (cm/s)
k_r	Constante de la velocidad de reacción ($1/\text{s}$)
M_{AB}	Masa molecular promedio de la mezcla AB (g/mol)
P_N	Porcentaje en peso de NiO en la SBA-15 (%p)
P_C	Porcentaje en peso de catalizador para transesterificación (%p)
<i>PC</i>	Punto central de diseño experimental
R^2	Coefficiente de correlación ajustado del diseño experimental
R_B	Valor del residuo del factor de Bragg (%)
<i>Re</i>	Número de Reynolds
<i>Rexp</i>	Valor esperado para refinamiento Rietveld (%)
R_p	Radio de la partícula de catalizador (cm)
<i>RSM</i>	Reformado seco de metano
<i>RWGS</i>	Reacción reversible "Water-Gas Shift"
<i>Rwp</i>	Valor del residuo del patrón pesado (%)
<i>s</i>	Desviación estándar
<i>S</i>	"Bondad de ajuste"
<i>SA</i>	Sitio activo del catalizador
<i>SBA-15</i>	Santa Barbara Amorphuous 15

S_{BET}	Área superficial específica BET (m^2/g)
Sc	Número de Schmidt
S_{CO}	Selectividad hacia monóxido de carbono
Sh	Número de Sherwood
S_{H_2}	Selectividad hacia hidrógeno
SEM	Microscopía electrónica de barrido
t	Tiempo de tratamiento hidrotérmico o envejecimiento (h)
T_1	Temperatura de gelificación ($^{\circ}C$)
T_2	Temperatura de tratamiento hidrotérmico o envejecimiento ($^{\circ}C$)
t_1	Tiempo de formación del gel (tiempo de síntesis de SBA-15) (h)
t_2	Tiempo de tratamiento hidrotérmico (envejecimiento) de SBA-15 (h)
TC	Tricaprilina
T_D	Temperatura de reacción de reformado seco de metano ($^{\circ}C$)
$TEOS$	Tetraetil orto-silicato
T_H	Temperatura de tratamiento hidrotérmico (envejecimiento) de SBA-15 ($^{\circ}C$)
t_R	Tiempo de reacción de transesterificación de tricaprilina (h)
V_P	Volumen total de poros (cm^3/g)
V_R	Volumen del reactor (cm^3)
x_k	Variable natural del factor k
\bar{x}_k	Valor promedio de x_k
X_k	Variable codificada para el factor k
X_{CH_4}	Conversión de metano
X_{CO_2}	Conversión de dióxido de carbono
Y_i	Fracción mol del componente i
Y_{BD}	Rendimiento a biodiesel
Y_{CO}	Rendimiento a monóxido de carbono
Y_{H_2}	Rendimiento a hidrógeno
ϵ_i	Energía característica de Lennard-Jones para el componente i
ρ_i	Densidad del componente i (g/cm^3)
η_G	Coefficiente de efectividad global
σ_i	Longitud característica de componente i (Å)
Φ	Módulo de Thiele
μ_i	Viscosidad del componente i ($g\ cm/s$)
ν	Viscosidad cinemática (cm^2/s)

Resumen

DISEÑO DE CATALIZADORES Ni/SBA-15 Y NiO/SBA-15 PARA OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES AMIGABLES CON EL AMBIENTE

Por:

I.B.Q. Atzintli Paniagua Vargas

Dirigida por: Dr. Rafael Maya Yescas

Co-dirigida por: Dr. Trino Armando Zepeda Partida

El deterioro actual del ambiente ha conducido a la necesidad de tomar acciones que reduzcan el impacto de las actividades humanas, como es producir materiales amigables con el ambiente y buscar combustibles con mayores contenidos energéticos y menos contaminantes. La sustitución de combustibles de origen fósil por fuentes alternas comprende el desarrollo de combustibles “verdes”; este trabajo se enfoca en producción de gas de síntesis (GS) y biodiesel (BD), que pueden ser utilizados como combustibles alternos.

El GS es empleado para múltiples aplicaciones; puede ser producido mediante reformado seco de metano (RSM), que se caracteriza por ser un proceso amigable con el ambiente, ya que emplea CO_2 , en vez de emitirlo como gas de efecto invernadero. Sin embargo, a pesar de las ventajas de este proceso, existen pocos reportes enfocados a la búsqueda de catalizadores eficientes y resistentes a la desactivación. Por otro lado, los procesos industriales para la obtención de BD son costosos debido principalmente al precio de los aceites utilizados como materia prima, las operaciones de separación y purificación, y el post-tratamiento de las aguas residuales. Para hacer frente a esta problemática se emplean catalizadores heterogéneos; sin embargo, aún se requiere mejorar los métodos de preparación de estos catalizadores.

El material SBA-15 ha sido usado ampliamente como soporte catalítico, debido a sus propiedades estructurales y texturales. Mediante la manipulación de sus variables de síntesis, se implementó el diseño del material, a fin de que posea propiedades texturales adecuadas para soportar fases activas de Ni y NiO, con el fin de estudiar su uso como catalizadores para RSM y producción de biodiesel, respectivamente.

Los catalizadores empleados para el RSM mostraron elevadas conversiones de CH_4 y CO_2 ; sin embargo, la pérdida de actividad catalítica, por depósito de carbón, fue exhibida. Por el contrario, los catalizadores de NiO/SBA-15 no mostraron actividad catalítica viable para la producción de BD; debido a que la severidad no fue suficiente para que se lleve a cabo la reacción de trans-esterificación, que por lo general requiere presiones altas.

Palabras clave: NiO/SBA-15, diseño, reformación, biodiesel, catálisis.

DESIGN OF Ni/SBA-15 AND NiO/SBA-15 FOR OBTAINING ENVIRONMENTALLY FRIENDLY FUELS

By:

I.B.Q. Atzintli Paniagua Vargas

In partial fulfillment of the requirements of the degree of Master in Sciences in Chemical Engineering

Supervisor: Dr. Rafael Maya Yescas o

Co-supervisor: Dr. Trino Armando Zepeda Partida

The growing demand for fuels and the current environmental deterioration have evoked the development of alternative fuels, for example biodiesel, syngas, bioalcohols and many others. This work is focused on production of syngas and biodiesel.

The syngas is a blend of hydrogen and carbon monoxide; it is used for many applications. The syngas can be produced for several processes, however dry reforming of methane (RSM) is an interesting option. RSM is characterized as a friendly process, because it uses carbon dioxide as raw material, instead of emitting it as green-house effect-gas. Nevertheless, despite the advantages of this process, there are a few reports focused on research of efficient catalysts.

Biodiesel is a blend of alkyl-esters, generally produced by transesterification of triglycerides (TG). Since biodiesel can be produced from non-fossil carbon sources, exhibits the advantage of decreasing the amount greenhouse gases emission. Traditionally, production of biodiesel has used homogeneous catalysts. On the other hand, heterogeneous catalysts are more environmentally friendly. They can be reused, regenerated and they could be used in continuous processes.

The catalytic support SBA-15 exhibits large pore size and high thermal and mechanical stability. By manipulating their synthesis variables, material design is implemented. The design of the SBA-15 allows obtaining suitable textural properties for support of nickel and nickel oxide to study these materials as catalysts for syngas and biodiesel production, respectively.

The Ni/SBA-15 catalysts used for RSM shown high conversions of CH_4 and CO_2 ; however, the deactivation for carbon deposition was observed. On the other hand, the NiO/SBA-15 catalysts not exhibit catalytic activity for biodiesel production; by cause of the energy proportioned during the catalytic tests was not enough to outpoint the activation barrier.

Agradecimientos

A mi familia, por ser y estar siempre.

Al Dr. Rafael Maya Yescas y al Dr. Trino A. Zepeda Partida por su asesoría, paciencia, esfuerzo, y por todo lo que me enseñaron.

A Dr. José Ricardo Rangel Segura, Dr. Horacio González Rodríguez, Dr. Rafael Huirache Acuña, Dr. José Apolinar Cortés, Dra. Gladys Jiménez García, Dr. Javier Lara Romero, Dra. Ma. Carmen Chavez Parga y a sus respectivos alumnos, por su valioso apoyo en todos los aspectos, desde aportes a la realización de éste proyecto hasta espacio y materiales de laboratorio.

Al Dr. Gabriel Alonso Núñez por la “puerta abierta”, a Miguel por toda tu ayuda.

Al Dr. Eliel Rafael Romero García por la accesibilidad y en apoyo que mostró conmigo.

A mis amigos Claudia, José Luis, Uriel, Denise, Manuel, Karla, Verónica y Alma, por su apoyo total y opiniones. Gracias por los momentos que hemos pasado juntos y por su amistad.

Al CONACyT por la beca escolar con número de becario 556969.

A la Coordinación General de Estudios de Posgrado de la UMSNH, por la beca proporcionada.

A “el que guía cada paso”, por colocarme siempre en el lugar correcto.

Capítulo 1. Introducción

Existen múltiples razones para disminuir la dependencia energética de combustibles fósiles y aumentar el uso de combustibles alternativos que, además de suministrar energía, provean algún beneficio al ambiente [1]. Basta con nombrar el petróleo, carbón y el gas natural, éstas son las principales fuentes de combustible en la actualidad [2] y sin embargo, su uso ha acarreado ciertos problemas ambientales. La política energética se ha enfocado en satisfacer las necesidades energéticas acompañadas de desarrollo sostenible, así es como han surgido los combustibles alternativos, algunos han sido catalogados como “amigables con el ambiente”, tal es el caso del biodiesel. Adicionalmente, no se debe despreciar la producción de compuestos de alto valor, tal como el gas de síntesis, que puede de ser empleado como combustible y es la base de múltiples compuestos de alta estima en el mercado. Aquí es donde la catálisis juega un papel de suma importancia [1], en la creación e innovación de los procesos de producción de los combustibles alternativos; es decir, existe la necesidad de catalizadores que exhiban actividad catalítica, resistencia frente a la desactivación y sean reutilizables.

Parte fundamental de los catalizadores heterogéneos, es el soporte catalítico; es evidente que éste requiere ciertas propiedades, tanto texturales como estructurales, tales que le permitan desempeñar adecuadamente su papel. El soporte SBA-15 ha sido ampliamente usado como soporte catalítico, algunas de sus principales ventajas respecto otros son que exhibe elevadas áreas superficiales y gran diámetro de poro [3]. Por tal motivo, el diseño de las propiedades texturales de la SBA-15, es un punto clave en la síntesis de catalizadores; ya que la funcionalidad del catalizador depende de las propiedades intrínsecas del soporte catalítico. Siendo así, en este trabajo se implementó el diseño de catalizadores de Ni/SBA-15 y NiO/SBA-15 mediante sus variables de síntesis; para que posean, principalmente, gran diámetro de poro y preserven la estructura morfológica original del soporte catalítico. Adicionalmente, se evaluó el desempeño de los catalizadores sintetizados en las reacciones de reformado seco de metano y transesterificación de tricaprilina, para la producción de gas de síntesis y biodiesel, respectivamente.

1.1. Antecedentes

1.1.1. SBA-15

El material SBA-15 se utiliza en varias aplicaciones, entre ellas, y debido a sus propiedades estructurales y elevada estabilidad térmica, como soporte catalítico sólido [4]. Las propiedades texturales del soporte, tales como diámetro de poros (D_P), volumen total de poros (V_P) y área superficial específica (S_{BET}), juegan un papel fundamental en la efectividad de los catalizadores heterogéneos. A fin de que la SBA-15 exhiba las propiedades texturales adecuadas para la catálisis, se han propuesto diversas investigaciones relativas al método de síntesis; donde se manipulan, de manera controlada, las condiciones de síntesis, principalmente tiempos y temperaturas [5].

Comúnmente, los reportes que describen la influencia de condiciones de síntesis en las propiedades texturales de la SBA-15, centran su atención en la manipulación de una sola variable, mientras el resto de ellas permanece constante. Por ejemplo, Zhao y colaboradores [6] propusieron que el diámetro de poro puede ser directamente controlado a través de la manipulación de temperatura y tiempo de envejecimiento, con intervalos de variación de 35° C a 140° C y 11 h a 72 h, respectivamente. Además, establecieron que el diámetro de poro es directamente proporcional a los valores de las condiciones y, consecuentemente, el grosor de las paredes de la sílice varía inversamente proporcional al valor de las condiciones. Estos autores concluyen que la temperatura de envejecimiento juega el papel más importante, ya que con su aumento, se provoca que el bloque exterior de las micelas muestre carácter hidrofóbico, elevando así el volumen del dominio hidrofóbico y aumentando D_P .

Por otro lado, se ha reportado que al aumentar la temperatura de tratamiento hidrotérmico o envejecimiento, la estructura hexagonal de la SBA-15 mejora definición y orden [7]. En este caso, al aumentar el tiempo de envejecimiento en 24 h, los autores lograron incrementar aproximadamente 360 m²/g el área superficial específica, además de aumentar 0.5 nm el diámetro de poro. Por otro lado, al aumentar la temperatura de envejecimiento de 80° C a 100° C, lograron incrementar 20 m²/g el área superficial específica, y el diámetro de poro se incrementó en 1 nm. Con respecto al volumen de poro, al incrementar la temperatura, no notaron cambios significativos; sin embargo, al aumentar el tiempo de envejecimiento lograron incrementar sus valores hasta 47% con respecto al de menor tiempo.

A pesar de las investigaciones realizadas con la finalidad de manipular propiedades texturales de la SBA-15, principalmente el diámetro de poro, en función de condiciones de síntesis no se ha logrado resolver por completo el problema. La principal desventaja de manipular solamente una variable de condición de síntesis, mientras el resto se mantiene constante, es que se incurre en errores al realizar solamente la exploración parcial de un campo experimental y no es posible encontrar interacciones entre las distintas variables. Debido a lo anterior, es deseable realizar diseños experimentales; estos se enfocan a discernir el efecto que tienen las variables de síntesis y sus posibles interacciones, sobre las propiedades texturales (D_P , V_P , S_{BET}) del material. Adicionalmente, mediante la implementación de diseños experimentales, se conoce mejor la superficie de respuesta, y se puede estimar el error generado [5].

Mediante un diseño factorial 2³ (Tabla 1), Klimova y colaboradores [8] propusieron tres modelos que predicen D_P (Ec. 1), V_P (Ec. 3) y S_{BET} (Ec. 2) en función de la temperatura de hidrólisis-condensación (T_1), tiempo (t) y temperatura (T_2) de envejecimiento.

Tabla 1. Variables y niveles considerandos para el diseño experimental 2³.

<i>Nombre de la variable codificada</i>	<i>Factor independiente</i>	<i>Nivel mínimo</i>	<i>Nivel máximo</i>
X _{T₁}	T ₁ (° C)	35	60
X _{T₂}	T ₂ (° C)	60	80
X _t	t (h)	24	48

Por medio del método de Daniel, determinaron que, para el diámetro de poro exhibido por SBA-15, el tiempo de tratamiento hidrotérmico no es significativo, a diferencia de las temperaturas de obtención del gel y de envejecimiento, las cuales son significativas y muestran efecto positivo sobre D_p (Ec. 1). Con respecto al área superficial específica (Ec. 2) y el volumen de poros (Ec. 3), reportaron que todas las variables de síntesis consideradas (t, T₁ y T₂) son significativas y muestran efecto positivo, es decir, al incrementar el factor, la repuesta también se ve aumentada; por otro lado, no se reportó alguna interacción significativa entre factores.

$$D_p (\text{Å}) = 61.6 + 4.6 X_{T_1} + 4.4 X_{T_2} - 3.1 X_{T_1 * T_2} \quad (R^2 = 0.997) \quad (1)$$

$$S_{BET} (\text{m}^2/\text{g}) = 873.4 + 24.1 X_{T_1} + 6.9 X_{T_2} + 6.4 X_t \quad (R^2 = 0.981) \quad (2)$$

$$V_p (\text{cm}^3/\text{g}) = 1.072 + 0.112 X_{T_1} + 0.099 X_{T_2} + 0.053 X_t \quad (R^2 = 0.986) \quad (3)$$

En este proyecto, se busca obtener modelos predictivos para las propiedades texturales de la SBA-15 a través de la manipulación de tiempos y temperaturas, durante algunas de las etapas de síntesis del soporte catalítico (reacciones de hidrólisis-condensación y envejecimiento); esta manipulación se hace de forma controlada, a fin de estimar errores experimentales [8].

1.1.2. Reformado seco de metano con catalizadores Ni/SBA-15

Los catalizadores más eficientes para el reformado seco de metano (RSM), que han sido reportados, son los metales nobles (Rh, Ru, Ir, Pt y Pd); los cuales, debido a su elevado costo y baja disponibilidad, han sido sustituidos por catalizadores basados en níquel [9]. Los catalizadores que utilizan níquel como fase activa, son altamente eficaces y de bajo costo; sin embargo, el depósito de carbón y la sinterización que sufren durante el RSM, generan notoria reducción de su actividad catalítica [10]. Debido a lo anterior, existe la necesidad de desarrollar catalizadores de níquel con mayor resistencia a desactivación, y mayor selectividad hacia gas de síntesis; algunos de los aspectos que se busca modificar en estos catalizadores son los siguientes [11]:

1. Tipo y la naturaleza del soporte catalítico
2. Método de preparación del soporte y el catalizador
3. Adición de agentes promotores

Generalmente, los catalizadores de Ni/Al₂O₃ son preferidos para la reacción de RSM. Se ha reportado conversiones de 84.7% y 90.2% para CH₄ y CO₂, respectivamente, para catalizadores de níquel soportados en alúmina [11]. Con el fin de aumentar la actividad catalítica, varios autores [12] [11] han reportado el uso de diversos promotores (K, Ca, Mn, Sn, Ce, entre otros); sin embargo, no lograron incrementar conversiones, relaciones H₂/CO o disminuir el depósito de carbón.

Debido a que exhiben extensa área superficial específica y diámetro de poro ajustable, recientemente se ha optado por el uso del material SBA-15 para desempeñar el papel de soporte catalítico. Se dice que SBA-15 permite mejor dispersión del níquel como fase activa [13], en comparación con soportes como alúmina, que exhiben propiedades texturales [11] menos favorables para el reformado seco de metano. Otra ventaja del uso de SBA-15 como soporte para catalizadores de RSM, es que inhibe la movilidad de las especies de níquel debido a los grupos silanol localizados en la superficie de la estructura del material, que se enlazan al Ni, disminuyendo la desactivación por sinterización de partículas metálicas [14].

El uso de catalizadores Ni/SBA-15, ya ha sido reportado [15] [16]; sin embargo, se requiere profundizar en el conocimiento del efecto de los métodos de preparación, de tal forma que se obtengan catalizadores más eficientes, que exhiban mayores conversiones y rendimientos, así como mayor resistencia a la desactivación por sinterizado y depósito de carbón.

Se encuentra en reportes previos la preparación de 12.5%p Ni/SBA-15 [17], de tal manera que el níquel se encontraba confinado dentro de los poros del soporte catalítico, así obtuvieron distribución de poros bimodal (38.9 y 66.6 Å), por lo tanto, el área superficial específica (474.5 m²/g) fue reducida. Realizaron RSM con relaciones V_{CH₄}/V_{CO₂}=1, la conversión de metano que reportaron fue de 72% (700° C) y 96% (850° C), para GHSV de 12,000 h⁻¹. Además, reportaron que los catalizadores que contienen entre 10%p y 12.5%p de Ni soportado en la SBA-15, son aquellos que muestran mejores conversiones de reactivos; incluso con respecto a catalizadores que contienen montos mayores de Ni. Años más tarde, Liu y colaboradores [16] reportaron para RSM, 88% como máximo de conversión de metano, a 800° C (relación molar CH₄:CO₂:He de 1:1:1; GHSV de 50,000 h⁻¹), utilizando 5%p de níquel soportado en SBA-15, también encontraron evidencias de que el depósito de carbón ocurre en forma grafitica y amorfa.

El catalizador Ni/SBA-15 también fue preparado por Liu y colaboradores [15], para su evaluación en la reacción de reformación seca de metano, a 700° C (G de 12,800 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹); reportaron conversiones de 86% y 70% para CO₂ y CH₄, respectivamente; nótese la diferencia entre las conversiones reportadas para los reactivos, esto se debe a las reacciones no deseadas que tiene lugar durante el proceso de RSM. Por otro lado, también se estudió el RSM con catalizadores de Ni/SBA-15 [18], éstos autores utilizaron como alimentación, al reactor

tubular de lecho empacado, una mezcla de N_2 , CH_4 y CO_2 , con relación molar de 3:1:1 (G de 20,000 $mL h^{-1} g_{cat}^{-1}$). La mayor conversión que lograron, a 750° C, fue 62% y 69% para metano y dióxido de carbono, respectivamente. Adicionalmente, Liu y colaboradores [19] reportaron la reformación seca de metano a temperaturas menores (Tabla 2), bajo las siguientes condiciones de reacción: relación molar Ar: $CH_4:CO_2$ de 8:1:1 y un valor G de 20,000 $mL h^{-1} g_{cat}^{-1}$.

Tabla 2. Reformado seco de metano con Ni/SBA-15.

<i>Temperatura (° C)</i>	<i>Conversión de CH_4 (%)</i>	<i>Conversión de CO_2 (%)</i>
400	5	5
500	23	28
600	56	65
700	74	100
800	100	100

1.1.3. Producción de biodiesel con catalizadores soportados en SBA-15

Actualmente, se han enfocado esfuerzos para diseñar catalizadores heterogéneos en lo que respecta a la producción de biodiesel (BD). De acuerdo con varios investigadores, las principales ventajas del uso de catalizadores heterogéneos con respecto a los homogéneos, radica en que son reutilizables, regenerados, y fácilmente separados; lo que simplifica el proceso de producción de biodiesel. Además, proporcionan múltiples beneficios al ambiente, ya que no suponen gasto de agua en el lavado del biodiesel y no generan aguas residuales. La catálisis heterogénea, a pesar de exhibir tiempos de reacción largos, produce biodiesel de forma factible en cuanto a costos, debido a la reutilización del catalizador, en procesos por lotes o continuos [20], y a la eliminación de etapas de tratamiento y separación.

Entre los catalizadores heterogéneos que han sido utilizados para la producción de biodiesel, se encuentran tanto aquellos de carácter ácido como los de carácter básico. Los catalizadores ácidos pueden llevar a cabo las reacciones de esterificación y transesterificación simultáneamente, de esta manera, se pueden utilizar materias primas que contengan ácido grasos libres (AGL) y triglicéridos [21]. Por su parte, los catalizadores que exhiben carácter básico solo pueden realizar la transesterificación, limitándose al uso exclusivo de triglicéridos como materias primas para la producción de biodiesel [22].

Existe gran diversidad de soportes para catalizadores heterogéneos; algunos de los que han sido utilizados para preparar catalizadores heterogéneos para producir biodiesel son:

- Alúmina (Al_2O_3)
- Sílices mesoporosas como son SBA-15, SBA-16, MCM-41

- Óxido de zinc (ZnO)
- Óxido de zirconio (ZrO₂)
- Resinas de intercambio iónico

La importancia del uso de soporte catalítico radica en su capacidad para disminuir la resistencia a la transferencia de masa de las grandes moléculas de triglicéridos; además, provén otras ventajas como mayor área superficial específica para la reacción, y anclaje permanente de partículas que constituyen el sitio activo [20]. Dentro de los múltiples tipos de soporte catalíticos existentes, para producción de biodiesel se prefiere materiales de tipo mesoporosos, cuya principal característica es el tamaño de poro comprendido entre 2nm y 50 nm, asegurando, que los sitios activos del catalizador serán accesibles para las moléculas de triglicéridos. Específicamente, la SBA-15 ha llamado la atención para desempañar la función de soporte catalítico. Algunas de las propiedades texturales de la SBA-15, tal como la gran área superficial específica que posee, hacen de este soporte catalítico una opción eficaz para los catalizadores destinados a la producción del biodiesel [23]. En la Tabla 3 se muestran algunos de los catalizadores heterogéneos soportados que exhiben carácter básico, que han sido utilizados para la producción de biodiesel a partir de triglicéridos.

Barrón y colaboradores [24] sintetizaron catalizadores soportados de platino y níquel sobre SBA-15 y SBA-16, obteniendo rendimiento a BD de 89% por transesterificación de aceite de canola con metanol, bajo condiciones moderadas de reacción (60° C y 4 h) con su catalizador 2.5%p NiO/SBA-15. Reportaron mejores rendimientos de biodiesel con catalizadores soportados en SBA-15; ya que al realizar la impregnación de la fase activa se logró menor pérdida de área superficial específica, a diferencia de los catalizadores soportados en SBA-16. Inicialmente, sin fase activa reportan áreas superficiales específicas para SBA-16 de 934 m²/g, mientras que al incorporar Ni y Pt, éstas disminuyen a valores menores a 350 m²/g. Por otro lado, para SBA-15 con fase activa incorporada, reportan áreas superficiales específicas mayores a 650 m²/g. Además, de la diferencia notable en las áreas superficiales, reportaron para catalizadores soportados en SBA-15 mayor volumen total de poros, en comparación con SBA-16. Es por ello que consideran que el material SBA-15 exhibe mejores características para soportar la fase activa NiO; sin embargo, se requiere realizar un estudio más minucioso de cómo afectan las distintas variables de reacción al rendimiento de biodiesel.

Tabla 3. Catalizadores heterogéneos empleados para producción de biodiesel.

<i>Catalizador</i>	<i>Condiciones de operación</i>	<i>Resultados</i>	<i>Referencia</i>
K/Al ₂ O ₃	T=80°C, t _R =8 h Alcohol/Aceite=15:1 CC=6.5%p	Y _{BD} = 87%	[25]
Na-NaOH/Al ₂ O ₃	T=60°C, t _R =2 h Alcohol/Aceite=9:1 CC=1 g	Y _{BD} = 83%	[26]
KI/Al ₂ O ₃ KNO ₃ /Al ₂ O ₃	T= -, t _R =8 h Alcohol/Aceite=15:1 CC=2.5%p; 6.5%p	Y _{BD} = 93% Y _{BD} = 87%	[27]
Ca/Al ₂ O ₃ K/Al ₂ O ₃ Na/Al ₂ O ₃ Ba/Al ₂ O ₃	T=120° C, t _R =6 h Alcohol/Aceite=32:1 CC=1%p	Y _{BD} = 95% Y _{BD} = 97% Y _{BD} = 7.6% Y _{BD} = 99%	[28]
MgAl/Al ₂ O ₃	T=60° C, t _R =3 h Alcohol/Aceite=0.3:0.01 CC=0.5 g	Y _{BD} = 75%	[29]
CaO y ZnO	T=65° C, t _R =1 h Alcohol/Aceite=30:1 CC=10%p	Y _{BD} = 92%	[30]
Kalsilita	T=60° C, t _R =2 min Alcohol/Aceite=150/300 CC=15/300	Y _{BD} = 20%	[31]
Diarilamonio	T=125° C, t _R =1 h Alcohol/Aceite=454/200 CC=2.5%p	Y _{BD} = 95%	[32]
ZnO/SBA-15 MgO/SBA-15 SBA-15 Sin catalizador	T=118° C, t _R =6 h Alcohol/Aceite=10:1 CC=5%p	Y _{BD} = 65% Y _{BD} = 85% Y _{BD} = 22% Y _{BD} = 22%	[23]
CaO/SBA-15	T=60°C, t _R =5 h Alcohol/Aceite=12:1 CC=1%p	Y _{BD} = 95%	[33]
Hidróxido de tetraalquilamonio/SBA-15	T=65°C, t _R =0.5 h Alcohol/Aceite=12:1 CC=2.5%p	100% Y _{BD} Reciclable	[34]
TiO ₂ /SBA-15	T=225°C, t _R =5.5 h Alcohol/Aceite=0.45:1 CC=2.5%p	Y _{BD} = 88%	[20]
NaOH NiO/SBA-15 PtO/SBA-15 NiO/SBA-15 PtO/SBA-15	T=60° C, t _R =4 h Alcohol/Aceite=6:1 CC=1 g	Y _{BD} = 61% Y _{BD} = 88% Y _{BD} = 85% Y _{BD} = 78% Y _{BD} = 80%	[24]

1.2. Planteamiento del problema

A fin de controlar el diámetro de poro en función de condiciones de síntesis, en este proyecto se plantea un diseño experimental que permitirá manipular condiciones de preparación de materiales de Ni/SBA-15 y NiO/SBA-15, estos se utilizarán como catalizadores de alto desempeño en las reacciones de reformado seco de metano y trans-esterificación de tricaprilina, respectivamente.

1.3. Justificación del proyecto

La creciente demanda de combustibles y el deterioro ambiental han impulsado el desarrollo de materiales y combustibles alternativos a los obtenidos del petróleo, como es el caso del gas de síntesis (H_2 y CO) y del biodiesel. Una opción factible para obtención de gas de síntesis es el reformado seco de metano; su gran importancia radica en que es base para la obtención de múltiples compuestos de alto valor agregado, además del usar CO_2 como reactivo, en vez de emitirlo a la atmósfera como gas de efecto invernadero. Por otro lado, el biodiesel puede ser obtenido a partir de múltiples tipos de triglicéridos, preferentemente de grasas y aceites considerados desechos; en proyecto se plantea el uso de tricaprilina como molécula modelo del aceite comestible usado, para llevar a cabo la reacción de transesterificación con butanol. A la fecha existen procesos para la producción de ambos combustibles alternativos, sin embargo aún se requiere seguir buscando soluciones a problemas como estabilidad del catalizador a altas temperaturas, en el caso de la reformación seca de metano o la separación del catalizador en procesos homogéneos, en el caso de la producción de biodiesel. Una posible ruta de solución es la generación de catalizadores heterogéneos, cuya eficiencia se refuerce en base a que el soporte catalítico exhiba propiedades texturales adecuadas, y las resistencias térmica y mecánica deseadas.

1.4. Hipótesis

Si se diseñan catalizadores soportados Ni/SBA-15 y NiO/SBA-15 mediante la manipulación de variables de síntesis del soporte y contenido de las fases activas, tal que exhiban propiedades texturales y actividad adecuada, se podrán obtener conversiones altas y a baja presión en las reacciones de reformado seco de metano y transesterificación de tricaprilina para la obtención de combustibles amigables.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Diseñar catalizadores Ni/SBA-15 y NiO/SBA-15 para reacciones de reformado seco de metano y trans-esterificación de tricaprilina, para la obtención de combustibles amigables con el ambiente.

1.5.2. Objetivos particulares

- Evaluar el efecto de las variables de síntesis (tiempo de hidrólisis/condensación, tiempo y temperatura de tratamiento hidrotérmico) en el diámetro de poro, área superficial específica y volumen de poro exhibido en el soporte catalítico SBA-15.
- Evaluar propiedades texturales (fisisorción de nitrógeno), presencia de las fases activas (difracción de rayos X), acidez superficial (adsorción de piridina), y dispersión de la fase activa (microscopía electrónica de barrido) de catalizadores preparados con distintas concentraciones nominales (2.5, 6.25 y 10%p) de NiO soportados sobre el material SBA-15.
- Comparar el desempeño de los catalizadores preparados y reducidos a Ni/SBA-15 en la obtención de gas de síntesis, mediante reformado seco de metano.
- Comparar el desempeño de diferentes catalizadores preparados NiO/SBA-15 en la transesterificación de tricaprilina con *n*-butanol.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1. Catálisis heterogénea

El término catálisis, acuñado por Berzelius en el año de 1836, describe la propiedad de algunas sustancias que facilitan las reacciones químicas y se recuperan sin transformaciones al final de ésta. La catálisis impacta sobre velocidades de reacción; sin embargo, el equilibrio químico se mantiene regido por la termodinámica.

Tradicionalmente, se diferencian dos tipos de catálisis de acuerdo a las fases que se presentan durante la reacción: homogénea y heterogénea [35]. Los catalizadores homogéneos se presentan en la misma fase que reactivos y productos, generalmente líquidos. Por otro lado, los catalizadores heterogéneos se encuentran en distinta fase, comúnmente, sólidos. Los catalizadores heterogéneos dominan las aplicaciones industriales. Aproximadamente, 80% de los procesos catalíticos se desarrollan con catalizadores sólidos, mientras solo el 17% utiliza catalizadores homogéneos y los biocatalizadores acaparan el 3% restante [36]. En la Tabla 4, se pueden observar algunas de las diferencias más significativas entre ambas clasificaciones.

Tabla 4. Comparación entre las catálisis homogénea y heterogénea.

<i>Propiedad</i>	<i>Catalizadores homogéneos</i>	<i>Catalizadores heterogéneos</i>
Recuperación del catalizador	Costo elevado y difícil	Costo bajo y fácil
Estabilidad térmica y mecánica	Baja	Elevada
Sitios activos	Únicos	Múltiples
Selectividad	Alta a Excelente	Alta
Conformación estructural	Sencilla	Compleja

Los catalizadores heterogéneos proporcionan mecanismos de reacción alternativos, tal que la energía de activación será menor que la requerida para llevar a cabo la misma reacción de manera no catalítica. Los sitios activos del catalizador se combinan con los reactivos para que, sobre ellos puedan ocurrir transformaciones químicas; posteriormente quedan libres [37]. Durante la catálisis heterogénea, tiene lugar una serie de pasos que ocurren en la transformación de los reactivos [38]:

1. Transporte de reactivos desde el fluido hasta la interfase fluido-sólido.
2. Transporte de los reactivos al interior de la partícula o pellet de catalizador a través de los poros.
3. Adsorción de los reactivos en el sitio activos del catalizador sólido.
4. Reacción química entre reactivos adsorbidos.
5. Desorción de los productos adsorbidos.

6. Transporte de productos desde el interior de los poros a la superficie del catalizador.
7. Transporte de los productos desde la interfase fluido-sólido al fluido.

Algunos aspectos fundamentales a considerar en catalizadores sólidos son su área superficial específica, diámetro y volumen de poros, así como la concentración de sitios activos. Para que sean más efectivos, la mayoría de los catalizadores heterogéneos son “soportados”. Los soportes o portadores catalíticos, tienen como función proporcionar una matriz para obtener áreas superficiales extensas, donde será anclada una pequeña cantidad de fase activa [37]. Existe amplia variedad de materiales que han sido utilizados como soporte catalíticos tales como: óxido de zirconio, arcillas, alúmina, zeolitas, sílices, óxido de zinc, etc., los cuales exhiben áreas superficiales entre $5 \text{ m}^2/\text{g}$ y $1,000 \text{ m}^2/\text{g}$.

2.2. Materiales mesoporosos ordenados

Estos materiales exhiben estructuras porosas ordenadas, lo que ha atraído la atención para usarlos como soportes catalíticos, debido a sus propiedades. Se denominan mesoporosos de acuerdo con la IUPAC, ya que su diámetro interno de poros está comprendido en el intervalo entre 2nm y 50 nm. Estos materiales muestran diámetros de poro uniformes, exhiben gran área superficial específica (mayor a $250 \text{ m}^2/\text{g}$) y el confinamiento interior de sus poros es ordenado. Dentro de los materiales mesoporosos se encuentran la alúmina, sílices, óxidos de niobio, titanio, cerio, entre otros.

2.2.1. Sílices mesoporosas

En la década de los 90's se realizó la síntesis de materiales mesoporosos, con poros ordenados; la primera familia de estos materiales de la que se tiene reporte es la M41S, descubierta en 1992 por investigadores de Mobil Oil Company. Este tipo de materiales son atractivos para múltiples aplicaciones en campos tales como catálisis heterogénea, medios de adsorción, mallas para liberación de fármacos, entre otras. En particular, se emplean para reacciones que involucran la participación de grandes moléculas orgánicas [36].

Las sílices mesoporosas son sintetizadas mediante ensamblaje, el cual, involucra interacciones débiles y no covalentes entre el óxido de silicio y micelas formadas a partir de moléculas anfifílicas. La sílice generalmente es obtenida a partir de precursores, tales como alcóxidos de silicio [39]. Por su parte, las moléculas anfifílicas o también agentes directores de estructura, tienen la función de proveer el arreglo estructural del material, como es forma y tamaño de poros, así como la disposición del espacio entre estos. De esta manera, el uso de fases cristalinas líquidas de surfactantes, a condiciones ácidas, permite la preparación de sílices hexagonales y cúbicas [7].

Las sílices MCM-41, SBA-3, FSM-16 y SBA-15 poseen poros cilíndricos con empaquetamiento hexagonal; por su lado, SBA-1, SBA-6, y SBA-11 presentan fase cúbica. También existen las sílices que presentan ambas fases dentro de su arreglo estructural, tales como SBA-2, SBA-7 y SBA-12 [36].

2.2.2. Estructura de la sílice ordenada SBA-15

El primer reporte documentado de la SBA-15 (Santa Barbara Amorphous No. 15) fue realizado por Zhao y colaboradores [6]. Este material es ampliamente utilizado como soporte catalítico debido a su geometría altamente definida, exhibe arreglo hexagonal de poros cilíndricos uniformes (Figura 1); debido a que durante la síntesis se utiliza el copolímero de tres bloques llamado poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$) como agente director de estructura. Las paredes de la sílice no son cristalinas, es decir, es amorfa a nivel atómico; siendo así, el orden del material está relacionado con la disposición regular de los poros en el espacio.

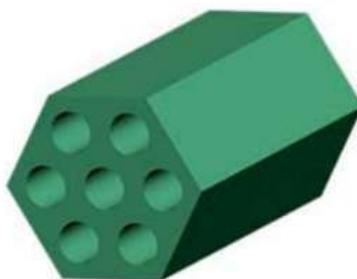


Figura 1. Modelo del acomodo de poros y geometría de SBA-15.

La SBA-15 exhibe alta estabilidad, térmica y mecánica, debido a que posee paredes gruesas; esto la hace alternativa al uso de otro tipo de sílices ordenadas, como la MCM-41 [40]. La SBA-15 exhibe altas áreas superficiales específicas entre $600 \text{ m}^2/\text{g}$ y $1,000 \text{ m}^2/\text{g}$, la cual depende, principalmente, de la temperatura y la duración del proceso de envejecimiento hidrotérmico. El diámetro de poro puede variar desde 40 \AA hasta 80 \AA , sin el uso de co-solventes o agentes de “hinchamiento”, teniéndose como la principal ventaja de este tipo de soporte que el diámetro de los poros puede ajustarse en función de las condiciones de la síntesis. Típicamente, el volumen de poros se encuentra entre 0.8 mL/g y 1.2 mL/g [41]. Aunque este material no ha sido comercializado aún, su estudio ha acaparado la atención durante varias décadas. [3].

2.2.3. Síntesis de SBA-15 por el método Sol-Gel

Generalmente, la síntesis de la SBA-15 se realiza de acuerdo a la propuesta realizada por Zhao y colaboradores [6]. Primeramente, se realiza la dilución en agua del surfactante de carácter no iónico que actúa como agente director de estructura: poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), comercialmente llamado Pluronic P-123 (Figura

2). Durante esta etapa, el surfactante se ordena en micelas cilíndricas, que más tarde serán los poros del material. Las micelas tienen una conformación especial, ya que en el núcleo se encuentra la parte hidrofóbica del copolímero compuesta por el bloque PO y en la superficie de la micela se localiza el bloque EO, cuyo comportamiento es hidrofílico [39].

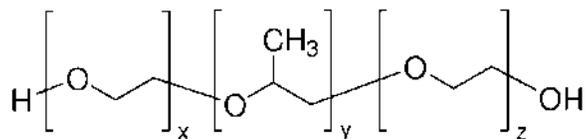


Figura 2. Estructura del surfactante Pluronic P-123 (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀).

El método sol-gel involucra la formación de un sol seguido de un gel. El sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas cuyo tamaño va de 1 nm a 1 μm , se obtiene mediante transformación química de precursores, tales como sales inorgánicas o alcóxido de metales; en el caso de la SBA-15, el alcóxido de silicio que se utiliza es tetraetil ortosilicato, por sus siglas TEOS ($\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$), cuya estructura se puede observar en la Figura 3.

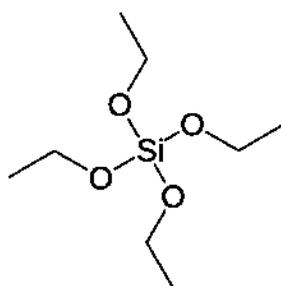


Figura 3. Fórmula estructural del tetraetil ortosilicato (TEOS).

Por su lado, el gel es producido a través de la condensación de las partículas del sol en una red tridimensional, que es un material sólido encapsulando a un solvente. Básicamente, durante el método Sol-Gel tienen lugar la hidrólisis (Ec. 4) y condensación parcial (Ec. 5) del precursor de la sílice (TEOS), tal como se describe a continuación [4]:



Aquí X puede ser un radical etil- o H-, y R- es un radical alquilo. Las interacciones electrostáticas, bipolares o puentes de hidrógeno entre el precursor y surfactante, son fundamentales al modelar la estructura mesoporosa de la SBA-15 [36].

Generalmente, se realiza tratamiento hidrotérmico al gel obtenido, también suele llamarse a esta etapa madurado o envejecimiento [8]. Algunos autores describen esta fase como el tiempo

transcurrido entre las etapas de gelificación y la remoción del solvente; en algunas ocasiones debido a la sinéresis que se genera en este período, el madurado se omite. Sin embargo, para geles derivados de alcóxidos, tal como la SBA-15, esta etapa tiene la función de estabilizar, además la condensación entre los grupos funcionales continúa. Los parámetros más importantes durante esta etapa son temperatura, tiempo y pH, ya que influyen directamente en las propiedades texturales del material [4]. Se ha reportado que el tratamiento hidrotérmico, aumenta el tamaño de poro y mejora la uniformidad de la estructura de la SBA-15 [7].

Con el propósito de eliminar el solvente, la siguiente etapa durante el proceso de síntesis de la SBA-15 es filtración y lavado, así como un período de secado. Finalmente, la remoción de copolímero se realiza mediante un tratamiento térmico en presencia de algún gas, tal como aire, oxígeno o hidrógeno; en esta etapa, sucede la transformación de xerogel (después de secado) a aerogel. Esta última etapa, provee al material mayor estabilidad en sus propiedades texturales y estructurales [4].

2.3. Reformado seco de metano para producción renovable de gas de síntesis

2.3.1. Gas de síntesis: producción e importancia

El término “gas de síntesis” se usa comúnmente para hacer referencia al gas que se obtiene como producto de cualquier tipo de proceso de gasificación; sin embargo, el gas de síntesis (GS) es una corriente de gas compuesto por hidrógeno y monóxido de carbono [42].

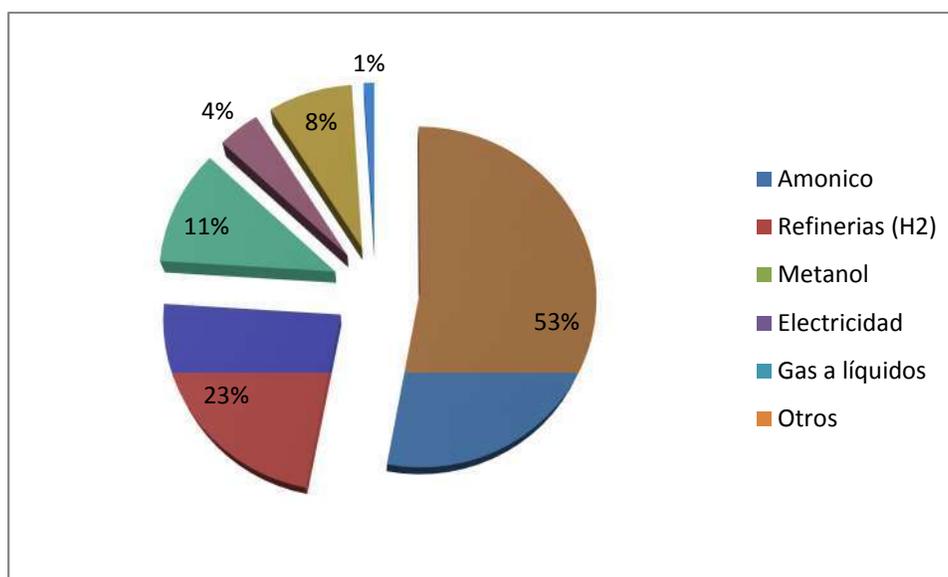


Figura 4. Distribución de la producción mundial de gas de síntesis [43].

Actualmente, el GS es un intermediario de suma importancia en la industria química (Figura 4), que puede ser destinado a la producción de múltiples compuestos de alto valor agregado [42], [43], tales como amoníaco, metanol, etanol, formaldehído, ácido acético, olefinas, etc. (Figura

5). La mayor parte de la producción mundial de GS se destina a la producción de amoníaco (53%), seguido de procesos de hidrotratamiento (23%), y aproximadamente el 11% de la producción mundial se utiliza en la producción de metanol; también una parte de la producción se dirige a la síntesis de hidrocarburos líquidos a través de la reacción de Fischer-Tropsch.



Figura 5. Aplicaciones del gas de síntesis [42].

2.3.2. Estequiometría del reformado seco de metano

Entre los métodos más utilizados para la obtención del gas de síntesis se pueden mencionar:

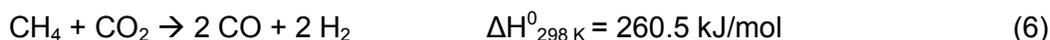
- Reformado de hidrocarburos con vapor de agua.
- Reformado seco de hidrocarburos, en reacción con dióxido de carbono.
- Oxidación parcial de hidrocarburos.

El metano es una fuente abundante y renovable, a partir de la cual se puede producir GS por la ruta de reformado seco. Por su parte, el dióxido de carbono es una materia prima generada diariamente en grandes cantidades, y que puede utilizarse en lugar de ser enviada a la atmósfera como gas de efecto invernadero; por ello, este trabajo se enfocará al estudio del reformado seco de metano.

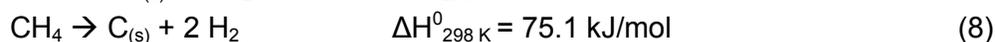
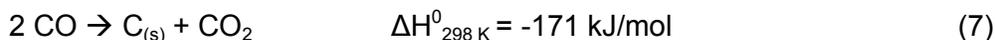
El reformado seco de metano (RSM) se encuentra en la mira de la investigación, ya que a pesar de ser poco estudiado en comparación con el reformado con vapor, presenta bastantes ventajas respecto al mismo [44]. Algunas de las principales ventajas de reformado seco de metano son: utilización de biogás; remoción de gases de efecto invernadero CH_4 y CO_2 , así como la transformación de gas natural con alto contenido de CO_2 [45]; la producción de gas de síntesis con relación H_2/CO_2 igual a 1, que permite destinar el gas producido a síntesis de hidrocarburos por medio de reacciones de Fischer-Tropsch y productos químicos oxigenados [46].

Las principales fuentes de metano y dióxido de carbono que han sido propuestas para reformado catalítico, son el biogás y el gas natural. El biogás es una mezcla de gases compuesta principalmente por CH_4 y CO_2 , se obtiene de la digestión anaerobia de biomasa, es decir, se produce a menudo de vertederos, plantas de tratamiento de aguas y desperdicios de la agricultura [47]. Por otro lado, el metano es el mayor componente del gas natural (GN), el cual se encuentra ampliamente distribuido en reservas; el uso del GN para producir gas de síntesis, si bien es catalogado como un uso indirecto, no se ha descartado [45]. El uso de biogás y gas natural para obtención de gas de síntesis permite la conversión de estos en productos de mayor valor agregado y que pueden ser destinados para una amplia variedad de productos químicos y combustibles.

La reacción química que rige al reformado seco de metano (RSM) es la siguiente:



Esta reacción se caracteriza por ser reversible y altamente endotérmica, lo que provoca que sea llevada a altas temperaturas. Uno de los principales inconvenientes del uso de altas temperaturas, es que provoca depósito de carbón en el catalizador, conduciendo a la pérdida de actividad catalítica; este depósito es consecuencia de reacciones laterales de descomposición del metano (Ec. 8) y la reacción de Boudouard (Ec. 7). La reacción de descomposición de metano se ve favorecida a temperaturas elevadas, a diferencia de la reacción de Boudouard que se ve inhibida [48].



Existen tres formas alotrópicas en que se deposita el carbón por medio de las reacciones anteriores: polimérico, grafitico y filamentosos. Genéricamente, este carbón se denomina “coque”, sin diferenciar en qué forma se depositó.

Adicionalmente a las transformaciones químicas relacionadas al depósito de coque, durante el RSM pueden ocurrir otras reacciones laterales relacionadas con el agua; tal es el caso de reacción reversible de Water-Gas Shift (RWGS) (ver Ec. 9), donde se obtiene agua como producto no deseado, ésta se ve favorecida a bajas temperaturas. Por otro lado, a elevadas temperaturas, se promueve el consumo de agua y carbono (Ec. 10), para producción de gas de síntesis.



En la Figura 6 [49] se observa la composición en equilibrio para la reformación seca de metano, considerando una relación de alimentación CO_2/CH_4 de 1, bajo presión de 1 atmósfera, considerando depósito de coque por descomposición de CH_4 y la reacción de Boudouard, así como RWGS. Se observa que la producción de H_2 , es menor que la de CO , debido a que existe formación de agua por RWGS, mientras a 900°C la producción de agua se ve inhibida y se observa que la producción de H_2 y CO se aproxima entre sí.

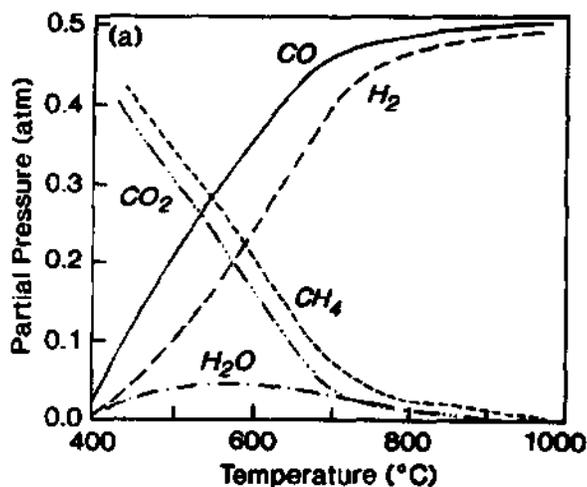


Figura 6. Composición en el equilibrio de reformación seca de metano.

Los catalizadores que presentan mejor desempeño en el reformado seco, tanto en actividad catalítica y resistencia a la desactivación por depósito de coque, son los metales nobles: rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), platino (Pt) e iridio (Ir). Sin embargo, estos metales son costosos, por ello se ha implementado el uso de metales no nobles como catalizadores, ya que son de bajo costo y pueden tener eficaces desempeños [9]. Particularmente, los catalizadores de níquel en soportes convencionales (Al_2O_3 o SiO_2) son ampliamente usados para reacciones de reformado seco, ya que presentan alta actividad catalítica y bajo costo. El inconveniente de este tipo de catalizadores de níquel es que sufren depósito de coque, sinterización y oxidación del metal [14].

2.4. Biodiesel: combustible alternativo

El biodiesel es un combustible que se caracteriza por ser biodegradable y renovable; según la ASTM (American Society of Testing and Material Standards) el biodiesel es una mezcla de ésteres monoalquílicos (BD) de ácidos grasos de cadena larga, derivados de líquidos renovables tales como aceites vegetales o grasas animales, y que puede ser empleado en motores de ignición-compresión o ciclo diésel. Las propiedades de flujo y de combustión del biodiesel y del diésel (obtenido como derivado del petróleo) son similares, lo que hace factible su uso como combustible alternativo. Sin embargo, el uso de biodiesel posee una ventaja adicional con respecto al diésel fósil: no genera emisiones de óxidos de azufre y nitrógeno.

En la Tabla 5 se muestra la comparación que realiza la ASTM entre el biodiesel y el diésel; se observa que exhiben propiedades muy similares e intervalos semejantes para gravedad específica, porcentaje en volumen de agua e hidrógeno; sin embargo, el biodiesel exhibe punto de inflamación mayor que el diésel, lo que pudiese hacerlo más seguro y manejable.

Tabla 5. Propiedades estándar del diésel y biodiesel.

<i>Propiedad</i>	<i>Diésel</i>	<i>Biodiesel</i>
Norma o estándar	ASTM D975	ASTM D6751
Composición	Hidrocarburos (C10-C21)	BD (C12-C22)
Viscosidad cinemática a 40°C (mm ² /s)	1.9-4.1	1.9-6.0
Gravedad específica (g/mL)	0.85	0.88
Punto de inflamación (°C)	60-80	100-170
Punto de niebla (°C)	-15 a 5	-3 a 12
Punto de escurrimiento (°C)	-35 a -15	-15 a 16
Agua (%V)	0.05	0.05
Carbón (%P)	87	77
Hidrógeno (%P)	13	12
Oxígeno (%P)	0	11
Azufre (%P)	0.05	0.05
Índice cetano	40-55	48-60

El biodiesel es producido mediante dos reacciones catalíticas: transesterificación de triglicéridos (TG) y esterificación de ácidos grasos libres (AGL); ambas se llevan a cabo en presencia de algún alcohol de bajo peso molecular [21], como puede ser metanol, etanol, propanol o butanol. Sin embargo, los primeros dos son los más utilizados debido a su bajo costo y fácil accesibilidad. Las materias primas de más amplio uso en la producción de biodiesel son los aceites vegetales, cuya composición confiere al biodiesel distintas

propiedades físicas y químicas [22]. El producto de la reacción es una mezcla de ésteres alquílicos cuya conformación depende de la materia prima utilizada [50].

Durante la transesterificación de triglicéridos a ésteres alquílicos de ácidos grasos tienen lugar tres reacciones reversibles consecutivas (Figura 7): el triglicérido es convertido a diglicérido, posteriormente a monoglicérido y por último a glicerol, en las cuales los principales intermediarios son diglicérido y monoglicérido. Algunos de los parámetros determinantes de la velocidad de reacción son temperatura, relación molar alcohol/TG, concentración de catalizador y tipo de catálisis. La transesterificación requiere tres moles de alcohol por cada mol de triglicérido, obteniendo de esta manera tres moles de ésteres alquílicos (BD) y un mol de glicerol; ésta se caracteriza por su reversibilidad, por lo cual se modifica el equilibrio con relaciones molares alcohol/TG elevadas, para favorecer la conversión a ésteres [50]; por su lado la relación molar depende directamente del tipo de catalizador que se utilice en la reacción [22]. A lo largo de este proyecto, para la producción de biodiesel se utilizó la tricaprilina como molécula modelo para llevar a cabo la transesterificación con alcohol n-butílico.

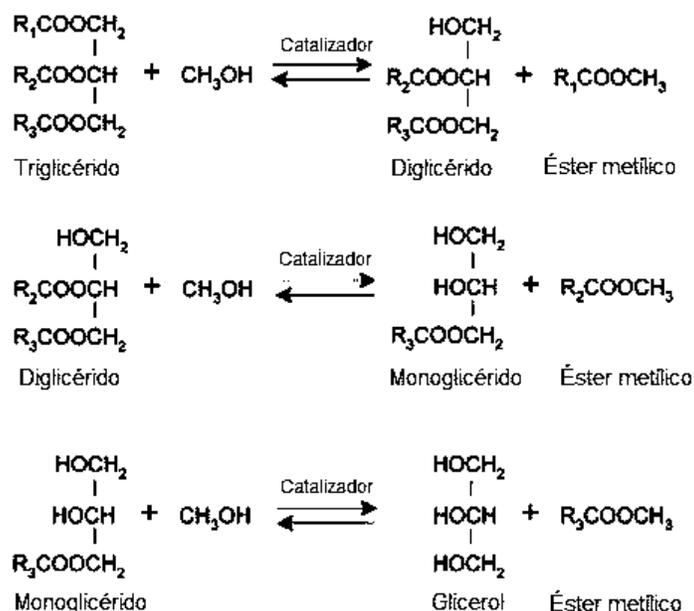


Figura 7. Reacciones de transesterificación para producción de biodiesel.

2.4.1. Tricaprilina

Tricaprilina o tricaprilato de glicerol son nombres coloquiales dados al compuesto 1,2,3-trioctanoilglicerol, que como su nombre lo indica, es el triglicérido del ácido octanóico o caprílico (Figura 8), cuya fórmula molecular es $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOCH}_2]_2\text{CHOCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$. En este proyecto se plantea su uso como molécula modelo de aceite vegetal para producir biodiesel por medio de transesterificación.

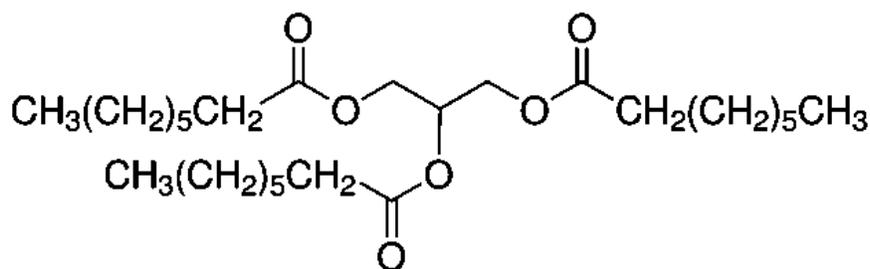


Figura 8. Fórmula estructural de la tricaprilina.

2.4.2. Alcohol butílico

Nombre coloquial dado al n-butanol o 1-butanol, es un alcohol primario líquido a temperatura ambiente de fórmula $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$, cuyo punto de ebullición es 118°C y exhibe densidad de 0.809 g/cm^3 . Se obtiene como subproducto natural de las fermentaciones de azúcares y tiene múltiples usos industriales; entre ellos, puede ser utilizado como materia prima para producción de biodiesel generando ésteres butílicos. Estos ésteres, en comparación con el biodiesel producido a partir de metanol, poseen mayores como puntos de congelación más bajos [23]. A lo largo de este proyecto, se utilizará butanol como fuente de radical butílico para la producción de ésteres.

2.4.3. Catalizadores utilizados para la obtención de biodiesel

La transesterificación se puede realizar por vía catalítica y no catalítica; sin embargo, la ruta no catalítica es lenta y requiere de condiciones de reacción severas, 250°C a 400°C y 35 MPa a 60 MPa [20]; por ello se prefiere la vía catalítica.

La catálisis utilizada para la obtención de biodiesel se puede clasificar en tres grandes categorías [51]:

- Catálisis homogénea
- Catálisis heterogénea
- Catálisis enzimática

A su vez, los catalizadores homogéneos y heterogéneos, se pueden clasificar en dos tipos de acuerdo a su carácter: ácidos o básicos. Los catalizadores ácidos, ya sean homogéneos o heterogéneos, se caracterizan por realizar simultáneamente la esterificación y transesterificación, lo anterior es factible ya que ambas reacciones muestran una vía molecular común. Además, su uso no se restringe a la composición de las materias primas, es decir, pueden funcionar correctamente y sin restricciones en presencia de ácidos grasos, esto adquiere suma importancia por que suprime una gran limitante en los procesos que utilizan catálisis básica; de esta manera, es posible el uso aceite utilizado (por ejemplo de cocina)

como materia prima, disminuyendo los costos de los insumos [52]. Otra ventaja de la catálisis ácida es que se evitan los problemas de corrosión en los equipos y se reduce el impacto ambiental del proceso, también disminuye los procesos de purificación. Sin embargo, al utilizar este tipo de catalizadores, las reacciones de conversión de triglicéridos en ésteres son más lentas que utilizando catalizadores básicos [21].

Los catalizadores básicos, solo pueden catalizar la reacción de transesterificación, por ello, requieren concentraciones menores al 3% en peso de ácidos grasos y agua, ya que de no ser así se puede conducir la reacción a saponificación, es decir, se pueden producir jabones. Este tipo de catalizadores logran rendimientos elevados en la producción de biodiesel y requieren condiciones moderadas de reacción, generalmente presión atmosférica y temperaturas bajas (alrededor de 60° C). También se caracterizan por tiempos de reacción cortos.

2.4.3.1. Producción de biodiesel usando catálisis heterogénea

Los catalizadores heterogéneos son muy prometedores en la producción de biodiesel, ya que pueden ser reutilizados, regenerados, además la separación del catalizador es fácil, lo que simplifica el proceso de producción de biodiesel. También la separación del biodiesel y glicerol es mucho más sencilla; así los procesos heterogéneos proporcionan múltiples beneficios al ambiente, ya que no suponen gasto de agua en el lavado del biodiesel y no generan aguas residuales. La catálisis heterogénea, a pesar de requerir tiempos de reacción grandes, produce biodiesel de forma factible en cuanto a costos, debido a la reutilización del catalizador en procesos por lotes y continuos [22].

La importancia del uso de soportes catalíticos radica en su capacidad de disminuir la resistencia a la transferencia de masa durante las reacciones de esterificación y transesterificación. Además proveen otros aspectos que potencializan la catálisis como son mayor área superficial para la reacción y fijación de partículas que constituyen los sitios activos, logrando de esta forma que el catalizador sea reutilizable y regenerable. Algunos de los soportes catalíticos más utilizados en la producción de biodiesel son alúmina (Al_2O_3), óxido de zinc (ZnO), sílices mesoporosas (principalmente de tipo SBA) y óxido de zirconio (ZrO_2). Las propiedades ácidas o básicas de los catalizadores dependen directamente de los precursores con los que se impregne el soporte, por ejemplo, la alúmina puede ser utilizada como catalizador básico si se impregna con sodio e hidróxido de sodio, por otro lado, si se agrega óxido de titanio u óxido de zinc como fase activa, serán conferidas al catalizador propiedades ácidas. Es por ello que definir una fase activa es fundamental, ya que determina la actividad del catalizador soportado [20].

Dentro de los múltiples catalizadores que han sido estudiados para producción de biodiesel, aquellos que son soportados en la sílice SBA-15 han atraído particularmente la atención. Éste

material, exhibe altas estabilidades térmica y mecánica, por lo que se asegura que el catalizador preservara su integridad durante reacciones de transesterificación, generalmente realizadas entre temperatura ambiente y 220° C [53]. Tal como se ha descrito, la SBA-15 es un material mesoporoso, que debido al gran tamaño de sus poros disminuye los problemas relacionados con la difusión del reactivo dentro de ellos; en el caso del biodiesel, los triglicéridos son moléculas de gran tamaño. Algunas otras de las propiedades texturales de la SBA-15, tal como la gran área superficial que posee, hacen de este soporte catalítico una opción eficaz para los catalizadores destinados a la producción del biodiesel [23].

Capítulo 3. Metodología

3.1. Síntesis del soporte catalítico SBA-15 y catalizadores de NiO/SBA-15

3.1.1. Diseño experimental 2^{3-1} para configuración de propiedades texturales

Con el fin de determinar las condiciones de síntesis del soporte catalítico mesoporoso SBA-15, tales que el material exhiba el mayor diámetro de poro, se planteó un diseño factorial 2^3 . Los factores seleccionados fueron el tiempo durante el que se adiciona el precursor del soporte (síntesis) (t_1), y el tiempo (t_2) y la temperatura (T_H) de envejecimiento hidrotérmico [8]. Los niveles mínimos y máximos para cada uno de los factores anteriores se muestran a continuación (Tabla 6).

Tabla 6. Factores del diseño experimental 2^3 para síntesis de SBA-15.

<i>Nombre de la variable codificada</i>	<i>Factor independiente</i>	<i>Nivel mínimo</i>	<i>Nivel máximo</i>
X_{t_1}	t_1 (h)	24	36
X_{t_2}	t_2 (h)	24	48
X_{T_H}	T_H ($^{\circ}$ C)	60	120

En la Figura 9, se muestran esquemáticamente los 2^3 experimentos del diseño, donde los ejes representan los factores propuestos y cada vértice del cubo es un experimento del diseño.

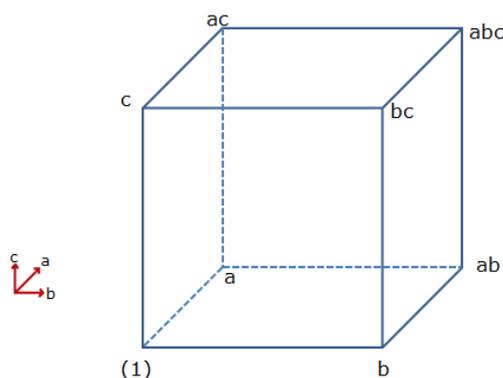


Figura 9. Diseño experimental 2^3 .

A fin de obtener, de manera semi-cuantitativa, el efecto de cada factor sobre las propiedades texturales del soporte (área superficial específica, diámetro de poro y volumen total de poros), se decidió fraccionar el diseño a 2^{3-1} , y realizar los experimentos de la “fracción superior” del diseño, según se describe a continuación (Tabla 7); con ello se obtiene resolución III [54]. A fin de estimar el error aleatorio (ES) se realizaron, además, 5 réplicas del punto central; el error obtenido fue asignado a todos los experimentos del diseño.

Tabla 7. Experimentos del diseño 2^{3-1} para síntesis de SBA-15.

Nombre del experimento	Valor de los factores (t_1 , t_2 , T_H)
a	(36 h, 24 h, 60°C)
b	(24 h, 48 h, 60°C)
c	(24 h, 24 h, 120°C)
abc	(36 h, 48 h, 120°C)
Punto central (PC)	(30 h, 36 h, 90°C)

Para realizar el análisis estadístico del diseño experimental se emplearon variables codificadas (X_k), las cuales se calcularon a partir de la siguiente expresión matemática (Ec.11):

$$X_k = \left(\frac{x_k - \bar{x}_k}{d} \right) \quad (11)$$

Aquí x_k es la variable natural para el factor k , \bar{x}_k es el promedio de los valores fijados para x_k , y d es la diferencia absoluta entre x y \bar{x} .

3.1.2. Procedimiento de síntesis del soporte catalítico mesoporoso SBA-15

La síntesis del soporte (SBA-15) se realizó partiendo de una mezcla compuesta por 12 g del copolímero Pluronic P-123 (Sigma-Aldrich) y 228 g de agua destilada en medio ácido, una vez uniformizada la mezcla, se sometió a calentamiento con agitación continua añadiendo 26 g de tetraetil ortosilicato (98%, Sigma-Aldrich) por el tiempo t_1 correspondiente a cada experimento (ver Tabla 6). La mezcla obtenida fue sometida a tratamiento hidrotérmico (envejecimiento) en una autoclave de teflón durante el tiempo t_2 y la temperatura T_H , correspondiente a cada experimento (ver Tabla 7). El material resultante se lavó, filtró y secó durante 24 horas, para finalmente someterlo a calcinación a 550° C durante 6 h (Mufla Termo Scientific), tal como se muestra en la Figura 10.

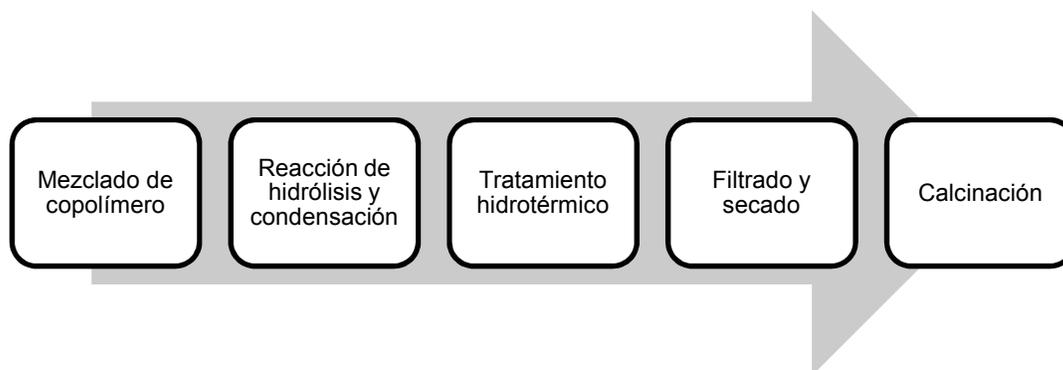


Figura 10. Diagrama esquemático de la síntesis de SBA-15.

3.1.3. Impregnación la fase activa NiO en el soporte SBA-15

Con el fin de soportar la fase activa de óxido de níquel en SBA-15, se utilizó como precursor nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Se utilizaron 3 niveles de fase activa, 2.5%p, 6.25%p y 10%p, respecto del peso del soporte catalítico. La impregnación del níquel, se realizó *ex situ* primeramente calculando la cantidad de sal correspondiente al porcentaje en peso de NiO, después, se solubilizó a nivel de saturación en agua desionizada, la impregnación se llevó a cabo por el método de llenado de poro. Una vez hecho lo anterior, se sometió a secado, para después, realizar la calcinación 450°C durante 4 h [24].

3.2. Caracterización de los catalizadores

Con el fin de evaluar las propiedades fisicoquímicas de los 3 catalizadores NiO/SBA-15 sintetizados, se utilizaron las siguientes técnicas: fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X, espectroscopia UV-Vis, adsorción de piridina y adsorción de monóxido de nitrógeno.

3.2.1. Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los catalizadores y el soporte SBA-15, fueron determinadas por isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K colectadas con un equipo Micromeritics TriStar 3020. Previo a los experimentos, las muestras fueron desgasificadas a 300°C en vacío durante 4 horas. El área superficial específica fue calculada por medio de método Bennet-Emmet-Teller (BET) en el intervalo $0 < P/P_0 < 0.99$. La distribución de diámetros de poro fue calculada por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

3.2.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) de los catalizadores de NiO/SBA-15 fue realizada en un equipo Vorsicht Rontgenstrahlung D2, con tamaño de paso de 0.02° durante 0.5 s, en el intervalo $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$, utilizando radiación CuK_α ($\lambda = 0.15406\text{ nm}$).

En base a los patrones de difracción obtenidos mediante la metodología anterior, se realizó refinamiento por medio del método Rietveld, empleando en el software libre MAUD [55]. Éste análisis fue realizado con el propósito de obtener una aproximación del porcentaje en peso (%p) de la fase de óxido de níquel en la SBA-15 y de los parámetros de la celda unitaria.

3.2.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (SEM)

Para estudio morfológico y topológico de los catalizadores, los materiales fueron sometidos al análisis en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (SEM) JEOL JSM modelo 7600F, obteniéndose micrografías a distintas magnificaciones 5000X, 10000X, 40000X y 50000X.

3.2.4. Acidez superficial por adsorción de piridina

Los estudios de FTIR de piridina absorbida fueron realizados en un espectrofotómetro Agilent 660 de FTIR a una resolución de 4 cm^{-1} , con un diseño especial de accesorio Praying Mantis de reflectancia difusa y una celda (Harrick) de baja temperatura para mediciones *in situ*. La desgasificación de los catalizadores NiO/SBA-15 fue realizada a 10^{-5} mbar durante 1 hora. Una vez realizado lo anterior, las muestras fueron enfriadas a temperatura ambiente para posteriormente exponerlas a piridina.

La adsorción de piridina fue realizada a 100°C , las muestras fueron expuestas con 5 mbar de piridina durante 30 minutos. Los espectros de IR fueron colectados después de que la piridina fisisorbida fue evacuada (10^{-5} mbar) a 120°C durante 0.5 horas. La fuerza de acidez fue investigada por la desorción de piridina, la cual se realizó bajo vacío (10^{-5} mbar) a 100°C .

3.2.5. Espectroscopia UV-Vis

Los espectros de adsorción UV-Vis se obtuvieron en el modo reflectancia difusa empleando un espectrofotómetro de haz único Avaspec-2048 equipado con una fuente de luz AvaLigth-DHS (Avantes).

3.3. Pruebas catalíticas

Los catalizadores obtenidos fueron sometidos a dos tipos de pruebas catalíticas, a fin de caracterizar su funcionamiento en dos sistemas de posible uso en la producción de combustibles verdes/renovables. Estas pruebas fueron reformación seca de metano, a fin de obtener gas de síntesis a partir de dióxido de carbono y metano, y trans-esterificación de tricaprilina con butanol, a fin de producir biodiesel.

3.3.1. Reformación seca de metano

Previo a la reacción, la activación de cada catalizador NiO/SBA-15 fue realizada mediante reducción con una corriente de hidrógeno a 500°C durante 90 min, para llevarlo a la forma Ni/SBA-15. La reformación de metano con dióxido de carbono (Ec. 5) fue realizada en un reactor de acero inoxidable de flujo continuo, de 5 mm de diámetro interno, de lecho fijo, empacado con 0.25 g de catalizador de NiO/SBA-15. Se alimentaron los gases en proporción de CH_4/CO_2 ($V/V=1$) con un flujo total de $5\text{ cm}^3/\text{min}$, los ensayos a fueron realizados distintas temperaturas. Los gases de la corriente de salida del reactor fueron analizados con una aplicación especial de Agilent para análisis de gases de refinería (GC-SP1 7890-107). La aplicación cuantitativa GC-SP1 está equipada con 4 válvulas de 6 puertos y una válvula de 10 puertos, una columna capilar y cuatro columnas empacadas, así como dos detectores TCD-FID y programa especial de cómputo para el análisis de muestras de gases de refinería.



A partir del análisis de los gases de salida del reactor, se calcularon las conversiones de metano (Ec. 12) y dióxido de carbono (Ec. 13), así como los rendimientos a hidrógeno (Ec. 14) y monóxido de carbono (Ec. 15) y sus respectivas selectividades (Ec. 16-17, resp.).

$$X_{\text{CH}_4} = \left(\frac{F_{\text{CH}_4, \text{entrada}} - F_{\text{CH}_4, \text{salida}}}{F_{\text{CH}_4, \text{entrada}}} \right) 100 \quad (12)$$

$$X_{\text{CO}_2} = \left(\frac{F_{\text{CO}_2, \text{entrada}} - F_{\text{CO}_2, \text{salida}}}{F_{\text{CO}_2, \text{entrada}}} \right) 100 \quad (13)$$

$$Y_{\text{H}_2} = \left(\frac{F_{\text{H}_2, \text{salida}}}{F_{\text{CH}_4, \text{entrada}}} \right) \left(\frac{100}{2} \right) \quad (14)$$

$$Y_{\text{CO}} = \left(\frac{F_{\text{CO}, \text{salida}}}{F_{\text{CH}_4, \text{entrada}}} \right) \left(\frac{100}{2} \right) \quad (15)$$

$$S_{\text{H}_2} = \left(\frac{F_{\text{H}_2, \text{salida}}}{F_{\text{CH}_4, \text{entrada}} - F_{\text{CH}_4, \text{salida}}} \right) \left(\frac{100}{2} \right) \quad (16)$$

$$S_{\text{CO}} = \left(\frac{F_{\text{CO}, \text{salida}}}{F_{\text{CH}_4, \text{entrada}} - F_{\text{CH}_4, \text{salida}}} \right) \left(\frac{100}{2} \right) \quad (17)$$

3.3.1.1. Diseño experimental 2³ para reformación seca de metano

Con el fin de determinar las condiciones de reacción del RSM donde se obtiene mayor conversión de metano (X_{CH_4}), se planteó un diseño factorial 2³. Los factores seleccionados como variables fueron la temperatura de reacción (T_D), el porcentaje de NiO en el soporte SBA-15 (P_N) y velocidad espacial horaria por densidad de empacado de catalizador (G). Los niveles mínimos y máximos para cada uno de los factores anteriores se muestran a continuación (Tabla 8).

Tabla 8. Factores del diseño experimental 2³ para RSM.

Nombre de la variable codificada	Factor independiente	Nivel mínimo	Nivel máximo
X_{T_D}	T_D (h)	600	800
X_{P_N}	P_N (%p)	2.5	10
X_G	G (cm ³ h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	1200	7200

En la Figura 9, se muestran esquemáticamente los 2³ experimentos del diseño, donde los ejes representan los factores propuestos y cada vértice del cubo es un experimento del diseño. A fin de obtener, de manera cuantitativa, el efecto de cada factor sobre la conversión de metano, fueron hechos todos los experimentos del diseño 2³. Para estimar el error se empleó el método de Daniel, donde se discriminan las variables significativas y las no significativas en base al

grafico de probabilidad normal [8]; es importante notar que este tipo de diseño implementado provee resolución V [54].

Tabla 9. Experimentos del diseño 2^3 para RSM.

Nombre del experimento	Valor de los factores (T_D , P_N , G)
(1)	(600° C, 2.5%p, 1200 cm ³ h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)
a	(800° C, 2.5%p, 1200 cm ³ h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)
b	(600° C, 10%p, 1200 cm ³ h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)
ab	(800° C, 10%p, 1200 cm ³ h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)
c	(600° C, 2.5%p, 7200 cm ³ h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)
ac	(800° C, 2.5%p, 7200 cm ³ h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)
bc	(600° C, 10%p, 7200 cm ³ h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)
abc	(800° C, 10%p, 7200 cm ³ h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)

Para realizar el análisis estadístico del diseño experimental se emplearon variables codificadas (X_k), las cuales se calcularon a partir de la expresión matemática (Ec. 11).

3.3.2. Trans-esterificación de tricaprilina

La tricaprilina se utilizó como molécula modelo para la reacción de transesterificación con butanol. La reacción se realizó en un reactor por lotes, con agitación constante, a 110° C para no evaporar el butanol. La relación butanol/tricaprilina, tiempo de reacción, concentración de catalizador y porcentaje de NiO en el soporte catalítico se tomaron como factores, de acuerdo con la descripción de la siguiente sección. Una vez finalizada la reacción, se realizó la separación del catalizador, por medio de centrifugación. La mezcla producto (después de la reacción) se sometió a evaporación del butanol residual de la mezcla.

El monitoreo de los experimentos se llevó a cabo realizando un muestreo de 40 mL intermedio en el tiempo especificado (6 o 24 h), en los cuales se determinaron porcentaje de ácido grasos libres (%AGL) como ácido caprílico de acuerdo a la NMX-F-101-1978, índice de acidez (IA), y colección de espectro de FTIR-ATR (Perkin-Elmer Spectrum 400).

Con el fin de determinar el rendimiento a biodiesel (Y_{BD}), una vez obtenida la mezcla producto sin catalizador, agua, ni butanol residuales, se realizó la separación por decantación de glicerina y biodiesel, con ayuda de un embudo de separación. Una vez separado el biodiesel, se procedió a determinar la cantidad de masa de biodiesel producido y así, obtener el rendimiento a biodiesel en peso con respecto a la mezcla modelo (Ec. 18).

$$Y_{BD}(\%) = \left(\frac{\text{Peso del biodiesel obtenido(g)}}{\text{Peso tricaprilina} - \text{peso de glicerol (g)}} \right) 100\% \quad (18)$$

3.3.2.1. Diseño experimental 2^{4-1} para la transesterificación de tricaprilina

El porcentaje de NiO soportado en SBA-15 (P_N), la relación molar butanol: tricaprilina (BT), el porcentaje másico de catalizador respecto de la mezcla reaccionante (P_C) y el tiempo de reacción (t_R) fueron considerados factores que influyen la producción de biodiesel. La evaluación de los efectos de esos factores sobre el rendimiento a biodiesel se llevó a cabo mediante un diseño de experimentos factorial de dos niveles (Tabla 10). En la Figura 11 se muestra el esquema del diseño factorial 2^4 que se planteó, en donde se puede observar que se deben realizar 16 experimentos, más las réplicas en el punto central.

Tabla 10. Factores y niveles en la producción de biodiesel.

Nombre de la variable codificada	Factor independiente	Nivel mínimo	Nivel máximo
X_{P_N}	P_N (%p)	2.5	10
X_{BT}	BT (mol: mol)	10:1	50:1
X_{P_C}	P_C (%p)	1	7
X_{t_R}	t_R (h)	6	24

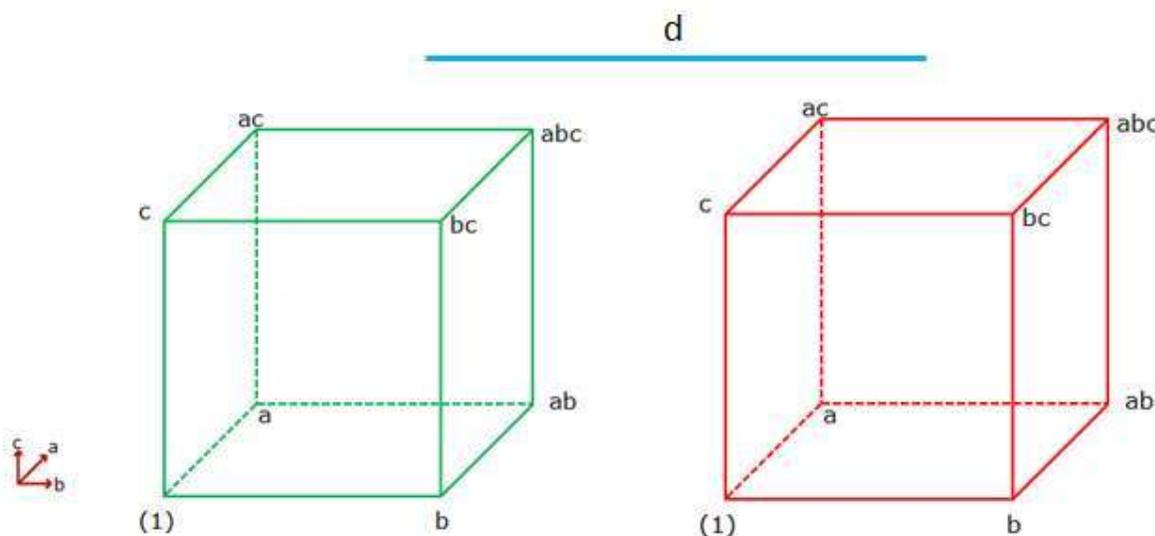


Figura 11. Esquemización del diseño 2^4 , para producción de biodiesel.

A fin de obtener, de manera semi-cuantitativa, el efecto de cada factor sobre el rendimiento a biodiesel, se decidió fraccionar el diseño a 2^{4-1} , y realizar los experimentos de la “fracción superior” del diseño, según se describe a continuación (Tabla 11); con ello se obtiene resolución III [54]. A fin de estimar el error aleatorio se realizaron, además, 5 réplicas del punto

central; el error obtenido fue asignado a todos los experimentos del diseño. Para realizar el análisis estadístico del diseño experimental se emplearon variables codificadas (X_k) que se calcularon a partir de la expresión matemática (Ec. 11).

Tabla 11. Experimentos 2^{4-1} de la producción de biodiesel

<i>Nombre del experimento</i>	<i>Valor de los factores (P_N, B:TC, P_C, t_R)</i>
(1)	(2.5%p, 10:1, 1%p, 6 h)
ab	(10%p, 50:1, 1%p, 6 h)
ac	(10%p, 10:1, 7%p, 6 h)
bc	(2.5%p, 50:1, 7%p, 6 h)
ad	(10%p, 10:1, 1%p, 24 h)
bd	(2.5%p, 50:1, 1%p, 24 h)
cd	(2.5%p, 10:1, 7%p, 24 h)
abcd	(10%p, 50:1, 7%p, 24 h)
Punto central	(6.25%p, 30:1, 4%p, 15 h)

Capítulo 4. Resultados y Discusión

4.1. Soporte catalítico SBA-15

4.1.1. Valores experimentales de propiedades texturales de SBA-15

Los valores correspondientes de diámetro de poro, volumen total de poros, y área superficial específica de los materiales SBA-15, sintetizados siguiendo el diseño de experimentos 2^{3-1} (Tabla 7), fueron evaluados por fisisorción de nitrógeno, utilizando los métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barret-Joyner-Halenda (BJH) (ver Tabla 12). Considerando, solamente, la temperatura del tratamiento hidrotérmico (envejecimiento), bajo las cuales se sintetizaron los soportes, se pueden clasificar dos grupos:

- Materiales envejecidos a 60° C (experimentos *a* y *b*).
- Materiales envejecidos a 120° C (experimentos *c* y *abc*).

Tabla 12. Resultados del método BET del diseño 2^{3-1} (con 5 réplicas en punto central, *PC*) correspondiente a la síntesis de SBA-15.

Nombre del experimento	Condiciones de síntesis y envejecimiento (t_1 , t_2 , T_H)	D_P (Å)	S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)
<i>a</i>	(36 h, 24 h, 60° C)	30.26	548.21	0.414
<i>b</i>	(24 h, 48 h, 60° C)	29.08	565.03	0.410
<i>c</i>	(24 h, 24 h, 120° C)	58.42	766.02	1.118
<i>abc</i>	(36 h, 48 h, 120° C)	61.38	711.55	1.092
<i>PC1</i>	(30 h, 36 h, 90° C)	49.81	620.62	0.799
<i>PC2</i>	(30 h, 36 h, 90° C)	48.89	653.85	0.799
<i>PC3</i>	(30 h, 36 h, 90° C)	47.16	585.53	0.680
<i>PC4</i>	(30 h, 36 h, 90° C)	45.45	729.33	0.829
<i>PC5</i>	(30 h, 36 h, 90° C)	46.30	732.16	0.847

Entre estos dos grupos se puede observar gran diferencia en el diámetro de poro (D_P). El grupo envejecido a 120° C exhibe el doble de tamaño de D_P , que aquellos que fueron envejecidos a 60° C. Al analizar el volumen total de poros (V_P) se observa una tendencia semejante a la anterior, donde al aumentar la temperatura de envejecimiento se obtienen valores de V_P mayores. Estas observaciones concuerdan con resultados reportados previamente [6], donde se comprobó que a mayor temperatura de envejecimiento se obtiene mayor diámetro de poro. Finalmente, el área superficial específica (S_{BET}) también sigue la tendencia anterior; ya que se puede notar una diferencia de aproximadamente 200 m^2/g entre ambos grupos, siendo mayor la correspondiente a los materiales envejecidos a 120° C.

Se ha reportado que el aumento de tiempo de envejecimiento tiene influencia directa sobre el D_p que exhiba la SBA-15 [6]; sin embargo, en base a los resultados obtenidos (Tabla 12), se observó que esta variable no causó efecto notable, ya que los materiales que exhiben mayores diámetros de poro, *c* y *abc*, fueron sintetizados a distintos tiempos de envejecimiento, 48 h y 84 h respectivamente, y existe una diferencia de menos de 3 Å en sus diámetros de poro. Así, en este trabajo se propone que el tiempo de tratamiento hidrotérmico se puede considerar como una variable de bajo efecto sobre D_p , tal como fue descrito por Kruk y Jaroniec [7].

Con respecto a la relación que existe entre en tiempo de envejecimiento y otras propiedades texturales que son exhibidas por la SBA-15, algunos reportes señalan que el área superficial específica muestra incrementos significativos, al aumentar 24 h el tiempo de tratamiento hidrotérmico (envejecimiento) durante el proceso de síntesis del soporte [7]. Sin embargo, en el caso del material que fue sintetizado en este proyecto, se observó que al aumentar el tiempo de envejecimiento y mantener la temperatura de envejecimiento constante, se obtienen áreas superficiales específicas muy similares entre sí, la diferencia máxima observada al aumentar el tiempo de tratamiento hidrotérmico en 24 h es de 55 m²/g (ver experimentos *c* y *abc* en la Tabla 12).

Comparando los valores de volumen total de poros obtenidos para las diferentes muestras de SBA-15 sintetizadas (ver Tabla 12), se observa un comportamiento similar al mostrado en el caso del diámetro de poro, donde al aumentar la temperatura de envejecimiento se obtienen valores de V_p mayores. Ésto contrasta con el reporte realizado por Kruk y Jaroniec [7], donde proponen que el tiempo de envejecimiento es la condición que tiene mayor impacto sobre el volumen total de poros.

En base a la discusión anterior, se aprecia que, tal como ha sido discutido por algunos autores [8] [5], la manera más apropiada de tratar de predecir, relacionar o modelar las propiedades texturales de la SBA-15 con las condiciones de síntesis y envejecimiento, es a través de diseños experimentales.

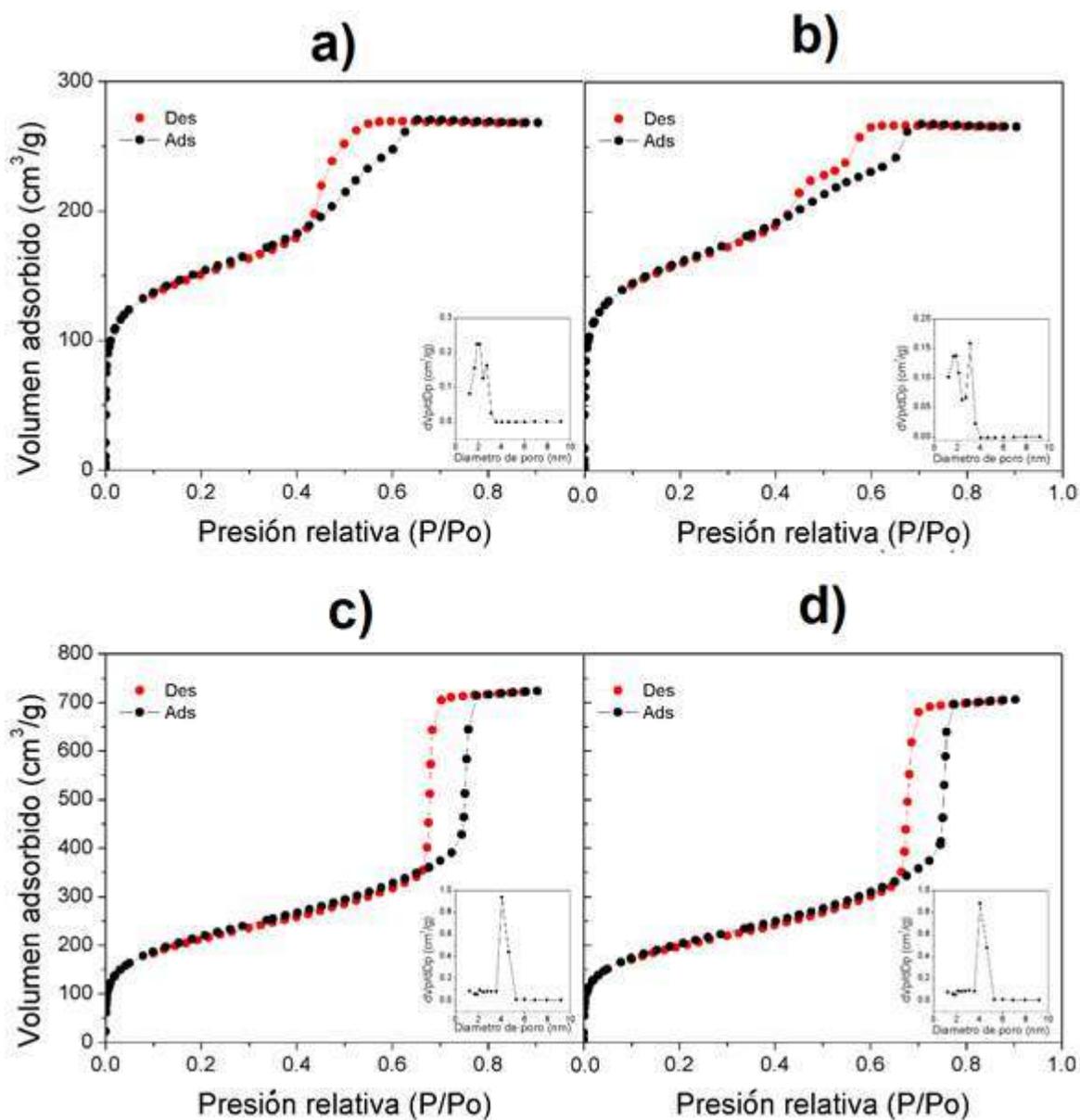


Figura 12. Isothermas adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K. Condiciones de preparación: a) Experimento a ($t_1=36$ h, $t_2=24$ h, $T_H=60^\circ$ C). b) Experimento b ($t_1=24$ h, $t_2=48$ h, $T_H=60^\circ$) c) Experimento c ($t_1=24$ h, $t_2=24$ h, $T_H=120^\circ$ C). d) Experimento abc ($t_1=36$ h, $t_2=48$ h, $T_H=120^\circ$ C).

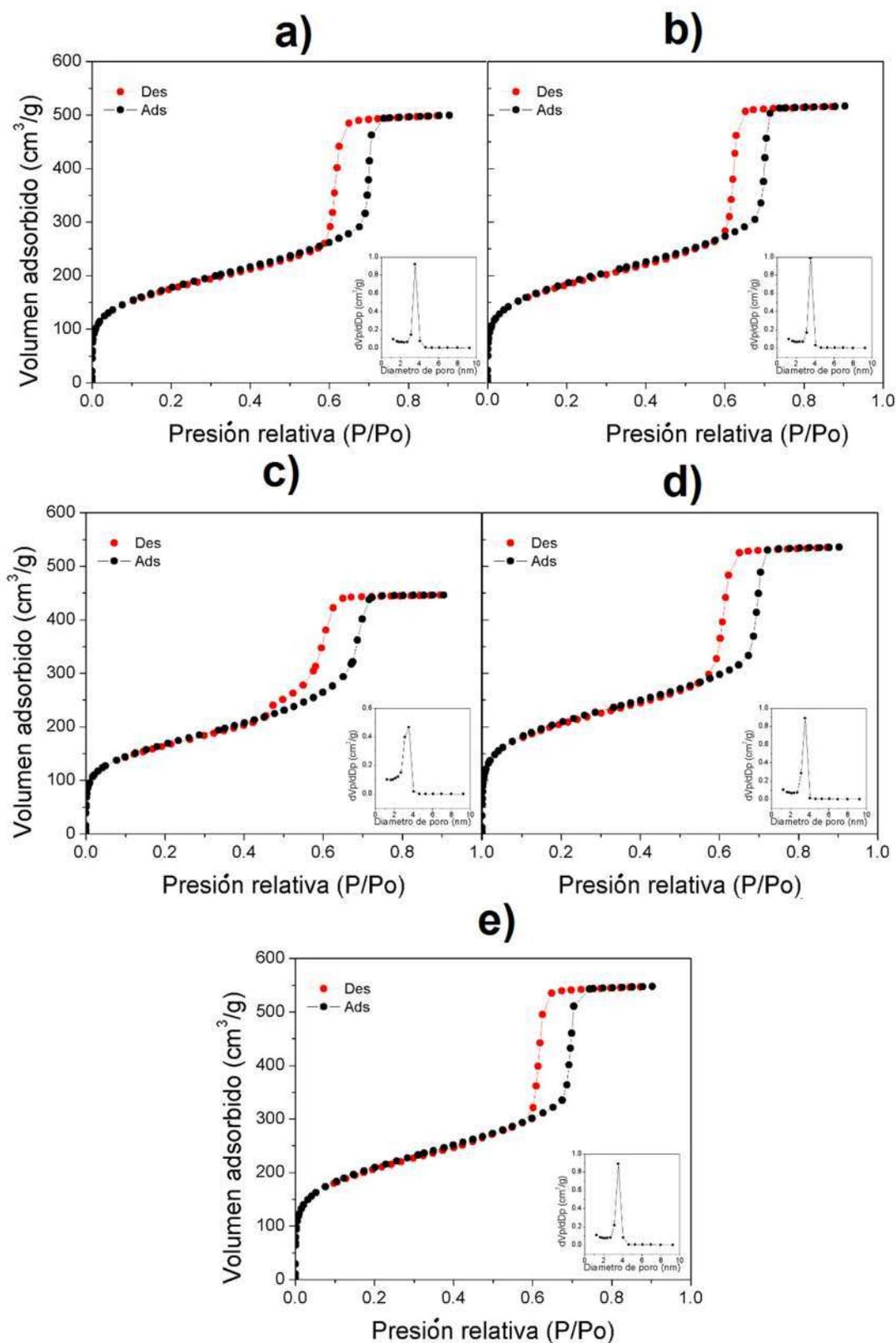


Figura 13. Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno.
a) PC1. b) PC2. c) PC3. d) PC4. e) PC5.

En la Figura 12 se muestran las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno (77 K) de los experimentos *a*, *b*, *c* y *abc*. De acuerdo con la IUPAC, todas las isotermas son tipo IV característica de materiales mesoporosos, como es bien sabido, en este tipo de isoterma la adsorción tiene lugar en forma de multicapas. Se puede observar que, para las isotermas de la SBA-15 envejecidos a 120° C (*c* y *abc*), el llenado de los mesoporos ocurre a presiones relativas más elevadas (aproximadamente $P/P_0 = 0.65$), a diferencia de los materiales tratados a 60° C (aproximadamente $P/P_0 = 0.45$); lo que indica que la condensación capilar durante el llenado multicapa tiene lugar a presiones mayores y con esto, que se exhiben cambios significativos en el diámetro de poro entre ambos grupos. Las isotermas correspondientes a las muestras *a* ($t_1 = 36$ h, $t_2 = 24$ h, $T_H = 60^\circ$ C) y *b* ($t_1 = 24$ h, $t_2 = 48$ h, $T_H = 60^\circ$), exhibieron ciclo de histéresis tipo H2, típica de sólidos en los cuales, la distribución y forma de tamaño de poro pueden ser no bien definidos, como en este caso que se observa distribución de poros bimodal; debido a lo anterior, la estructura ordenada de la SBA-15 no fue satisfactoria bajo esas condiciones de síntesis, tal como ha sido reportado con anterioridad [7]. Caso contrario, las isotermas de los experimentos *c* ($t_1 = 24$ h, $t_2 = 24$ h, $T_H = 120^\circ$) y *abc* ($t_1 = 36$ h, $t_2 = 48$ h, $T_H = 120^\circ$), exhibieron ciclo de histéresis tipo H1, característica de materiales con poros de distribuciones de tamaño estrechas, de forma cilíndrica y ordenados; congruente con la distribución unimodal de poros mostrada en Figura 12c y 12d (ISO 15901-2005). De acuerdo con bibliografía, esta es la forma característica de isotermas de SBA-15 [3].

En la Figura 13, se muestran las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de las 5 réplicas en el punto central del diseño experimental 2^{3-1} propuesto, al igual que en el caso de los experimentos *c* y *abc*, se aprecia la forma típica de isotermas tipo IV, con ciclo de histéresis tipo H1, características de la sílice mesoporosa SBA-15. También se observa la semejanza entre las 5 isotermas, debido a que las condiciones de síntesis fueron iguales para cada muestra ($t_1 = 30$ h, $t_2 = 36$ h, $T_H = 90^\circ$ C). La distribución de diámetros de poro que exhibieron todas las muestras sintetizadas a condiciones del punto central fue unimodal, confirmando que también a estas condiciones se obtiene la sílice mesoporosa SBA-15.

4.1.2. Análisis estadístico de propiedades texturales de SBA-15

Con la finalidad de determinar el efecto de las condiciones de síntesis y envejecimiento en las propiedades textuales (D_P , S_{BET} y V_P) exhibidas por la SBA-15, tal como se describió en la sección anterior, fue especificado un diseño experimental factorial fraccionado 2^{3-1} , con factores ($t_1 =$ tiempo de reacciones de hidrólisis/condensación, $t_2 =$ tiempo de envejecimiento hidrotérmico y $T_H =$ temperatura de envejecimiento hidrotérmico). Los experimentos realizados (Tabla 7), corresponden a la fracción $\frac{1}{2}$ principal y 5 réplicas en el punto central; lo cual conduce a resolución tipo III [54]. Por lo tanto, la estructura del alias es la siguiente:

- $t_1 + t_2 * T_H$
- $t_2 + t_1 * T_H$
- $T_H + t_1 * t_2$

Es de suma importancia resalta que la relación estadística que se obtiene de las respuestas con respecto de los factores es semi-cuantitativa; además de que estas relaciones no son extrapolables fuera de la región donde se realizó la experimentación.

4.1.2.1. Modelo estadístico para diámetro de poro

Los resultados obtenidos del “análisis de varianza”, ANOVA, se muestran en la Tabla 13. Como se puede observar, el valor P del factor $(X_{T_H} + X_{t_1 * t_2})$ es menor que 0.05, por lo tanto, se considera como única variable estadísticamente significativa para un nivel de confianza de 95%. El valor del coeficiente R^2 obtenido fue igual a 0.9863.

Tabla 13. ANOVA del diseño 2^{3-1} para diámetro de poro exhibido.

<i>Factor</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
$X_{t_1} + X_{t_2 * T_H}$	4.28	1	4.28	1.32	0.3153
$X_{t_2} + X_{t_1 * T_H}$	0.79	1	0.79	0.24	0.6477
$X_{T_H} + X_{t_1 * t_2}$	913.85	1	913.85	280.67	0.0001
$X_{t_1 * t_2 * T_H}$	16.65	1	16.65	5.11	0.0866
Error total	13.02	4	3.25		
Total (corr.)	948.60	8			

Tabla 14. Efecto y coeficientes estimados del diseño 2^{3-1} para diámetro de poro.

<i>Factor e interacción</i>	<i>Efecto estimado</i>	<i>Coefficiente de regresión</i>	<i>EE</i>
Promedio	47.52	47.52	0.81
$X_{t_1} + X_{t_2 * T_H}$	2.07	1.04	1.80
$X_{t_2} + X_{t_1 * T_H}$	0.89	0.45	1.80
$X_{T_H} + X_{t_1 * t_2}$	30.23	15.12	1.80
$X_{t_1 * t_2 * T_H}$	-5.47	-2.74	2.42

Tal como se puede observar en la Tabla 14, el orden de influencia en D_p de las variables, es el siguiente: $(X_{T_H} + X_{t_1 * t_2}) > (X_{t_1 * t_2 * T_H}) > (X_{t_1} + X_{t_2 * T_H}) > (X_{t_2} + X_{t_1 * T_H})$. Adicionalmente, el efecto estimado de los factores $(X_{t_1} + X_{t_2 * T_H})$, $(X_{t_2} + X_{t_1 * T_H})$ y $(X_{t_1 * t_2 * T_H})$ se encuentra en el mismo orden que el error estándar (EE), por lo que son considerados efectos estadísticamente no significativos. Con el fin de soportar la afirmación anterior, las relaciones entre cada efecto y el

EE fueron calculadas como sigue: $(X_{t_1*t_2*T_H})/EE$, $(X_{t_1} + X_{t_2*T_H})/EE$, $(X_{t_2} + X_{t_1*T_H})/EE$ y $(X_{T_H} + X_{t_1*t_2})/EE$, los resultados fueron 2.26, 1.15, 0.49 y 16.79, respectivamente. Así, se aprecia que solo el último efecto es estadísticamente significativo, en comparación con el EE.

El diagrama de Pareto estandarizado (Figura 14), confirma que el efecto $(X_{T_H} + X_{t_1*t_2})$ es el único estadísticamente significativo sobre el diámetro de poro, tal como se describió previamente. Además, muestra que la interacción triple $(X_{t_1*t_2*T_H})$ posee efecto negativo para el diámetro de poro, mientras el resto de factores $(X_{t_1} + X_{t_2*T_H})$, $(X_{t_2} + X_{t_1*T_H})$ y $(X_{T_H} + X_{t_1*t_2})$ proveen influencia positiva en la respuesta.

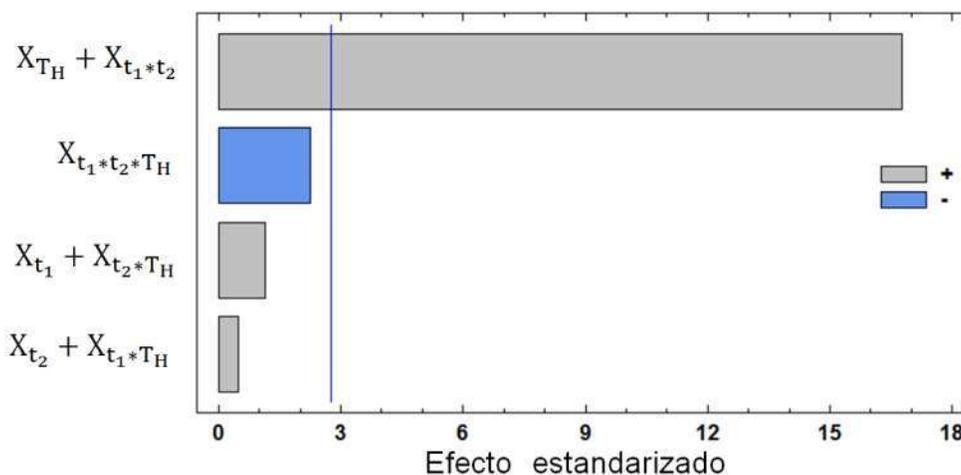


Figura 14. Diagrama de Pareto estandarizado del diseño 2^{3-1} para diámetro de poro.

Por otro lado, considerando que los efectos principales t_1 y t_2 , correspondientes al tiempo de síntesis y tiempo de envejecimiento, respectivamente, no son estadísticamente significativos se supone que la interacción de estos dos factores (t_1*t_2) es no significativa [54]. Debido a esto, el alias de las variables ($X_{T_H} + X_{t_1*t_2}$) se ve solo afectada por el efecto principal de la temperatura de tratamiento hidrotérmico (T_H), mientras la interacción confundida ($X_{t_1*t_2}$) se desprecia. Siendo así, estadísticamente, la única condición de síntesis que ejerce efecto sobre el diámetro de poro que exhiba la SBA-15, es la temperatura envejecimiento; tal como ha sido propuesto en la literatura [6]. El modelo propuesto en bibliografía para diámetro de poro de SBA-15 (Ec. 1), considera también como variable significativa la temperatura de hidrólisis/condensación (síntesis) [8], sin embargo, no se puede discutir la importancia de esta variable, ya que no fue considerada como factor para el diseño 2^{3-1} planteado en este proyecto. Por otro lado, en el modelo reportado por Klimova y colaboradores [8] señalan que el tiempo de envejecimiento no es una variable estadísticamente significativa, tal como fue encontrado en este trabajo.

En base a la discusión anterior, se propone el siguiente modelo estadístico (Ec. 19) para el diámetro de poro (D_p en Ångstrom) exhibido por la SBA-15 en función de la temperatura de envejecimiento codificada (Ec. 26):

$$D_p (\text{Å}) = 47.52 + 15.12 X_{T_H} \quad (R^2 = 0.9863) \quad (19)$$

4.1.2.2. Modelo estadístico para volumen total de poros

El análisis estadístico del diseño 2^{3-1} para volumen total de poros (V_p) fue abordado por su ANOVA (Tabla 15), que mostró que el único factor estadísticamente significativo es el alias de la temperatura de tratamiento hidrotérmico ($X_{T_H} + X_{t_1*t_2}$), ya que el valor P obtenido (0.0004) fue menor que 0.05. Para un nivel de confianza de 95%, el valor del coeficiente R^2 obtenido fue igual a 0.9659.

Tabla 15. Análisis ANOVA del diseño 2^{3-1} para volumen de poro exhibido.

<i>Factor</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
$X_{t_1} + X_{t_2*T_H}$	0.0001	1	0.0001	0.03	0.8743
$X_{t_2} + X_{t_1*T_H}$	0.0002	1	0.0002	0.05	0.8295
$X_{T_H} + X_{t_1*t_2}$	0.4802	1	0.4802	112.81	0.0004
$X_{t_1*t_2*T_H}$	0.0023	1	0.0023	0.54	0.5015
Error total	0.0170	4	0.0042		
Total (corr.)	0.4999	8			

En base al efecto estimado para cada factor (Tabla 16), se estableció el orden de influencia de las variables en la respuesta (V_p) tal como se muestra a continuación: $(X_{T_H} + X_{t_1*t_2}) > (X_{t_1*t_2*T_H}) > (X_{t_2} + X_{t_1*T_H}) > (X_{t_1} + X_{t_2*T_H})$. El efecto estimado de los factores $(X_{t_1*t_2*T_H})$, $(X_{t_2} + X_{t_1*T_H})$ y $(X_{t_1} + X_{t_2*T_H})$ se encuentra en el mismo orden de magnitud que el error estándar (EE), por lo tanto, no se consideran significativos; tal como se fue indicado por el valor P.

Tabla 16. Efecto y coeficientes estimados del diseño 2^{3-1} para volumen de poro.

<i>Factor e interacción</i>	<i>Efecto estimado</i>	<i>Coefficiente de regresión</i>	<i>EE</i>
Promedio	0.7908	0.7908	0.0292
$X_{t_1} + X_{t_2*T_H}$	-0.0110	-0.0055	0.0652
$X_{t_2} + X_{t_1*T_H}$	-0.0150	-0.0075	0.0652
$X_{T_H} + X_{t_1*t_2}$	0.6930	0.3465	0.0652
$X_{t_1*t_2*T_H}$	-0.0646	-0.0323	0.0875

El diagrama de Pareto de los estandarizado (Figura 15), confirma que el efecto $(X_{T_H} + X_{t_1*t_2})$ es el único estadísticamente significativo sobre el diámetro de poro, tal como se describió previamente. Además, indica que el alias de el factor $(X_{T_H} + X_{t_1*t_2})$ muestra efecto positivo en la respuesta, a diferencia de $(X_{t_1*t_2*T_H})$, $(X_{t_2} + X_{t_1*T_H})$ y $(X_{t_1} + X_{t_2*T_H})$ que proveen efecto negativo, tal como se observa en la Tabla 16.

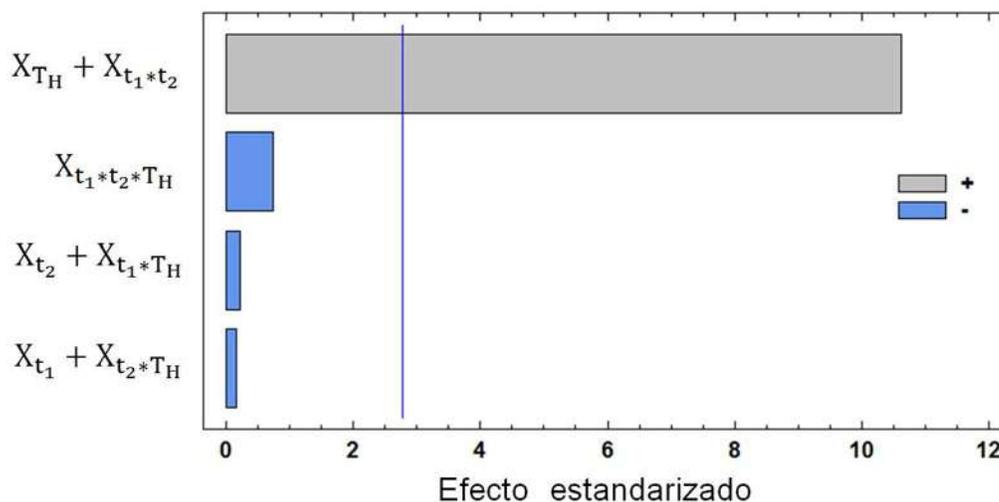


Figura 15. Diagrama de Pareto estandarizado del diseño 2^{3-1} para volumen de poro.

Al igual que en el caso del diámetro de poro de la SBA-15, efectos principales X_{t_1} y X_{t_2} no son estadísticamente significativos, por lo tanto se supone que la interacción de estos dos factores $(X_{t_1*t_2})$ es no significativa [54]. Siendo así, el alias de la variable $(X_{T_H} + X_{t_1*t_2})$ está compuesto solo por el efecto principal que causa la temperatura de tratamiento hidrotérmico (T_H).

El modelo estadístico que se propone para el volumen total de poros (V_P en cm^3/g) contiene al valor codificado de la temperatura de tratamiento hidrotérmico como único efecto significativo (Ec. 20).

$$V_P (\text{cm}^3/\text{g}) = 0.79 + 0.35 X_{T_H} \quad (R^2 = 0.9659) \quad (20)$$

A diferencia del modelo propuesto por Klimova y colaboradores (Ec. 3), quienes proponen que tiempo y temperatura de tratamiento hidrotérmico influyen el valor de V_P , aquí se observa que solo la temperatura de envejecimiento es significativa. Esta discrepancia se puede atribuir a que los factores que se fijaron para cada diseño no son los mismos, por lo tanto, se pudiesen generar diferentes interacciones. De esta manera, es preferible plantear un diseño donde se consideren tiempos y temperaturas para de obtención del gel y para envejecimiento.

4.1.2.3. Modelo estadístico para área superficial específica

Considerando área superficial específica (S_{BET}) como respuesta para el modelo 2^{3-1} planteado (Tabla 6); la tabla del ANOVA (17) muestra que el valor P calculado para $(X_{T_H} + X_{t_1*t_2})$ es igual a 0.049, lo cual le atribuye significancia estadística. Para el resto de factores se obtuvo un valor P, mayor que 0.05, porque estadísticamente no tienen efecto significativo en la respuesta S_{BET} .

Tabla 17. Análisis ANOVA del diseño 2^{3-1} para S_{BET} .

<i>Factor</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
$X_{t_1} + X_{t_2*T_H}$	1270.6	1	1270.6	0.30	0.6142
$X_{t_2} + X_{t_1*T_H}$	354.4	1	354.4	0.08	0.7874
$X_{T_H} + X_{t_1*t_2}$	33184.1	1	33184.1	7.78	0.0493
$X_{t_1*t_2*T_H}$	612.024	1	612.0	0.14	0.7240
Error total	17055.7	4	4263.9		
Total (corr.)	52476.8	8			

En la Tabla 18, se pueden observar efectos, coeficientes y error estándar de los factores. Se estableció el orden de influencia sobre la respuesta, de acuerdo al efecto calculado: $(X_{T_H} + X_{t_1*t_2}) > (X_{t_1} + X_{t_2*T_H}) > (X_{t_1*t_2*T_H}) > (X_{t_2} + X_{t_1*T_H})$. En el caso del área superficial exhibida, el tiempo de hidrólisis-condensación se colocó como la segunda variable de mayor importancia; a diferencia de los modelos para D_P y V_P , donde la variable de mayor influencia es T_H seguida de la interacción triple $(t_1*t_2*T_H)$. Las relaciones entre cada efecto y el EE fueron calculadas como $(X_{T_H} + X_{t_1*t_2})/EE$, $(X_{t_1} + X_{t_2*T_H})/EE$, $(X_{t_1*t_2*T_H})/EE$ y $(X_{t_2} + X_{t_1*T_H})/EE$; los resultados fueron 2.79, 0.54, 0.37 y 0.29, respectivamente. Así, se aprecia que el EE es mayor que los efectos estimados de $(X_{t_1} + X_{t_2*T_H})$, $(X_{t_1*t_2*T_H})$ y $(X_{t_2} + X_{t_1*T_H})$, por lo tanto, estos factores no se consideran estadísticamente significativos.

Tabla 18. Efecto y coeficientes estimados del diseño 2^{3-1} para S_{BET} .

<i>Factor e interacción</i>	<i>Efecto estimado</i>	<i>Coefficiente de regresión</i>	<i>Error estándar</i>
Promedio	664.298	664.298	29.2025
$X_{t_1} + X_{t_2*T_H}$	-35.645	-17.822	65.2988
$X_{t_2} + X_{t_1*T_H}$	-18.825	-9.412	65.2988
$X_{T_H} + X_{t_1*t_2}$	182.165	91.082	65.2988
$X_{t_1*t_2*T_H}$	-33.191	-16.595	87.6075

El diagrama de Pareto de los estandarizado (Figura 16), confirma que el efecto $(X_{T_H} + X_{t_1*t_2})$ es el único estadísticamente significativo sobre la respuesta S_{BET} , con efecto positivo. Por otro lado, variables $(X_{t_1} + X_{t_2*T_H})$, $(X_{t_1*t_2*T_H})$ y $(X_{t_2} + X_{t_1*T_H})$ mostraron influencia negativa sobre el área superficial específica.

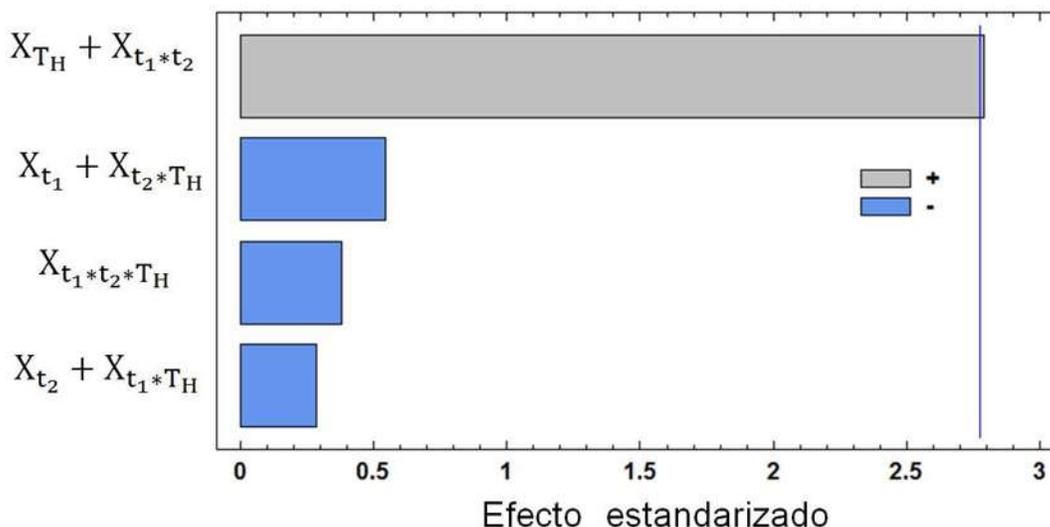


Figura 16. Diagrama de Pareto estandarizado del diseño 2^{3-1} para S_{BET} .

Con el fin de proponer el modelo estadístico se realizó un análisis similar al que ha sido hecho para los dos casos anteriores (D_P y V_P). Se determinó T_H como único efecto estadísticamente significativo del alias $(X_{T_H} + X_{t_1*t_2})$, ya que los efectos principales t_1 y t_2 no son significativos, y tampoco su interacción $(X_{t_1*t_2})$ lo es. De esta manera el modelo propuesto considerando S_{BET} como respuesta se describe a continuación (Ec. 21).

$$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)} = 664.30 + 91.08 X_{T_H} \quad (R^2 = 0.6750) \quad (21)$$

Sin embargo, debido a que el valor del coeficiente R^2 es igual a 0.6750, para un nivel de confianza del 95%, el modelo propuesto no se considera aceptable. Este resultado contrasta con el reportado por Klimova y colaboradores [8], quienes declaran que el área superficial específica puede ser modelada estadísticamente, usando tiempo y temperatura de envejecimiento.

El área superficial específica que exhibe cualquier material se encuentra directamente influenciado por la topología de la estructura del mismo [7], es decir, depende directamente del tipo de poros, diámetro de poros, conformación, etc. Además, se sabe estadísticamente que, el diámetro de poro y volumen total de poros exhibido por la SBA-15 son función de la temperatura de tratamiento hidrotérmico (Ec. 19 y 20, resp.). Siendo así se propuso un modelo

matemático aceptable (Ec. 22) con variables naturales o experimentales (valor de R^2 igual a 0.9667), usando el método de Levenberg-Marquardt, para el área superficial específica (S_{BET}) en función de diámetro (D_P en Ångstrom) y volumen total de poros (V_P en cm^3/g); adicional a estas variables se consideró la temperatura de tratamiento hidrotérmico (T_H en $^{\circ}C$), tal como fue descrito por Klimova y colaboradores [8]. Tal como se observa en la Ec. 22, la temperatura de envejecimiento posee influencia negativa en el área superficial específica, al igual que el diámetro de poro; éste último, tal como se espera, cuando aumenta su valor, se debe disminuir la S_{BET} . Caso contrario, el volumen total de poros posee influencia positiva sobre la respuesta.

$$S_{BET} (m^2/g) = 625.09 - 1.82 T_H(^{\circ}C) - 10.52 D_P (\text{Å}) + 879.31 V_P (cm^3/g) \quad (22)$$

$(R^2 = 0.9667)$

4.1.2.4. Análisis de una variable

Con la finalidad de determinar la repetitividad de los experimentos y sustentar el análisis estadístico del diseño experimental 2^{3-1} , se realizó el análisis de una variable (Tabla 19) para los puntos centrales, según las condiciones de preparación descritas previamente.

Tabla 19. Análisis de una variable para PC del diseño 2^{3-1} .

Índice	D_P	S_{BET}	V_P
Promedio	47.522	664.30	0.79
Coficiente de varianza	3.797%	9.83%	8.25%
Desviación estándar	1.804	65.30	0.06
Sesgo estandarizado	0.244	0.02	-1.54
Curtosis estandarizada	-0.875	-1.102	1.47
Intervalo de confianza 95% para media	(45.28, 49.76)	(583.22, 745.38)	(0.71, 0.87)
Intervalo de confianza 95% para desviación estándar	(1.08, 5.18)	(39.12, 187.64)	(0.04, 0.19)

En particular, los valores de sesgo estandarizado y curtosis estandarizada son utilizados para determinar si la muestra proviene de una distribución normal. Tal como se observa en la Tabla 19, el valor calculado está dentro del intervalo -2 a $+2$, por lo tanto las propiedades texturales obtenidos para los puntos centrales exhiben distribución normal. También, fue calculado el intervalo de confianza del 95%; tal como se observa tanto la media y la desviación estándar, para cada propiedad textural analizada, están comprendidas en el intervalo esperado, brindando validez a los modelos estadísticos.

4.1.3. Modelos experimentales para D_P , V_P y S_{BET}

Generalmente, una vez obtenidos los modelos estadísticos, éstos, son transformados en modelos experimentales. La principal finalidad de los modelos experimentales, es que son más útiles debido a su simplicidad [54], ya que se encuentran escritos solamente en términos de variables experimentales. Las ecuaciones (23, 24 y 22) representan los modelos para cada una de las variables de respuesta seleccionadas.

$$D_P (\text{Å}) = 2.16 + 1.26 T_H (^\circ C) \quad (23)$$

$$V_P (\text{cm}^3/\text{g}) = -0.26 + 0.029 T_H (^\circ C) \quad (24)$$

$$S_{BET} (\text{cm}^2/\text{g}) = 625.09 - 1.82 T_H (^\circ C) - 10.52 D_P (\text{Å}) + 879.31 V_P (\text{cm}^3/\text{g}) \quad (22)$$

La importancia de las relaciones matemáticas anteriores, radica en que, existen pocos reportes de modelos experimentales que describan las propiedades texturales del soporte catalítico SBA-15 en función de condiciones de síntesis [8]. Estos modelos permiten estimar *a priori* diámetro de poro, volumen total de poros y área superficial específica, pudiéndose así ajustar a requerimientos en catálisis o algún otro campo donde se utiliza el material SBA-15.

4.2. Propiedades fisicoquímicas de SBA-15 y NiO/SBA-15

Se ha reportado, que al aumentar el diámetro de poro exhibido por el soporte SBA-15, la anchura de la pared del soporte SBA-15 disminuye [3], por lo tanto, esto afecta la estabilidad térmica y mecánica del soporte; sin embargo, para los materiales reportados en éste trabajo que poseen diámetro de poro comprendido en el intervalo entre 45 y 62 Å, se esperan variaciones de ancho de pared entre 5 y 4 nm de acuerdo con la literatura [8]. Pero, para los aplicaciones que se emplean en este proyecto, se consideró que la estabilidad térmica y mecánica del soporte no se ve comprometida, ya que las pruebas catalíticas son realizadas a baja severidad (presión atmosférica).

El material seleccionado como soporte catalítico fue SBA-15 sintetizado a 36 h de reacción, con envejecimiento a 48 h y 120° C, a fin de asegurar la obtención de mayor diámetro de poro. Este material fue impregnado por el método de llenado de poro, con el precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para después de ciertos tratamientos térmicos descritos en la metodología, obtener fase activa de NiO soportada en la sílice mesoporosa SBA-15. A partir de ahora, se referirá a los catalizadores con distintas cargas del óxido, anteponiendo al nombre NiO/SBA-15 el número de porcentaje nominal de NiO en el soporte: 2.5 NiO/SBA-15, 6.25 NiO/SBA15 y 10 NiO/SBA-15.

En la Tabla 20, se muestran las propiedades texturales exhibidas por los materiales sintetizados (2.5 NiO/SBA-15, 6.25 NiO/SBA15 y 10 NiO/SBA-15). No se observa alguna tendencia general en cambio de V_P , D_P y S_{BET} , con respecto al soporte SBA-15; a diferencia de algunos reportes bibliográficos, donde se advierte drástica disminución en las propiedades

texturales de catalizadores de NiO/SBA-15 con respecto a las originales exhibidas por soporte catalítico [24] [17]. No se observó variación significativa en los diámetros de poro exhibidos de las muestras, ya que la mayor diferencia de tamaño que se observó entre ellos es de 4 Å; de igual manera, se observa que el volumen total de poro se mantuvo similar entre las distintas muestras. En el caso del área superficial específica, calcula por el método BET, se mantuvieron en el mismo orden de magnitud y sin alguna tendencia particular con respecto a la SBA-15; se obtuvieron incrementos de 1.2% y 4.2%, para los catalizadores de 2.5 y 6.25 NiO/SBA-15, respectivamente. Caso contrario, para el catalizador 6.25 NiO/SBA-15 se obtuvo una disminución del 5.6% con respecto al S_{BET} de la SBA-15. Tal como se observa, el área superficial y el volumen total de microporos para 10 NiO/SBA-15 incrementa con respecto al resto de los materiales, esto provoca que se obtenga un aumento significativo en el valor de S_{BET} para éste catalizador.

Tabla 20. Propiedades texturales de SBA-15 y NiO/SBA-15.

<i>Propiedad textural</i>	<i>SBA-15</i>	<i>2.5 NiO/SBA-15</i>	<i>6.25 NiO/SBA-15</i>	<i>10 NiO/SBA-15</i>
S_{BET} (m^2/g)*	662.72	670.54	625.17	693.36
S_{BET} , solo de microporos (m^2/g)**	34.76	48.30	37.04	60.57
V_{P} solo en microporos (cm^3/g)**	0.02	0.02	0.02	0.03
V_{P} (cm^3/g ***)	1.11	1.08	1.07	1.12
D_{P} promedio (Å)*	64.48	61.71	65.74	61.80
D_{P} promedio (Å)***	64.57	63.44	64.03	63.81

*Método BET. **técnica t-plot. ***Método BJH.

Los isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (Figura 17) obtenidos de los catalizadores de NiO/SBA-15 son clasificadas como tipo IV, típica de sólidos mesoporos. El ciclo de histéresis corresponde al tipo H1, característica de materiales con poros de distribuciones de tamaño estrechas y ordenadas. Algunos autores [56] han reportado que, después de la impregnación, los poros de catalizadores de NiO/SBA-15 pueden sufrir deformaciones, causadas principalmente por bloqueo dentro de los poros; sin embargo, en los catalizadores sintetizados en este proyecto, la forma cilíndrica de los poros, característica de la SBA-15, se conserva aún después de la impregnación del NiO.

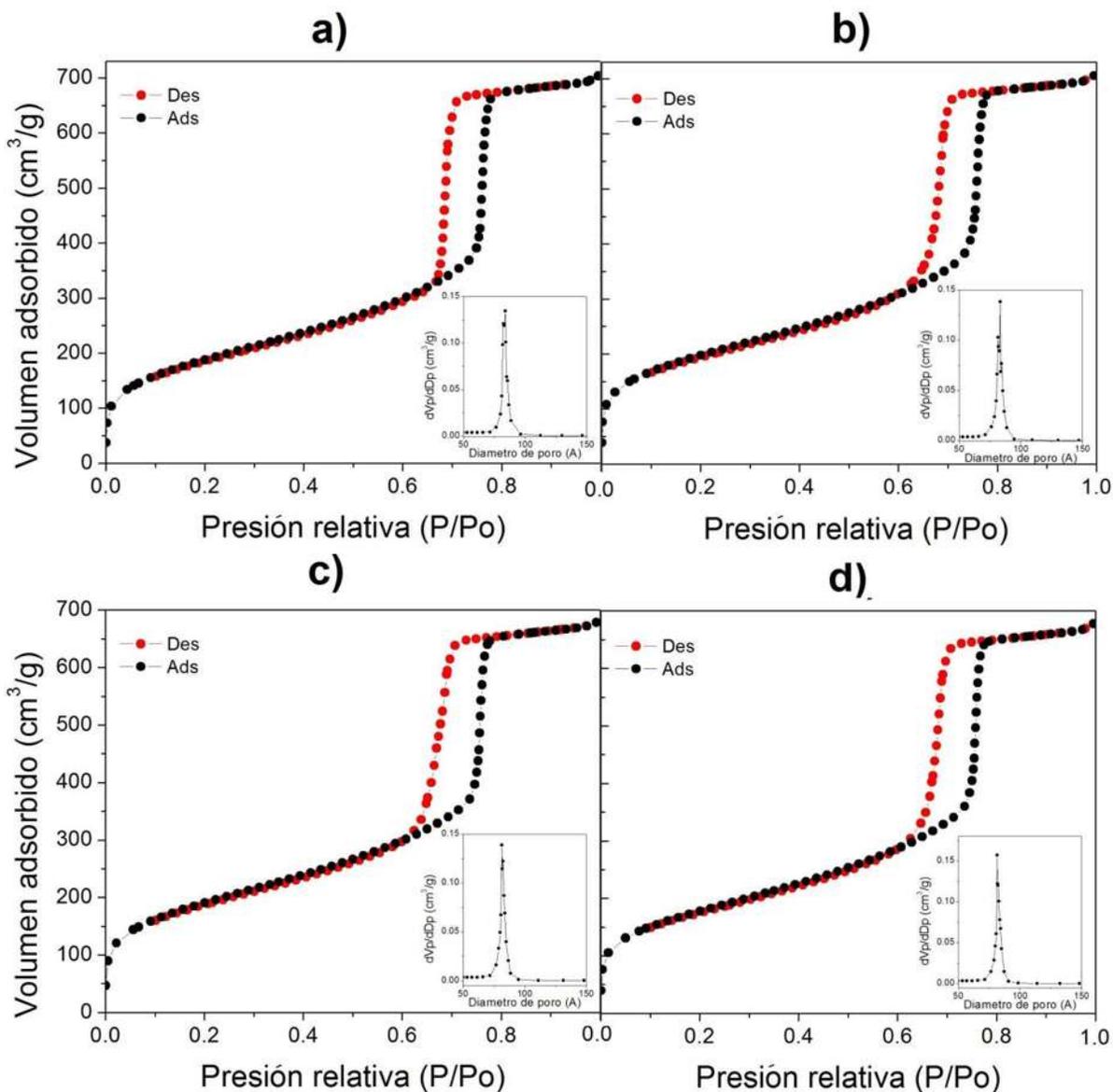


Figura 17. Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno de SBA-15 y catalizadores de NiO/SBA-15. a) SBA-15. b) 10 NiO/SBA-15. c) 2.5 NiO/SBA-15. d) 6.25 NiO/SBA-15.

En la Figura 18 se aprecian los patrones de difracción de rayos X (DRX) obtenidos en el intervalo $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$. Todas las muestras analizadas (SBA-15 y catalizadores de NiO/SBA-15) exhibieron un pico de difracción alrededor de 23° lo que sugiere, dada la ubicación y tipo de señal, que se trata de la estructura de corto alcance de la SBA-15 [15]. Por otro lado, en los difractogramas de las muestras 2.5%p, 6.25%p y 10%p NiO/SBA-15 se observaron los picos característicos del óxido de níquel (PDF 47-1049, ver Apéndice A) en los ángulos 37.25° , 43.28° , 62.88° y 75.44° , que corresponden a los planos (111), (200), (220) y (311), respectivamente. De acuerdo a los planos observados en los patrones de difracción, el NiO soportado en la SBA-15 exhibe estructura cristalina cúbica [19], perteneciente al grupo espacial

Fm-3m. Adicionalmente, se sugiere que los cristales de NiO se localizan sobre la superficie del soporte SBA-15, pues las señales obtenidas en los difractogramas corresponden a picos definidos [57].

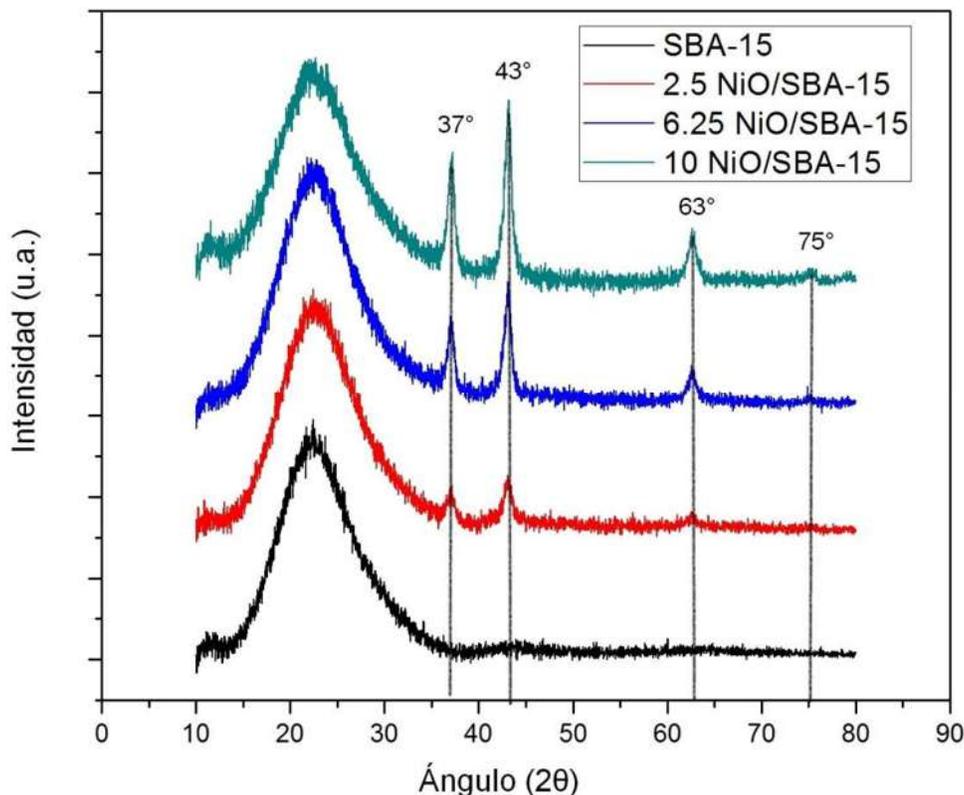


Figura 18. Patrones de difracción de rayos X.

El tamaño de cristal del óxido de níquel en los catalizadores (Tabla 21) fue calculado mediante la ecuación de Scherrer ($k=1$). Se obtuvieron tamaños de cristal de 56.46, 80.11 y 86.77 Å para 2.5 NiO/SBA-15, 6.25 NiO/SBA-15 y 10 NiO/SBA-15, respectivamente. Siendo así, a mayor contenido nominal del óxido, se obtienen mayores tamaños de cristal. Para los catalizadores de 6.25 y 10%p NiO/SBA-15 se observa que los tamaños de cristal calculados son muy semejantes entre sí, esto se atribuye a que se logró mejor dispersión del óxido en el catalizador 10 NiO/SBA-15. En particular, para el caso del catalizador de 6.25%p NiO/SBA-15, se calculó un tamaño de cristal de 80.11 Å, a diferencia de la bibliografía, donde reportan tamaños de cristal de 107 Å [15]. Por lo tanto, las condiciones de síntesis del material NiO/SBA-15 empeladas en este proyecto, permiten la obtención de partículas de NiO pequeñas en comparación con reportes previos.

Tabla 21. Tamaño promedio de cristal para los catalizadores de NiO/SBA-15.

<i>Catalizador</i>	2θ	<i>FWHM (rad)</i>	<i>Tamaño de cristal (Å)</i>
2.5 NiO/SBA-15	43.28	0.0262	56.46
6.25 NiO/SBA-15	43.28	0.0185	80.11
10 NiO/SBA-15	43.28	0.0170	86.77

En base a los patrones DRX mostrados en la Figura 18, se realizó el refinamiento por método de Rietveld de los catalizadores de NiO/SBA-15 (Tabla 22); la carta cristalográfica empleada durante el refinamiento fue la correspondiente al óxido de níquel con estructura cristalina cúbica (grupo espacial Fm-3m, PDF 47-1049), en base a la discusión anterior. Por otro lado, para la SBA-15 se utilizó como aproximación la carta cristalográfica de la cristobalita cúbica (grupo espacial Fd-3m, PDF 27-0605; ver Apéndice 1). Los valores obtenidos para los criterios de ajuste del refinamiento (R_{wp} , R_{exp} y R_B) son menores que 10%, así como el valor de ajuste de “bondad” (S) es menor que 2; por lo tanto, el refinamiento realizado es satisfactorio [58] [59]. Los valores calculados para el parámetro de red (a) de la celda unitaria de óxido de níquel, fueron 4.19 Å, 4.22 Å y 4.19 Å para los catalizadores de 2.5 NiO/SBA-15, 6.25 NiO/SBA-15 y 10 NiO/SBA-15, respectivamente; de acuerdo a la carta cristalográfica correspondiente, el parámetro a debe ser 4.17 Å, es decir, se obtuvo incremento en el valor del mismo, esto se puede deber al error obtenido en el refinamiento o al método de síntesis empleado.

Se observa que el porcentaje en peso (%p) de la fase de NiO sobre la sílice, estimado mediante el refinamiento Rietveld, fue de 1.63%p, 5.62%p y 10.36%p para los catalizadores nombrados como 2.5 NiO/SBA-15, 6.25 NiO/SBA-15 y 10 NiO/SBA-15, respectivamente (Tabla 22). El valor de porcentaje en peso de la fase activa estimado para el material 2.5 NiO/SBA-15 se encuentra más alejado del esperado, no obstante, los criterios de ajuste del refinamiento exhibieron mayores valores de error en comparación con las cantidades obtenidas para las muestras de 6.25 NiO/SBA-15 y 10 NiO/SBA-15; éstas últimas tienen un intervalo de variación de aproximadamente 10.3% con respecto al porcentaje esperado de NiO en la SBA-15.

Tabla 22. Datos obtenidos del refinamiento Rietveld de los materiales sintetizados.

Característica	2.5 NiO/SBA-15	6.25 NiO/SBA-15	10 NiO/SBA-15
R_{wp} (%)	5.33	4.11	3.42
R_{exp} (%)	3.29	2.94	2.70
R_B (%)	4.18	3.23	2.73
S	1.62	1.40	1.26
Grupo espacial NiO	Fm-3m	Fm-3m	Fm-3m
Parámetro de red NiO: a (Å)	4.20	4.22	4.19
Parámetro de red SiO ₂ : a (Å)	6.65	6.81	6.73
Porcentaje peso de NiO (%p)	1.63 ± 0	5.62 ± 0	10.36 ± 0
Porcentaje peso de SiO ₂ (%p)	98.36 ± 30.10	94.38 ± 11.28	89.63 ± 4.36

$$R_p = 100 \frac{\sum |y_{obs} - y_{calc}|}{\sum |y_{obs}|}$$

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{(N-P+C)}{\sum |y_{obs}|^2} \right]^{1/2}$$

N-P+C número de grados de libertad

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_w |y_{obs} - y_{calc}|^2}{\sum_w |y_{obs}|^2} \right]^{1/2}$$

$$R_B = 100 \left[\frac{\sum_k |i_k - i_{ck}|}{\sum_k |i_k|} \right]$$

$$S = R_{wp} / R_{exp}$$

La Figura 19 muestra los perfiles observados, así como el ajuste calculado y el comportamiento de los residuales para las distintas muestras de NiO/SBA-15, todo obtenido a partir del ciclo final de refinamiento Rietveld. Tal como se observa, para cada muestra analizada, el comportamiento de los valores residuales calculados tiende a ser lineal; por lo tanto, los ajustes realizados por el método Rietveld se consideran satisfactorios.

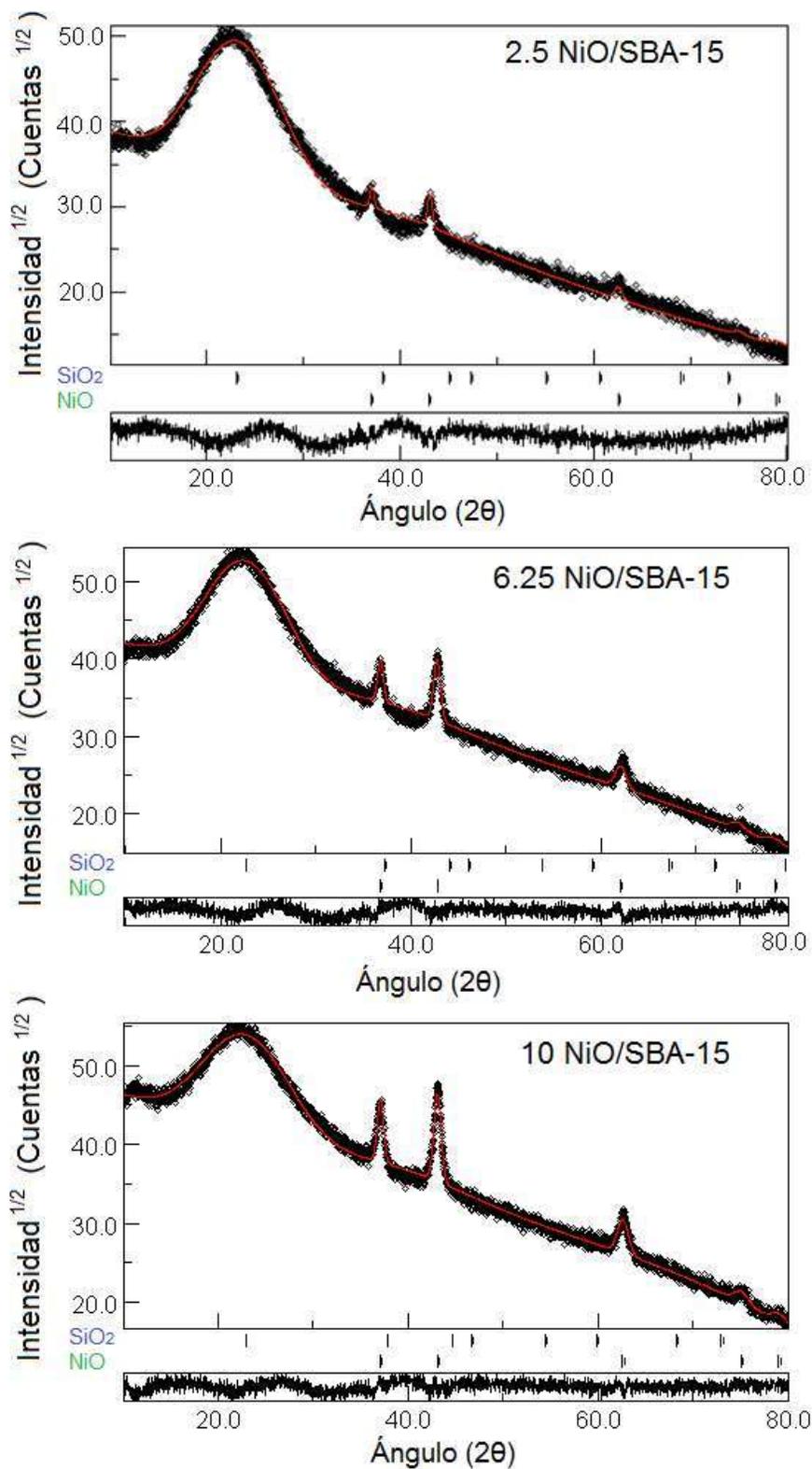


Figura 19. Refinamiento Rietveld de los catalizadores de NiO/SBA-15.

En las micrografías de barrido de los distintos catalizadores de óxido de níquel soportados en SBA-15 (Figura 20), se aprecia que las tres muestras consisten de dominios de cuerda con tamaño relativamente uniformes, característica de la SBA-15. El tamaño promedio de las cuerdas de la SBA-15 es de 0.97 ± 0.06 , 1.05 ± 0.10 y 0.95 ± 0.11 μm para los catalizadores de 2.6, 6.25 y 10 NiO/SBA-15, respectivamente, considerando un intervalo de confianza del 95%; Zhao y colaboradores [6] reportaron el tamaño de las cuerdas aproximadamente de 1 μm , valor cercano al obtenido para los materiales sintetizados. Tal como ha sido reportado con anterioridad, la morfología descrita es la típica de materiales SBA-15 [60] [61]. Siendo así, la incorporación de NiO, como fase activa, no modifica la estructura y morfología convencional de la SBA-15.

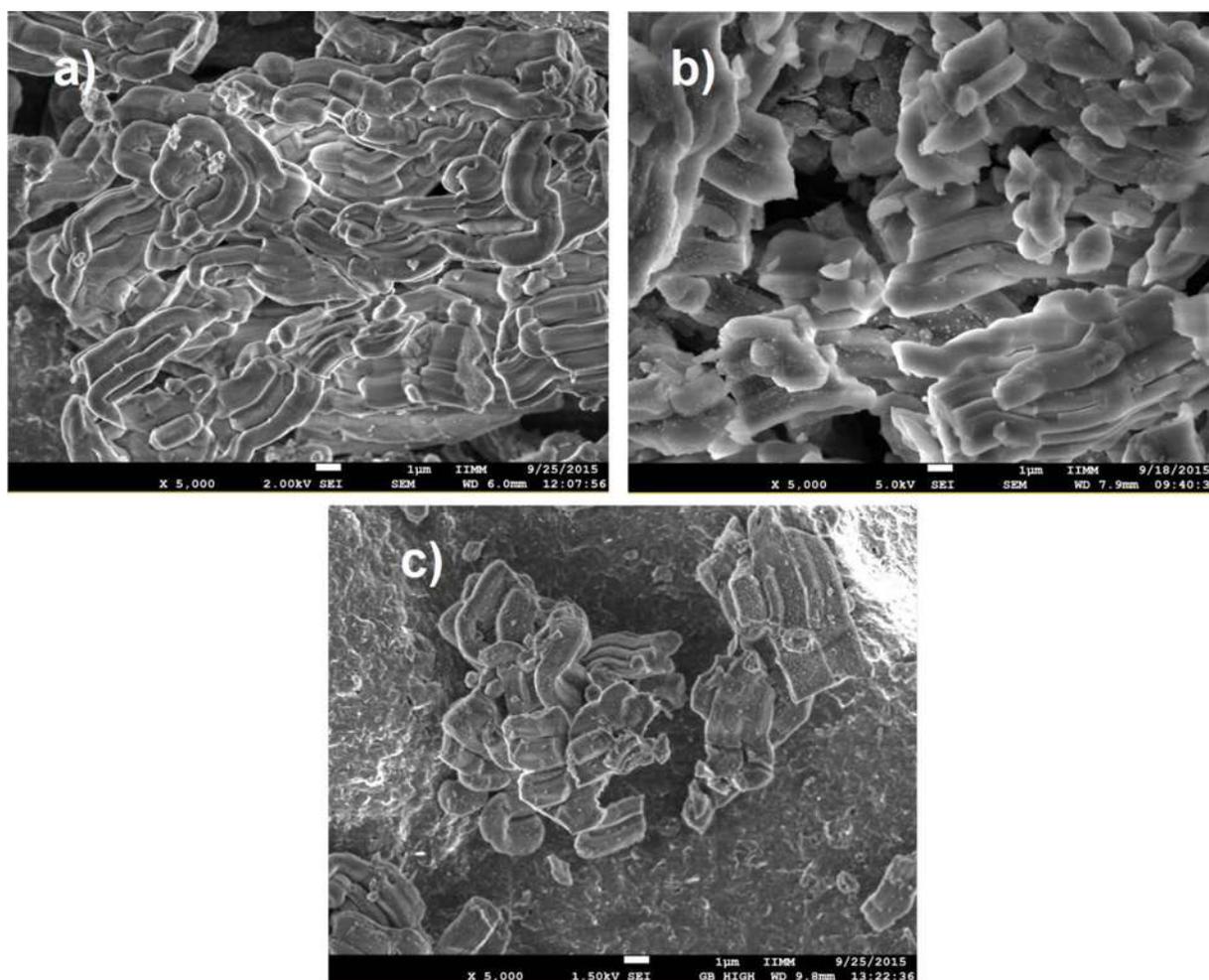


Figura 20. Micrografías de barrido (SEM, 5000X) de los catalizadores sintetizados.
a) 2.5 NiO/SBA-15. b) 6.25 NiO/SBA-15. c) 10 NiO/SBA-15.

En las micrografías de barrido de electrones retrodispersados para los diferentes catalizadores de NiO/SBA-15, los puntos brillantes sobre el material SBA-15 (área más oscura)

corresponden a las partículas de óxido de níquel, éstas se encuentran dispersadas de manera uniforme sobre el soporte catalítico, tal como se observa no existen grandes aglomeraciones de las mismas. El tamaño de partículas de NiO es de 27.18 ± 3.35 nm, 105.89 ± 7.33 nm y 86.205 ± 2.56 nm (intervalo de confianza de 95%) para los materiales de 2.5 NiO/SBA-15 (Figura 21a), 6.25 NiO/SBA-15 (Figura 21b) y 10 NiO/SBA-15 (Figura 21c), respectivamente. Tal como se ha descrito previamente, la fase activa (NiO) se encuentra distribuida de manera uniforme sobre la SBA-15, esto provoca que las propiedades morfológicas y estructurales del soporte catalítico sean preservadas en su mayoría, aún después de la impregnación. La micrografía del catalizador 6.25 NiO/SBA-15 (Figura 21d), muestra el sentido axial de la porosidad cilíndrica del soporte SBA-15, así mismo, se observan cristales de óxido de níquel distribuidos de manera uniforme sobre la superficie del soporte catalítico SBA-15.

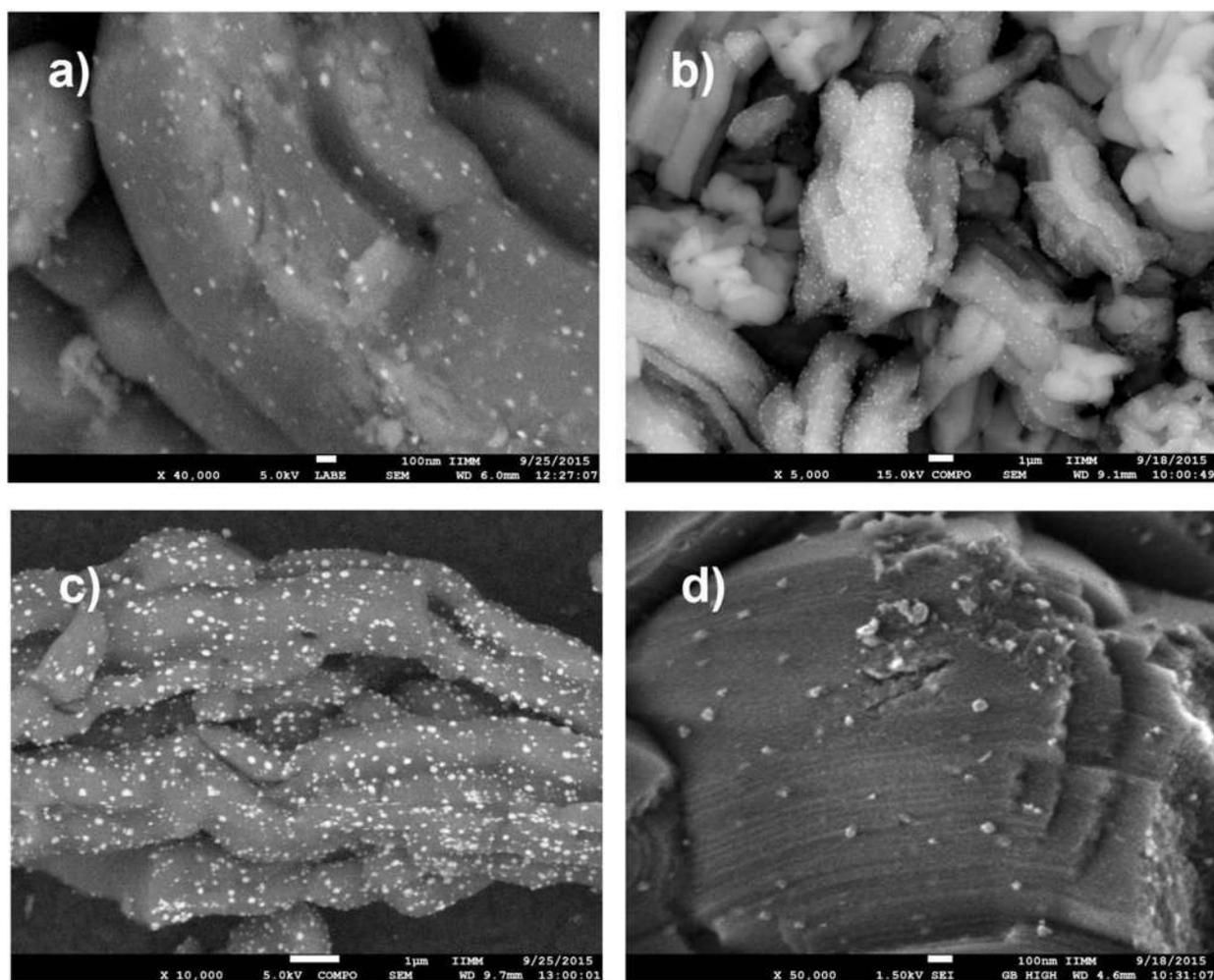


Figura 21. Micrografías SEM de los catalizadores sintetizados. a) 2.5 NiO/SBA-15 (40000X). b) 6.25 NiO/SBA-15 (5000X). c) 10 NiO/SBA-15 (10000X). d) 6.25 NiO/SBA-15 (50000X).

Los espectros de FTIR obtenidos tras adsorción de piridina en el soporte SBA-15 y los distintos catalizadores de NiO/SBA-15, colectados en el intervalo $1700-1300$ cm^{-1} , se muestran en la

Figura 22. La banda ubicada en 1490 cm^{-1} se asocia a la absorción simultánea de piridina en sitios ácidos de Lewis y de Brönsted [62] [63]; además, la intensidad de ésta banda disminuye al incorporar NiO sobre la superficie de la SBA-15, ya que se obtiene menos sitios ácidos libres tras la impregnación. La señal de absorbancia observada en 1444 cm^{-1} se atribuye a interacción de la piridina con sitios ácidos de Lewis [64]; la banda ubicada en 1604 cm^{-1} es representativa de la piridina ligada a sitios de Lewis, tal como ha sido reportado con anterioridad [65] [66]. Tal como se observa, la intensidad de los picos ubicados en 1444 cm^{-1} y 1604 cm^{-1} disminuye al incrementar la cantidad soportada de NiO sobre la sílice SBA-15, debido a que la incorporación de la fase activa (NiO) bloquea parcialmente sitios ácidos de Lewis superficiales de la SBA-15. Por otro lado, la banda mostrada en 1571 cm^{-1} , se relaciona con flexiones del enlace N-H [67], ocasionadas por la interacción de la piridina con grupos silanol superficiales, lo cual, provoca la formación del ion piridinio; de igual manera, la intensidad de ésta banda disminuye al soportar el NiO sobre la SBA-15, debido a que se obtiene menos grupos silanol libres.

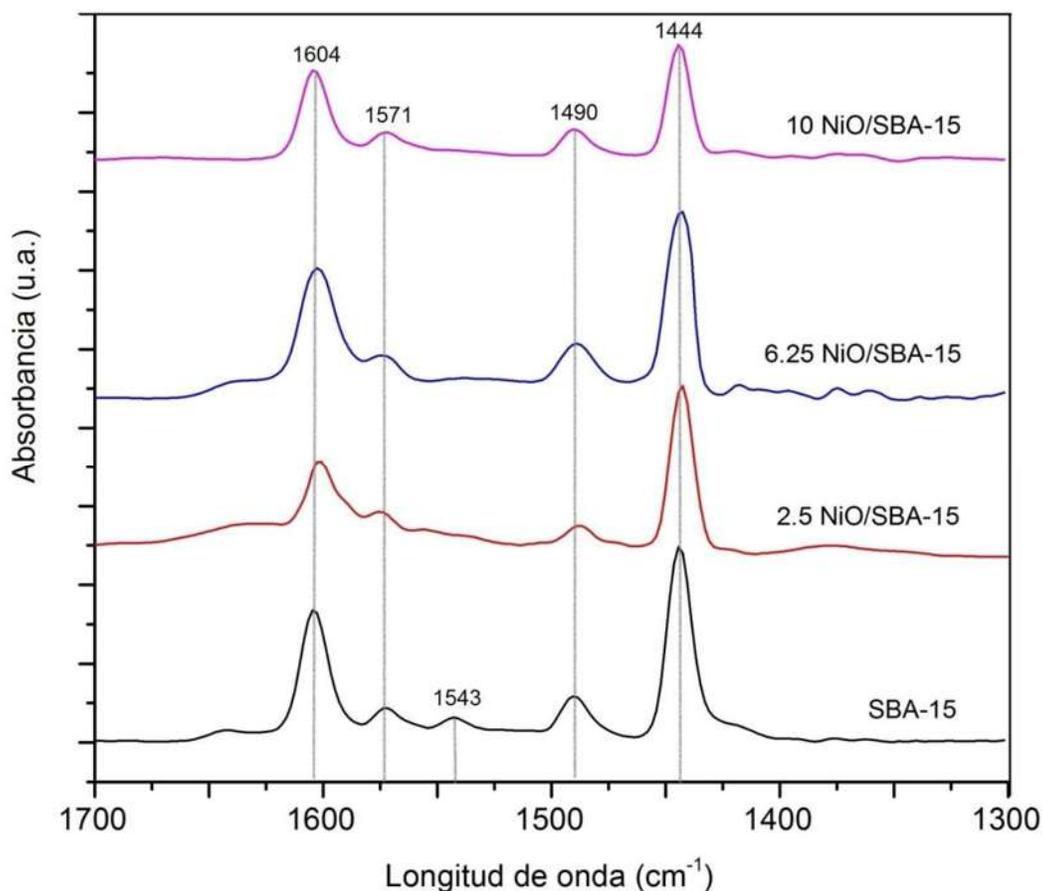


Figura 22. Espectros de infrarrojo de la piridina absorbida.

Para el soporte catalítico SBA-15 se observa una banda ubicada en 1543 cm^{-1} (Ver Figura 22), ésta se encuentra ligeramente desplazada, sin embargo, se asocia con la formación de iones piridinio localizados en sitios ácidos de Brönsted [64]. Se observa que al incorporar la fase activa NiO, ésta banda se ausenta; se propone que el NiO interactúa preferentemente con los grupos silanol del soporte ubicados sobre la superficie de la SBA-15 provocando que la piridina no logre contacto con el hidrogeno superficial, y de esta forma no se produce la formación de iones piridinio. Siendo así, los catalizadores exhiben menor cantidad de sitios ácidos de Brönsted y Lewis, en comparación con el soporte SBA-15. Adicionalmente, la mayor parte de sitios ácidos de los catalizadores NiO/SBA-15 están compuestos por sitios tipo Lewis.

Los espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los materiales de NiO/SBA-15 y SBA-15 muestran bandas de absorción intensas la región del ultravioleta, esto es en el intervalo 200nm-350 nm (Figura 23). La absorción en la región del UV, se atribuye principalmente a las transiciones electrónicas de la banda de valencia a la de conducción. Específicamente, la banda situada en 345 nm, se atribuye a la transición de Ni^{2+} dentro de la estructura cristalina del NiO [68]. En los espectros obtenidos de NiO/SBA-15, se observó un máximo de absorción situado en 267 nm, que tal como señala la bibliografía, en las longitudes de onda (λ) 271nm, 284nm y 320 nm se observan bandas intensas correspondientes a transiciones electrónicas del óxido de níquel [69].

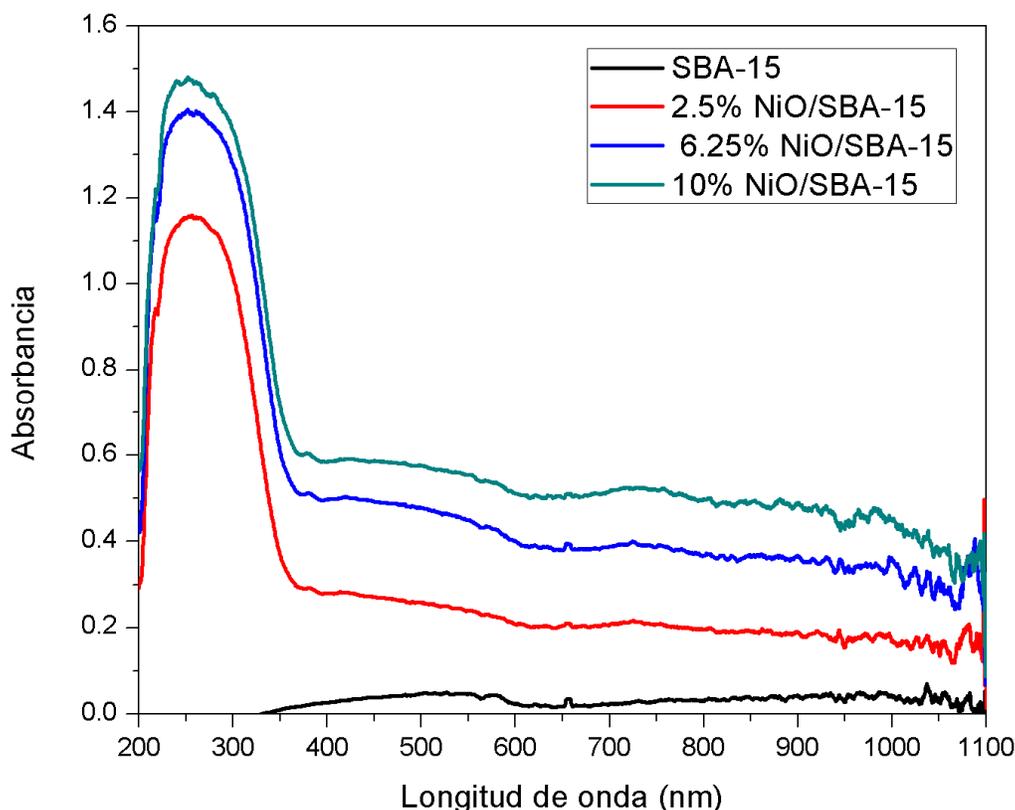


Figura 23. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa.

4.3. Reformado seco de metano con CO₂

Las máximas conversiones de CH₄ y CO₂, para todos los catalizadores de Ni/SBA-15 fueron alcanzadas a 800° C (Figura 24), como es de esperarse, ya que la reacción de reformado seco de metano es altamente endotérmica ($\Delta H_{298\text{ K}}^{\circ} = 260.5 \text{ kJ/mol}$). La conversión de los reactivos es muy semejante a las que han sido reportada por varios autores [70] [16] [19] [9], considerando las variaciones debidas a las condiciones de la reacción. Se observa que a 500° C, el catalizador 10 Ni/SBA-15 es activo para el reformado seco. La diferencia que existe entre la conversión de reactivos, se debe a la competencia que existe entre las reacciones de reformado (Ec. 6) y RWGS (Ec. 9). La conversión de los reactivos tiende a igualarse a elevadas temperaturas, esto se debe las reacciones secundarios son limitadas y por tanto el consumo de CH₄ y CO₂ es equimolar, o sea, hay igualdad de conversiones.

Tal como se puede observar, la temperatura a la cual se realiza la reformación es una variable de suma importancia, la conversión de los reactivos aumenta proporcionalmente al incremento de la temperatura. Las reacciones no deseadas (reacciones de Boudouard, RWGS, descomposición de metano) son inhibidas cuando la temperatura aumenta, por lo tanto, son obtenidas mayores conversiones. En lo que respecta al porcentaje de fase activa que fue soportada en la SBA-15; se observa que con el catalizador de 10 Ni/SBA-15, para todas las temperaturas de reacción, se logra mayor conversión de CH₄ y CO₂ que con los catalizadores de menor contenido de níquel, lo que es similar a lo reportado por Zhang y colaboradores [17]; los catalizadores de 2.5 y 6.25 Ni/SBA-15, exhiben actividad catalítica semejante.

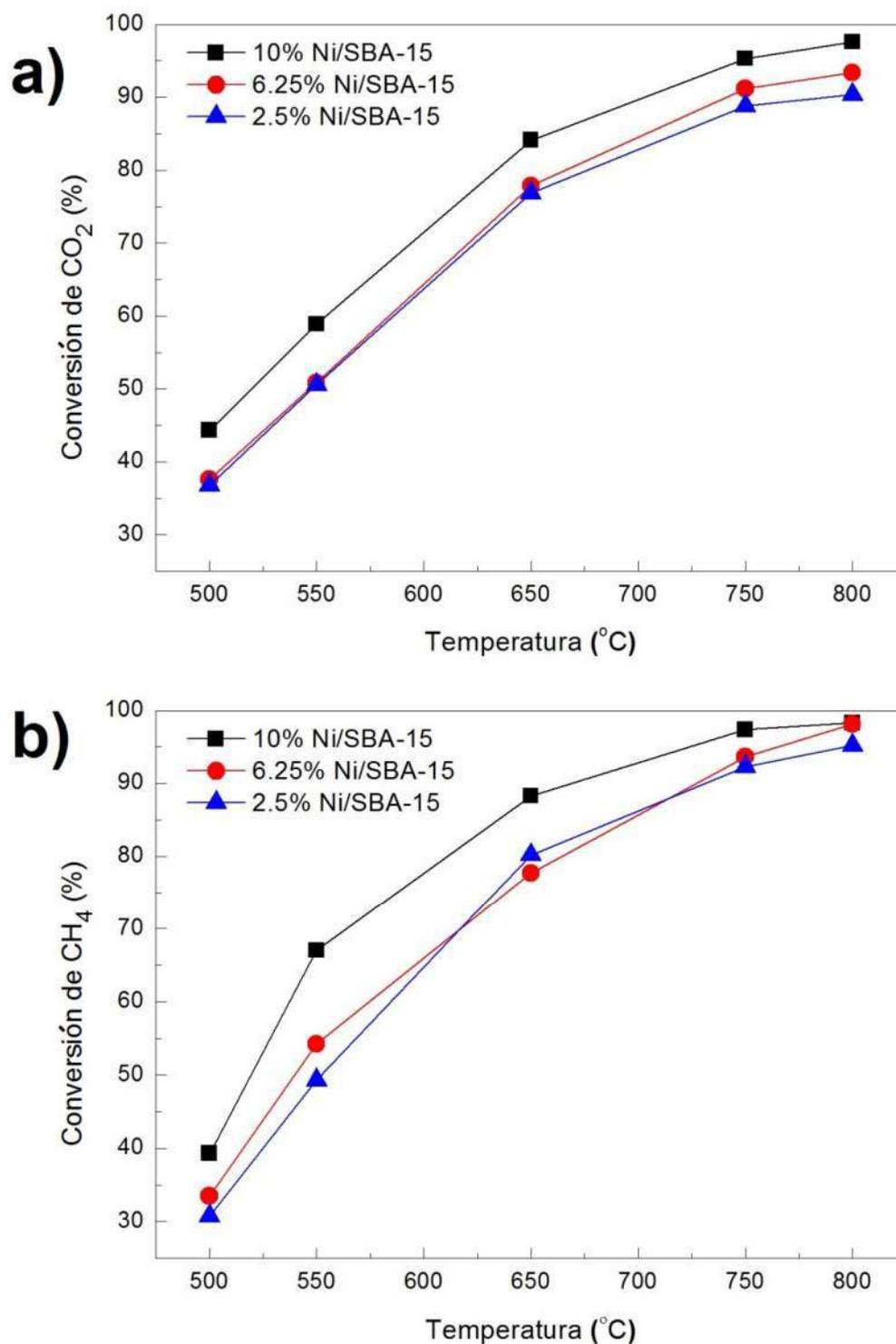


Figura 24. Variación de la conversión de CO₂ (a) y CH₄ (b) en función de la temperatura para los diferentes catalizadores de Ni/SBA-15.

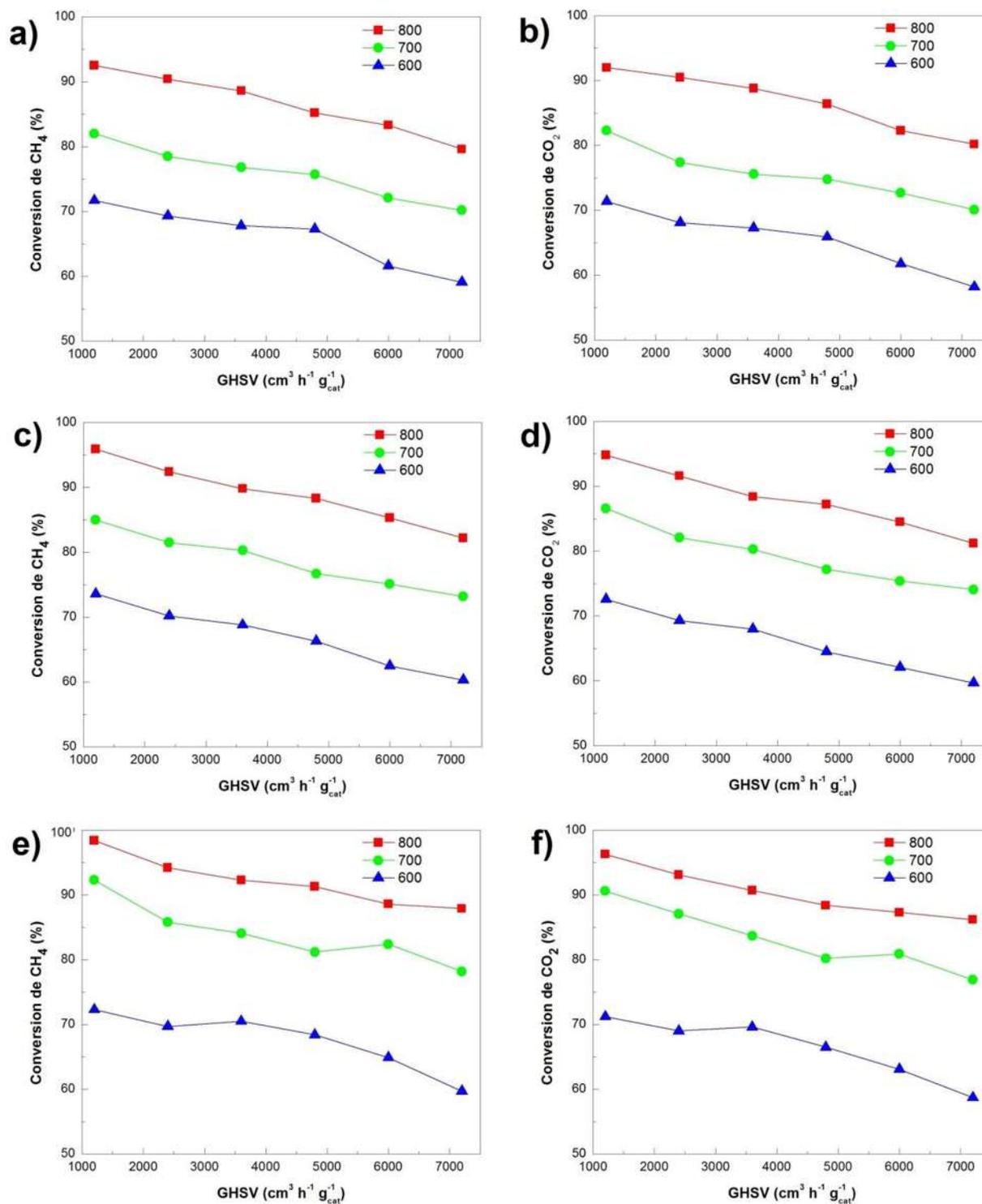


Figura 25. Influencia de G en la actividad catalítica para 600, 700 y 800 ° C.
 a) Catalizador 2.5% Ni/SBA-15 (X_{CH_4}). b) Catalizador 2.5% Ni/SBA-15 (X_{CO_2}). c) Catalizador 6.25% Ni/SBA-15 (X_{CH_4}). d) Catalizador 6.25% Ni/SBA-15 (X_{CO_2}). e) Catalizador 10% Ni/SBA-15 (X_{CH_4}). f) Catalizador 10% Ni/SBA-15 (X_{CO_2}).

En la Figura 25 se puede observar el efecto del tiempo de residencia (G) en la conversión de metano y dióxido de carbono, para los distintos catalizadores de NiO/SBA-15 y temperaturas. Tal como se aprecia, las conversiones de CH_4 y CO_2 decaen conforme la variable G incrementa, pues como se espera, al disminuir el tiempo de residencia disminuya la conversión de los reactivos.

Con la finalidad de estudiar la difusión externa de masa durante reformado seco de metano, se realizó un análisis de tiempos relativos, suponiendo que la reacción sigue cinética de primer orden, que el factor de efectividad promedia el comportamiento cinético y de transferencia de masa dentro de los poros, y por tanto la reacción toma lugar en cuanto los reactivos llegan a la superficie externa del catalizador [71]. Nombrando al metano como A y al dióxido de carbono como B, se planteó el siguiente balance de masa (Ec. 25):

$$k_c A_t (C_{Ab} - C_{As}) = \eta_G k_r C_{As} V_R \quad (25)$$

El coeficiente de difusividad para una mezcla binaria (D_{AB}) de CH_4 y CO_2 se aproximó mediante la teoría cinética de Chapman-Enskog [72]; éste coeficiente y los números adimensionales de Sherwood (Sh), Reynolds (Re) y Schmidt (Sc) fueron empleados para calcular el coeficiente convectivo de transferencia de masa (k_c). Mientras, la teoría de Chapman-Enskog ampliada por Curtis y Hirschfelder [72] fue empleada para calcular la viscosidad de la mezcla de reactivos; por otro lado, la viscosidad del metano y del dióxido de carbono fue aproximada para gases a baja densidad y la densidad de la mezcla fue obtenida considerando comportamiento de gas ideal. El coeficiente de efectividad global (η_G) fue aproximado a Bi_m/Φ^2 , sin embargo, se observó que el número de Biot (Bi_m) era aproximado a uno, para cualquier flujo volumétrico y temperatura de reacción; por lo tanto, η_G se aproximó como $1/\Phi^2$. Al realizar las sustituciones adecuadas en la Ec. 25 y acomodando se obtuvo la siguiente ecuación (26):

$$C_{As} = C_{Ab} \frac{\lambda}{1 + \lambda} \quad (26)$$

Aquí $\lambda = \frac{R_p^2 k_c A_t}{9 D_{AB} V_R}$.

Los resultados de los cálculos anteriores se pueden observar en el Apéndice B. Se encontró que el valor λ , para las diversas combinaciones de temperatura de reacción y flujos volumétricos de reactivos empleados, está comprendido en el intervalo entre $7.14\text{E}-8$ y $7.12\text{E}-8$; por lo tanto, $C_{As} \ll C_{Ab}$. Siendo así, el paso controlante en la reformación seca de metano es la difusión externa de los reactivos, por lo tanto la resistencia externa a la transferencia de masa es alta.

4.3.1. Análisis estadístico para la reacción de reformado

Todos los experimentos descritos para el diseño experimental factorial 2^3 (Tabla 9), fueron realizados; la conversión de metano, empelada como respuesta, se puede observar en la Tabla 23 para cada tratamiento.

Tabla 23. Conversión de metano obtenida para los experimentos del diseño 2^3 .

<i>Nombre del experimento</i>	X_{T_D}	X_{P_N}	X_G	X_{CH_4}
(1)	-1	-1	-1	66.02
a	1	-1	-1	95.83
b	-1	1	-1	76.20
ab	1	1	-1	97.28
c	-1	-1	1	6.55
ac	1	-1	1	42.82
bc	-1	1	1	57.79
abc	1	1	1	89.87

Los valores de efectos y coeficientes se muestran en la Tabla 24. En base a los efectos estimados, se establece que los tres factores principales: temperatura de reacción (X_{T_D}), porcentaje de níquel soportado (X_{P_N}) y G (X_G), son todos variables que ejercen efecto sobre la conversión de metano, seguido de las interacciones [54], tal como se aprecia. El orden de influencia de las variables en la respuesta, es el siguiente: $(X_G) > (X_{T_D}) > (X_{P_N}) > (X_{P_N*G}) > (X_{T_D*G}) > (X_{T_D*P_N}) > (X_{T_D*P_N*G})$. El factor que posee mayor impacto, en la conversión de metano, es la velocidad horaria por densidad de empacado (G). El efecto principal (G) posee impacto negativo en la conversión de metano, como es de esperar, porque al aumentar ésta variable, se disminuye el tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador, provocando que la conversión disminuya. Por su lado, los factores principales (X_{T_D}) y (X_{P_N}), tienen efecto positivo en la respuesta; así, al aumentar sus valores, la conversión también se incrementa (ver Figura 27).

Tabla 24. ANOVA, efectos y coeficientes estimados del diseño 2^3 para la X_{CH_4} .

<i>Factor</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Efecto estimado</i>	<i>Coefficiente de regresión</i>
Promedio	-	-	-	66.546	66.546
X_{T_D}	1777.27	1	1777.27	29.813	14.907
X_{P_N}	1510.3	1	1510.3	27.479	13.739
X_G	2390.86	1	2390.86	-34.576	-17.288
$X_{T_D*P_N}$	20.8658	1	20.8658	-3.228	-1.614
X_{T_D*G}	38.1065	1	38.1065	4.366	2.183
X_{P_N*G}	938.744	1	938.744	21.663	10.832
$X_{T_D*P_N*G}$	2.57645	1	2.57645	1.135	0.568
Total (corr.)	6678.73	7	-	-	-

El método de Daniel es ampliamente usado para el estudio de diseños factoriales no replicados, tal como éste caso; permite discernir entre las variables significativas y aquéllas que no poseen significancia estadística [54]. Tal como se observa en la gráfica de probabilidad normal para el diseño experimental (Figura 26), los factores principales correspondientes a temperatura de reacción (T_D) y velocidad espacial horaria (G), las interacciones dobles ($X_{T_D*P_N}$), (X_{T_D*G}) y (X_{P_N*G}) son las variables que poseen efecto significativo sobre la conversión de metano. Tal como ya se ha mencionado anteriormente, la temperatura y el tiempo de residencia juegan un papel crucial en la conversión de metano exhibida (ver Figuras 24 y 25). Por otro lado, las variables (X_{P_N}) y la interacción triple ($X_{T_D*P_N*G}$) no se consideran efectos significativos sobre la variable de repuesta, debido a que su contribución es cercana a cero (en la gráfica se observan como puntos ubicados en la línea de distribución normal). Nótese que la variable P_N posee un valor de efecto grande en comparación con otros (ver Tabla 24), a pesar de esto, no se considera con significancia estadística para la conversión de metano. Debido a lo anterior, se explica que los catalizadores que poseen 2.5 y 6.25%p de la fase activa sobre el soporte SBA-15 (ver Figura 24) exhiben un comportamiento catalítico similar en la conversión de metano observada.

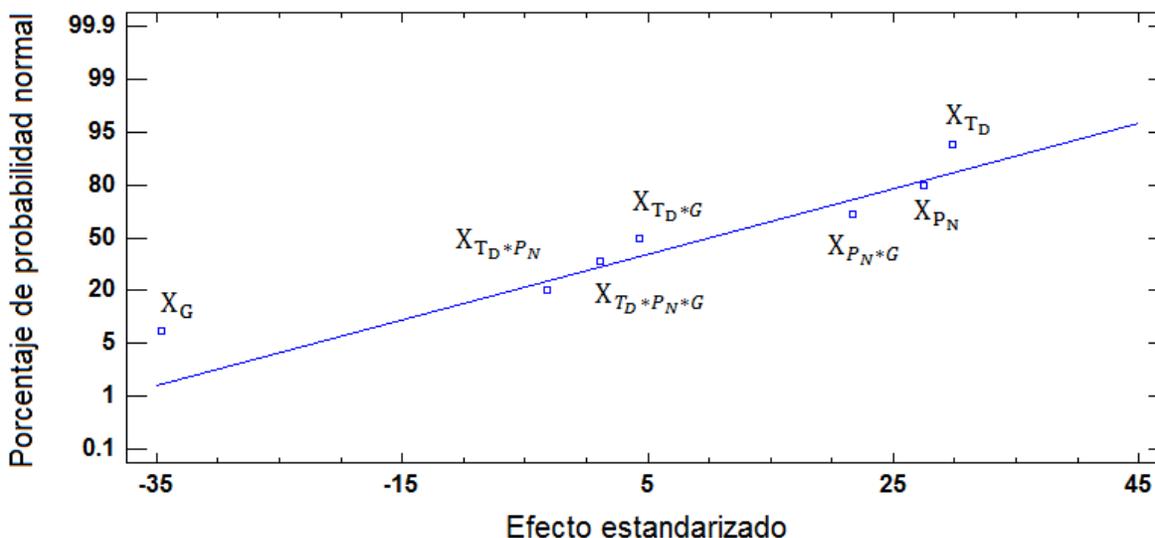


Figura 26. Gráfica de probabilidad normal para el diseño 2^3 de RSM.

En base a la discusión anterior, se proponen los siguientes modelos para el diseño factorial fraccionado 2^3 , considerando porcentaje de conversión de metano en función de los factores codificados (Ec. 27) y variables experimentales o naturales (Ec. 28). En la Figura 27 se puede observar la superficie de respuesta del modelo experimental para la conversión de metano, considerando que G igual a $4\ 200\ \text{cm}^3\ \text{h}^{-1}\ \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. La importancia de este tipo de estudios radica en que, permite evaluar cualitativamente y cuantitativamente efectos de las variables de reacción en la respuesta de interés, en este caso la conversión del metano; actualmente, no existen reportes donde se establezcan relaciones matemáticas de la influencia de las variables de reacción de reformado seco de metano, en relación a la conversión de metano.

$$X_{\text{CH}_4} (\%) = 66.54 + 14.91 X_{T_D} - 17.29 X_G - 1.61 X_{T_D*P_N} + 2.18 X_{T_D*G} + 10.83 X_{G*P_N} \quad (R^2 = 0.9999) \quad (27)$$

$$X_{\text{CH}_4} (\%) = -17.93 + 0.16 T_D - 0.01G - (6.4E - 3) T_D * P_N + (4.1E - 6) T_D * G + (6.1E - 4) P_N * G \quad (R^2 = 0.9999) \quad (28)$$

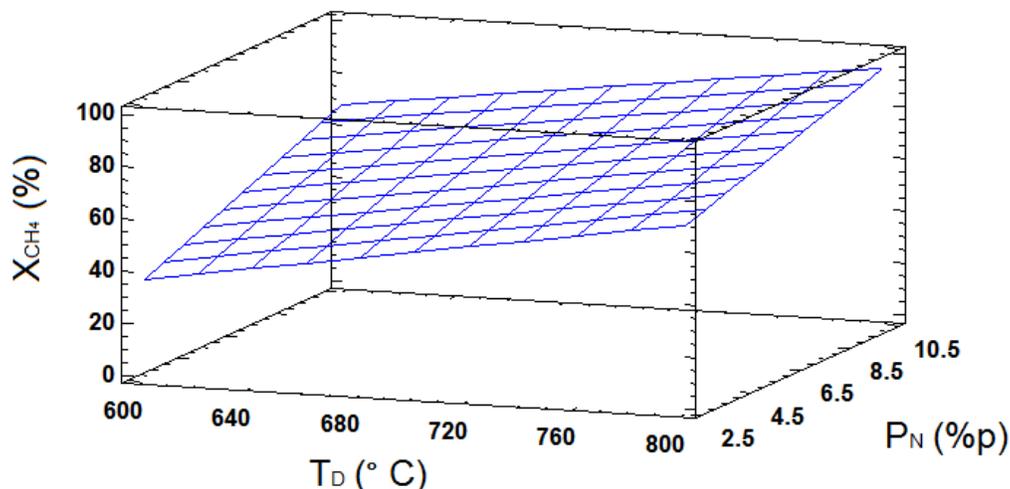


Figura 27. Superficie de respuesta para conversión de metano ($G= 4,200 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$).

En la Figura 28 se muestra el valor de la respuesta observada o experimental (X_{CH_4}) contra los valores calculados por el modelo propuesto. Se observa que los valores experimentales y los predichos son coherentes entre sí, ya que se distribuyen alrededor de una recta de 45° . De esta manera, el modelo matemático para la conversión de metano propuesto anteriormente, permite ajustar los datos experimentales.

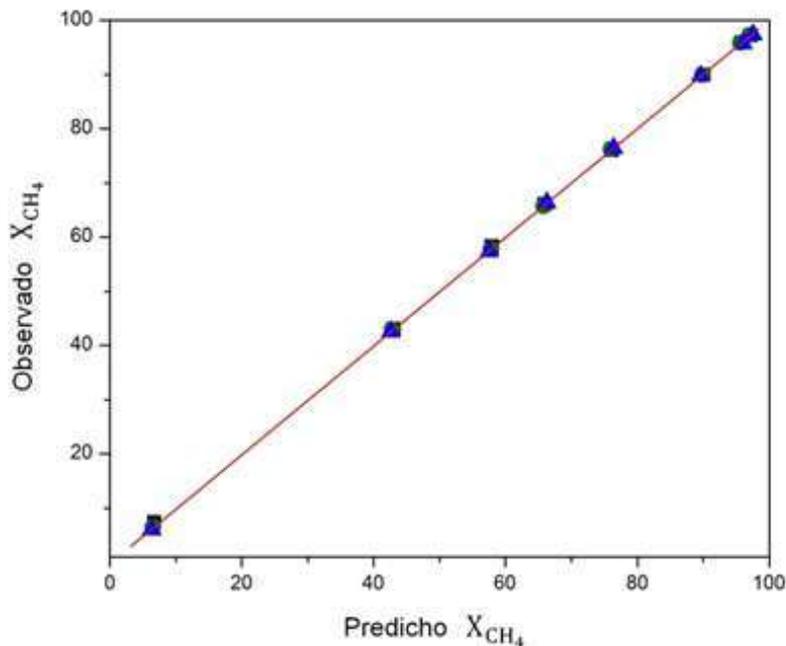


Figura 28. Diagrama de respuesta experimental y calculada para el diseño 2^3 .

4.3.2. Análisis de rayos X de los catalizadores post-reacción

En la Figura 29 se aprecian los patrones DRX, en el intervalo 2θ comprendiendo entre 10° y 80° , para los distintos catalizadores de Ni/SBA-15 obtenidos después del reformado seco de

metano. Todas las muestras analizadas exhibieron un pico de difracción alrededor de 23° lo que sugiere, dada la ubicación y tipo de señal, que éste corresponde al soporte catalítico SBA-15 [24]. De acuerdo con la información del PDF 65-2865, en todas las muestras de los catalizadores de Ni/SBA-15 se observan picos de difracción posicionados en 44.5° , 51.9° y 76.4° , éstos son atribuidos a los planos cristalográficos (111), (200) y (220), correspondientes a la fase cristalina cúbica del níquel metálico [56].

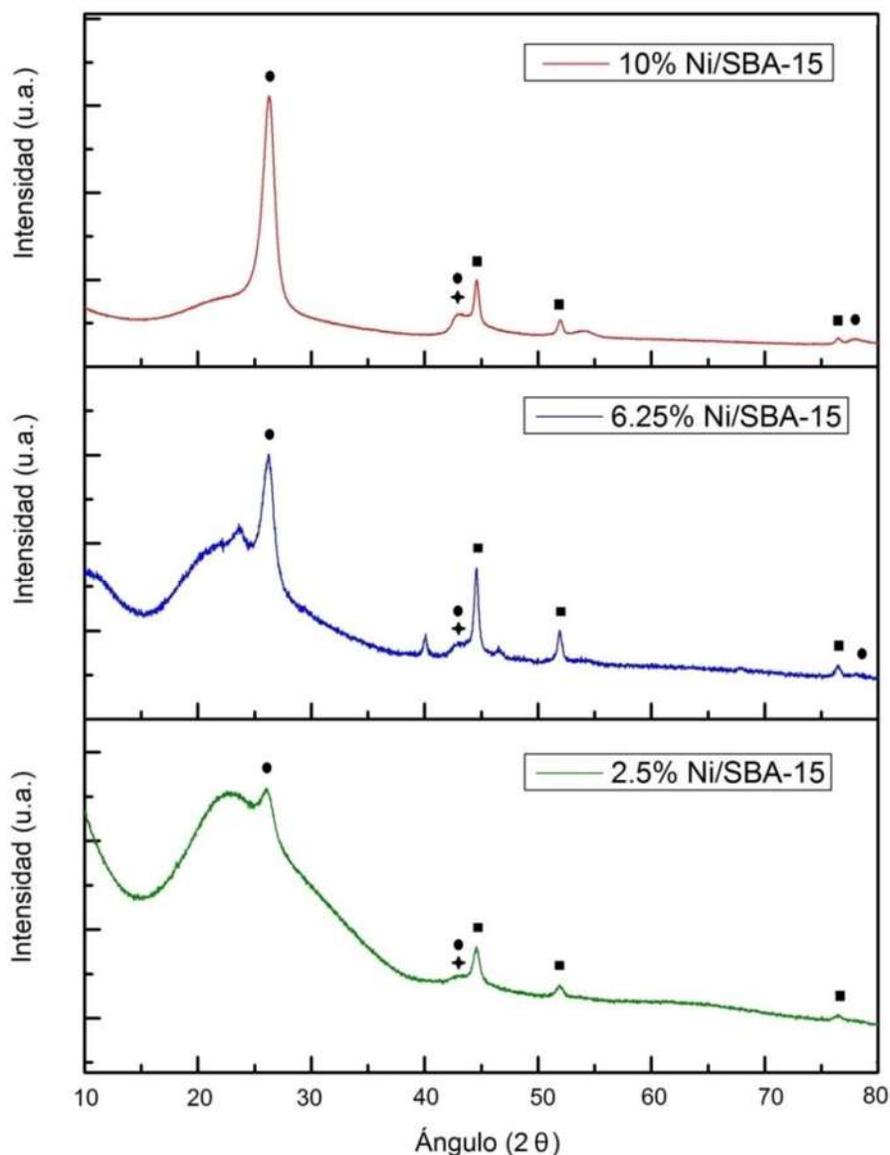


Figura 29. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de Ni/SBA-15 post-reacción. Simbología: ● grafito; ■ níquel metálico; † óxido de níquel.

Las temperaturas elevadas bajo las cuales se realiza la reformación seca favorecen la descomposición química del metano; consecuentemente hay depósito de carbón sobre los catalizadores [48]. Los catalizadores sintetizados de Ni/SBA-15 durante éste proyecto, no han

sido la excepción de sufrir depósito de carbón. Tal como se aprecia en los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores utilizados en reacción (ver Figura 29), se observa una señal de difracción alrededor de 26.0° , ésta corresponde al depósito de carbón en forma gráfica sobre el catalizador; tal como ha sido descrito por varios autores [17] [10].

Los patrones DRX de los catalizadores Ni/SBA-15 gastados (ver Figura 29) exhiben un pico de difracción cerca de 43.0° (2θ) que, de acuerdo a la literatura [73] [74], corresponde al grafito y al plano cristalino (111) del óxido de níquel cúbico, así, la reducción total del óxido de níquel no fue lograda totalmente. Se realizó la desconvolución de la señal observada en 43.0° en dos picos resueltos, cada señal integrada por una mezcla gaussiana y Lorentziana; por su lado, la contribución del fondo fue aproximada por el método de Shirley-Sherwood (Ver Figura 30). De esta manera, fue posible realizar una aproximación matemática de las contribuciones individuales de los picos de difracción de rayos X del grafito y del plano cristalino (111) del NiO.

Al realizar una comparación de los patrones DRX que fueron obtenidos para los catalizadores después de la prueba catalítica (Figura 30) con respecto a los patrones de difracción de rayos X de los mismos catalizadores antes de reacción (Figura 18); se observa que el pico de difracción correspondiente al plano (111) de NiO, tiene distinta altura y anchura en ambos análisis para las muestras respectivas, esto implica que se obtuvo un cambio en el tamaño promedio de cristal. Mediante la ecuación de Scherrer ($k=1$), se aproximó el tamaño de cristal del óxido de níquel (ver Tabla 25). Se obtuvieron dimensiones promedio de cristal de NiO para los catalizadores gastados de 43 Å, 147 Å y 84.3 Å para 2.5 Ni/SBA-15, 6.25 Ni/SBA-15 y 10 Ni/SBA-15, respectivamente; comparando estos valores con respecto al tamaño de cristal del NiO de los catalizadores frescos (Tabla 21), es evidente que no existe tendencia general de comportamiento. Para el catalizador 6.25 Ni/SBA-15 se obtuvo aumento de 84% en el tamaño de cristal con respecto a la dimensión original, esto significa que existió desactivación de catalizador por sinterización; lo anterior es congruente con reportes previos, donde señalan que los catalizadores que emplean níquel como fase activa, tienden a sufrir sinterización debido a las elevadas temperaturas bajo las cuáles se realiza el reformado seco de metano [10] [14]. Sin embargo, para los catalizadores de 2.5 y 10 Ni/SBA-15 no se obtuvo aumento en la dimensión del cristal de óxido de níquel, esto se atribuye a la dificultad para separar los dos picos de difracción del NiO y grafito, tal como han mencionado algunos autores [73].

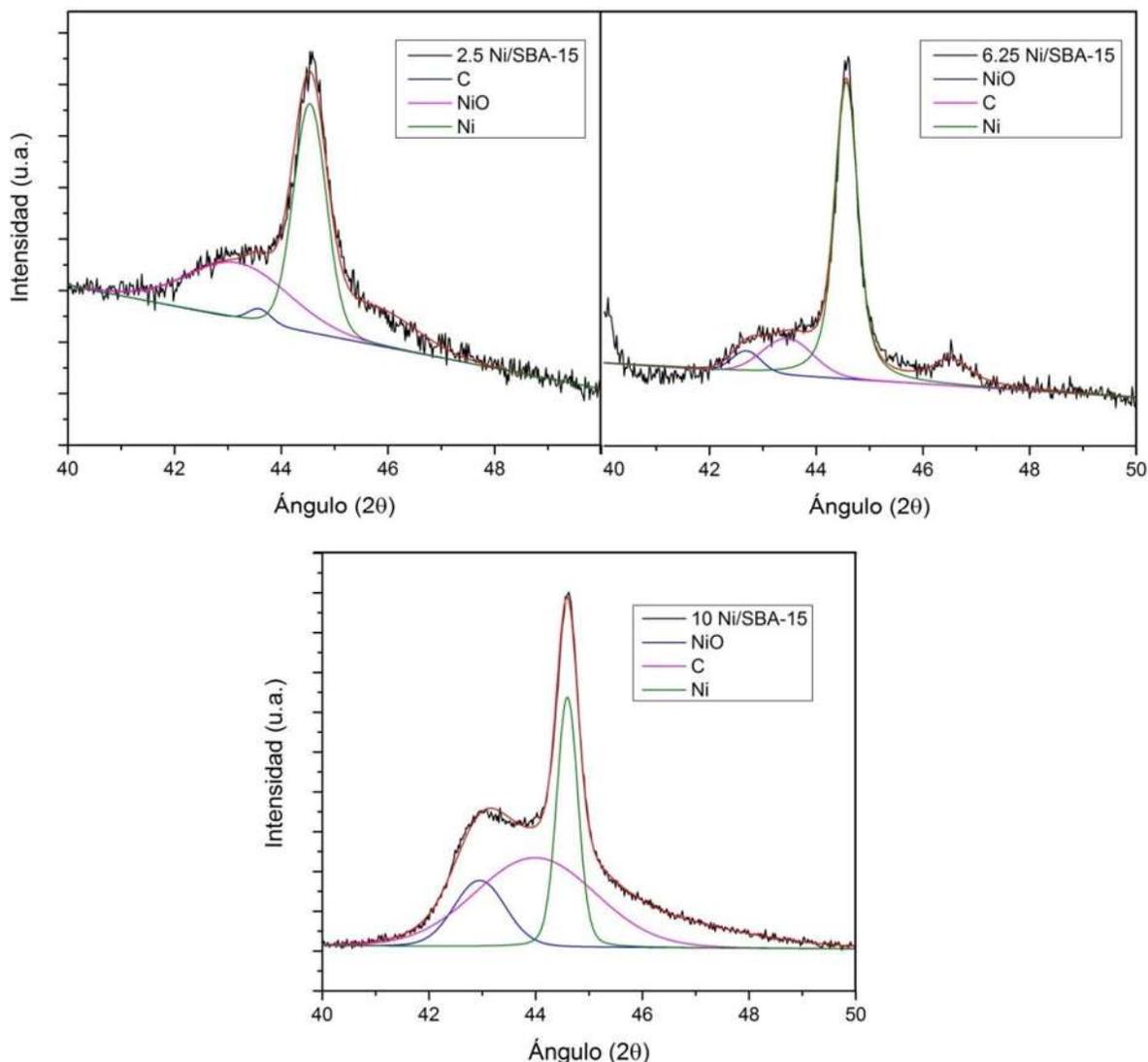


Figura 30. Desconvolución de los difractogramas de los catalizadores de Ni/SBA-15 gastados.

Por otro lado, el tamaño promedio de cristales de la fase de níquel, de los catalizadores obtenidos después del reformado seco de metano, se calculó con la ecuación de Scherrer (Tabla 25). Los tamaño de cristales tienen la siguiente secuencia: 2.5 Ni/SBA-15 (17.2 nm) < 10 Ni/SBA-15 (22.5 nm) < 6.25 Ni/SBA-15 (23.1 nm). La gran dimensión de los cristales se debe a que se presentó la sinterización de las especies de níquel durante las pruebas catalíticas [16]. Lui y colaboradores (2009) reportaron un tamaño de cristal de 19.4 nm para el catalizador 5%p Ni/SBA-15; siendo así, la sinterización de los catalizadores sintetizados en este proyecto se encuentran dentro del intervalo normal de desactivación por este tipo de fenómeno. Tal como se observa, el catalizador 10 Ni/SBA-15, presentó mayor resistencia a la desactivación por sinterización, considerando el contenido de fase activa soportado.

El catalizador 10 Ni/SBA-15 exhibió las mejores propiedades catalíticas en comparación con los materiales 2.5 y 6.25 Ni/SBA-15, es decir, mayores conversiones de reactivos; adicionalmente, éste material es el que muestra mejor estabilidad frente a la desactivación por sinterización de especies de níquel.

Tabla 255. Tamaño promedio de cristales para los catalizadores post-reacción.
($k=1$, $\lambda= 0.15406$ nm)

<i>Fase cristalina</i>	<i>Catalizador</i>	2θ	<i>FWHM (rad)</i>	<i>Tamaño de cristal (Å)</i>
NiO	2.5 Ni/SBA-15	43.50°	0.0388	42.76
NiO	6.25 Ni/SBA-15	42.70°	0.0113	146.9
NiO	10 Ni/SBA-15	42.96°	0.0196	84.29
Ni ⁰	2.5 Ni/SBA-15	44.58°	0.0097	171.65
Ni ⁰	6.25 Ni/SBA-15	44.57°	0.0072	231.24
Ni ⁰	10 Ni/SBA-15	44.62°	0.0074	225.03

4.4. Transesterificación de tricaprilina con catalizadores de NiO/SBA-15

Todos los experimentos de diseño 2^{3-1}_{IV} , correspondiente a la transesterificación de tricaprilina con n-butanol (Tabla 10), fueron realizados. Sin embargo, la producción de biodiesel bajo las condiciones de reacción propuestas no fue observada. Esto se atribuye a que la temperatura de reacción fijada para todos los experimentos en 110° C, no proporciona suficiente energía de activación para que la reacción sea favorable; a diferencia de la literatura, donde se reporta producción de biodiesel a 60° C con catalizadores de NiO/SBA-15 [24].

Algunos autores han propuesto un mecanismo de reacción para la catálisis heterogénea, en lo que respecta a la producción de biodiesel [51]; en él, se propone el ataque nucleofílico del triglicérido que, actuando como una base de Lewis, se enlaza a un sitio ácido de la superficie del catalizador, formando un complejo intermediario. Posteriormente, toma lugar otro ataque nucleofílico, en ésta ocasión el alcohol ataca al complejo intermediario formado en el paso anterior; es decir, la catálisis tiene lugar en un sitio activo que exhibe carácter ácido. Tal como se describió anteriormente, los catalizadores de NiO/SBA-15 exhiben acidez, en su mayoría, de tipo Lewis; siendo así, se puede descartar la posibilidad de ausencia de sitios básicos que permitan la conversión a biodiesel. En otras palabras, la actividad catalítica de los materiales sintetizados, depende directamente de la temperatura la cual se realice la reacción, ya que los catalizadores exhiben la acidez necesaria para poder ser activos bajo las condiciones probadas.

Por otro lado, a pesar de que las propiedades texturales de los catalizadores de NiO/SBA-15 sintetizados como parte de este proyecto, mostraron mejores propiedades texturales (mayor área superficial y diámetro de poro), que los sintetizados por Barrón y colaboradores (2011), no fue factible la obtención de ésteres butílicos y glicerol. En el mismo reporte, emplearon aceite

de canola como fuente de triglicéridos (TG) para la transesterificación. El aceite de canola se caracteriza por contener TG de alto peso molecular, entre sus principales componentes se encuentran el ácido linoleico ($C_{18}H_{32}O_2$) y el ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$). Para los experimentos realizados en este proyecto, se usó como fuente modelo de TG la molécula de tricaprilina, la cual es un triglicérido del ácido octanóico ($C_8H_{16}O_2$), esta posee menor peso y radio molecular, que el aceite de canola. Por lo tanto, la transesterificación de tricaprilina debió suponer menor resistencia a la transferencia de masa y fácil acceso a los sitios activos, y así, ser altamente factible. Adicionalmente, las condiciones de reacción que fueron empleadas para el diseño 2^{3-1}_{IV} , son más severas que las reportadas en la literatura [24]; de acuerdo con reportes a mayores relaciones molares alcohol: aceite, temperatura y concentración de catalizador, la producción de biodiesel y glicerol debe ser observada [22].

En la Figura 31 se muestran las cuantificaciones del porcentaje de ácidos grasos libres de todos los experimentos del diseño 2^{3-1} para transesterificación de tricaprilina. El experimento que logro mayor %AGL en menor tiempo fue *bc* (2.5%p, 50:1, 7%p, 6 h), mientras el experimento *ad* (10%p, 10:1, 1%p, 24 h) obtuvo el menor valor de %AGL para cualquier tiempo. En lo que respecta los puntos centrales del diseño experimental (Figura 31b), se observa que los valores del %AGL son semejantes entre sí, como se espera, ya que las condiciones de reacción fueron las mismas (6.25%p, 30:1, 4%p, 15 h); después de 12 h de reacción se observa que la pendiente de la línea disminuye, por lo tanto, la tasa de producción de AGL con respecto al tiempo se reduce.

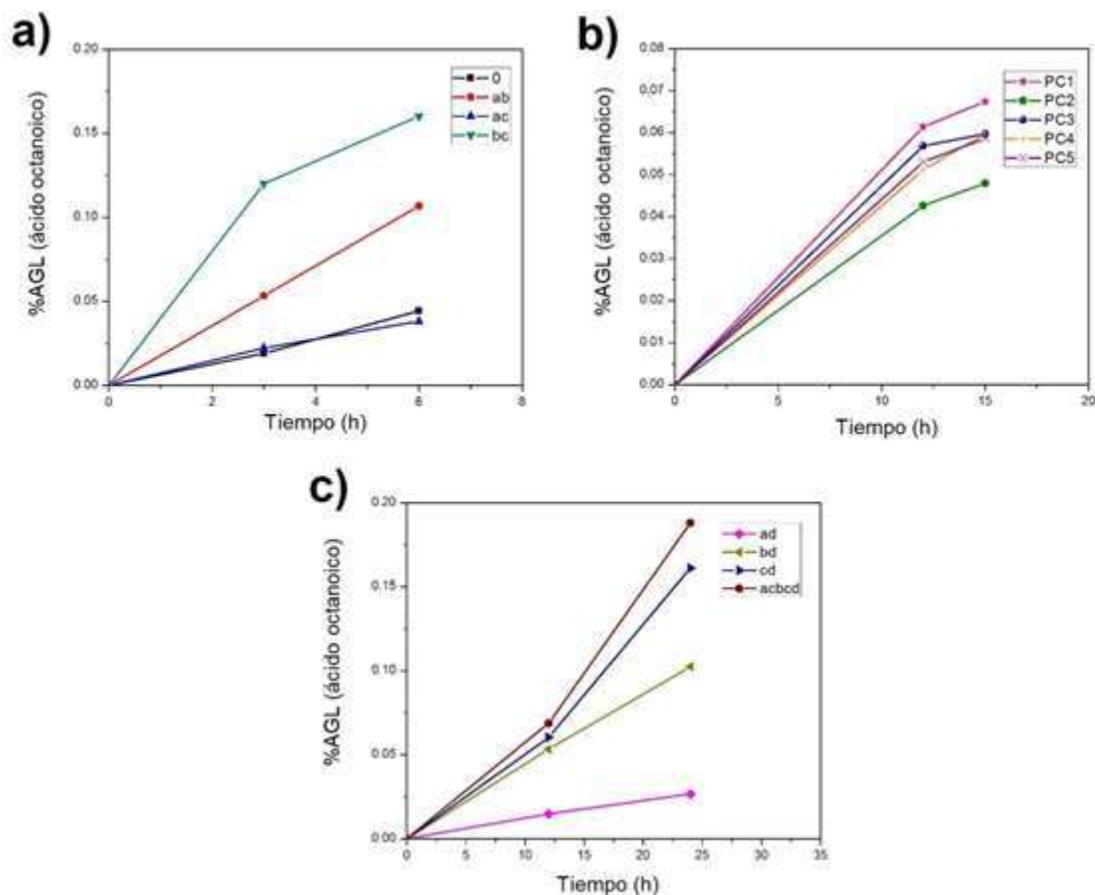


Figura 31. Monitoreo de %AGL del diseño experimental 2^{3-1} . a) Experimentos (0), ab, ac y bc. b) Experimentos de puntos centrales. c) Experimentos ad, bd, cd y abcd.

Para los experimentos con duración de 6 h (Figura 31a), específicamente el experimento “(0)”, donde se fijaron los valores de las variables en el nivel mínimo, es él que presenta la menor cantidad de ácidos grasos libres con tal solo 0.0445%. Mientras el experimento *bc* es el que presenta los niveles más altos de la lisis del triglicérido, alcanzando 0.1602%, así, las condiciones más activas para el rompimiento de la TC en tiempo de 6 horas son 2.5%p de NiO soportado en la SBA-15, relación molar B:TC de 50:1 y 7%p de catalizador; seguido de las condiciones del experimento *ab*, las cuales son 10%p de NiO soportado en la SBA-15, relación molar B:TC de 50:1, 1%p del catalizador y 6 horas de reacción. A partir de los dos experimentos anteriores, que presentaron mayor lisis del TC, el factor común es la alta relación molar TC:B.

Por su lado, los experimentos con duración de 24 h que se fijaron como parte del diseño experimental, se aprecian en la Figura 31c. Se observa que la tasa de aumento de AGL con respecto al tiempo es aproximadamente constante para todos los experimentos. Y como se esperaba, el experimento *abcd* (10%p, 50:1, 7%p, 24 h), es el que logra el mayor porcentaje de AGL, ya que todas las variables se encuentran en su nivel máximo.

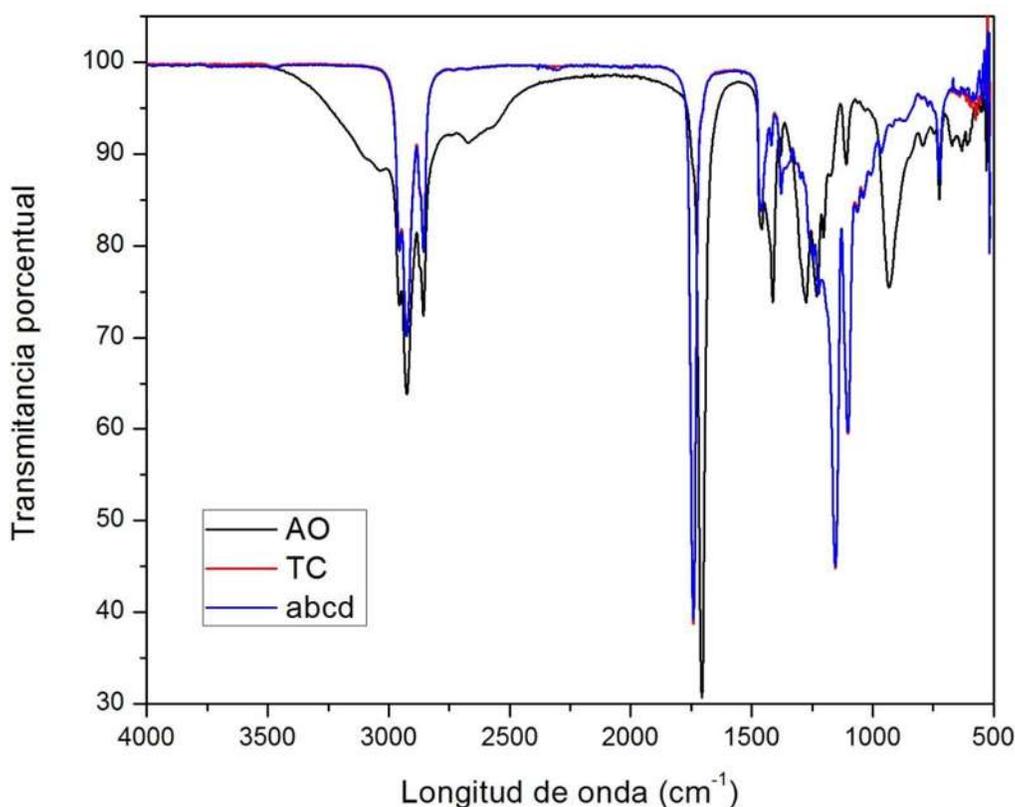


Figura 32. Espectros FTIR-ATR de la tricaprilina (TC), ácido octanoico (AO) y experimento *abcd*.

Es de suma importancia remarcar que el aumento en el porcentaje de AGL en los experimentos, muestra evidencia de que los catalizadores NiO/SBA-15 pueden llevar a cabo la lisis de tricaprilina. Sin embargo, no se puede tener certeza de que la producción de ésteres sea nula ya que, posiblemente, ésta sea muy baja; pero debido a que la reacción no es completa no se observó la aparición de la fase del glicerol. Por lo tanto, la mezcla producto puede contener tanto diglicérido como monoglicérido productos de la tricaprilina, en baja concentración; mientras la mayor parte de la tricaprilina se mantiene intacta químicamente. En la Figura 32, se observa los espectros de FTIR de la tricaprilina (TC), ácido octanoico (AO) y el experimento *abcd*. Aparentemente el espectro de TC y *abcd* son semejantes; sin embargo, en 1740 y 3475 cm⁻¹ existe un ligero cambio en la intensidad de la señal, éstas son características de estiramientos OH (3750-3000 cm⁻¹) y C=O (1900-1650 cm⁻¹), respectivamente [67]. Lo que fue originado por un ligero aumento en la concentración de AGL como ácido octanoico, tal como ha sido determinada la concentración de AGL mediante la NMX-F-101-1987.

Los resultados obtenidos para el índice de acidez (IA) de cada experimento realizado del diseño planteado, se muestran en la Tabla 26. Tal como se observa, no existe una tendencia

aproximada en el comportamiento de los valores obtenidos, por lo que se supone que las variables interaccionan de distintas maneras con el índice de acidez y no se puede determinar cuál ejerce un efecto mayor en el IA. Debido a lo anterior, se sustituyó la variable de respuesta original del diseño experimental 2^{4-1} , por el índice de acidez como nueva respuesta; con el fin de cuantificar el efecto de cada variable experimental.

Tabla 266. Índice de acidez de los experimentos de transesterificación con catalizadores de NiO/SBA-15.

<i>Experimento</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>IA (mg_{KOH})</i>
(0)	6	0.173
ab	6	0.415
ac	6	0.1483
bc	6	0.6229
ad	24	0.104
bd	24	0.399
cd	24	0.415
abcd	24	0.731
PC1	15	0.262
PC2	15	0.187
PC3	15	0.232
PC4	15	0.232
PC5	15	0.228

4.4.1. Análisis estadístico para el diseño experimental 2^{4-1} de tricaprilina

Considerando al índice de acidez (IA) como respuesta para el diseño experimental 2^{4-1} planteado para la transesterificación de tricaprilina; este tipo de diseño posee resolución tipo IV, por lo tanto, los factores principales no son alias de interacciones dobles, pero las dobles son alias entre sí [54], tal como se muestra a continuación:

- $P_N + BT*P_C*t_R$
- $BT + P_N*P_C*t_R$
- $P_C + P_N*BT*t_R$
- $t_R + P_N*BT*P_C$
- $P_N*BT + P_C*t_R$
- $P_N*P_C + BT*t_R$
- $P_N*t_R + BT*P_C$

La Tabla 27 muestra que el valor P calculado para todas los factores confundidos, excepto las interacción ($X_{P_N*t_R} + X_{BT*P_C}$), es menor que 0.05, lo cual les atribuye significancia estadística en

relación a la respuesta IA. Para un nivel de confianza de 95%, el valor del coeficiente R^2 obtenido fue igual a 0.9943.

Tabla 27. Análisis ANOVA del diseño 2^{4-1}_{IV} de la tricaprilina.

<i>Factor</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
$X_{P_N} + X_{B_T*P_C*t_R}$	0.0015	1	0.0015	23.50	0.0168
$X_{B_T} + X_{P_N*P_C*t_R}$	0.0103	1	0.0103	165.36	0.0010
$X_{P_C} + X_{P_N*B_T*t_R}$	0.0089	1	0.0089	143.88	0.0012
$X_{t_R} + X_{P_N*B_T*P_C}$	0.0021	1	0.0021	33.10	0.0104
$X_{P_N*B_T} + X_{P_C*t_R}$	0.0038	1	0.0038	60.46	0.0044
$X_{P_N*P_C} + X_{B_T*t_R}$	0.0008	1	0.0008	13.52	0.0348
$X_{P_N*t_R} + X_{B_T*P_C}$	0.0000	1	0.0000	0.26	0.6441
Error total	0.0002	3	0.0001		
Total (corr.)	0.0329	11			

En base al efecto estimado para cada factor (Tabla 28), se estableció el orden de influencia de las variables en la respuesta (IA) tal como se muestra a continuación: $(X_{B_T} + X_{P_N*P_C*t_R}) > (X_{P_C} + X_{P_N*B_T*t_R}) > (X_{P_N*B_T} + X_{P_C*t_R}) > (X_{t_R} + X_{P_N*B_T*P_C}) > (X_{P_N} + X_{B_T*P_C*t_R}) > (X_{P_N*P_C} + X_{B_T*t_R})$. El efecto estimado del factor $(X_{P_N*t_R} + X_{B_T*P_C})$ se encuentra en el mismo orden de magnitud que el error estándar (EE), por lo tanto, no es estadísticamente significativo; tal como fue indicado por el valor P que es mayor que 0.05.

Tabla 28. Efecto y coeficientes estimados del diseño 2^{4-1} de la tricaprilina.

<i>Factor e interacción</i>	<i>Efecto estimado</i>	<i>Coefficiente de regresión</i>	<i>EE</i>
Promedio	0.0586	0.0586	0.0039
$X_{P_N} + X_{B_T*P_C*t_R}$	-0.027	-0.0135	0.0056
$X_{B_T} + X_{P_N*P_C*t_R}$	0.0717	0.0359	0.0056
$X_{P_C} + X_{P_N*B_T*t_R}$	0.0668	0.0334	0.0056
$X_{t_R} + X_{P_N*B_T*P_C}$	0.0321	0.0161	0.0056
$X_{P_N*B_T} + X_{P_C*t_R}$	0.0433	0.0217	0.0056
$X_{P_N*P_C} + X_{B_T*t_R}$	-0.0205	-0.0103	0.0056
$X_{P_N*t_R} + X_{B_T*P_C}$	0.0029	0.0015	0.0056

El diagrama de Pareto de los factores estandarizados (Figura 33), indica que el orden de influencia en la respuesta, establecido anteriormente, es corroborado. Los alias ($X_{P_N} + X_{BT*P_C*t_R}$) y ($X_{P_N*P_C} + X_{BT*t_R}$) muestran efecto negativo en el índice de acidez (Tabla 28).

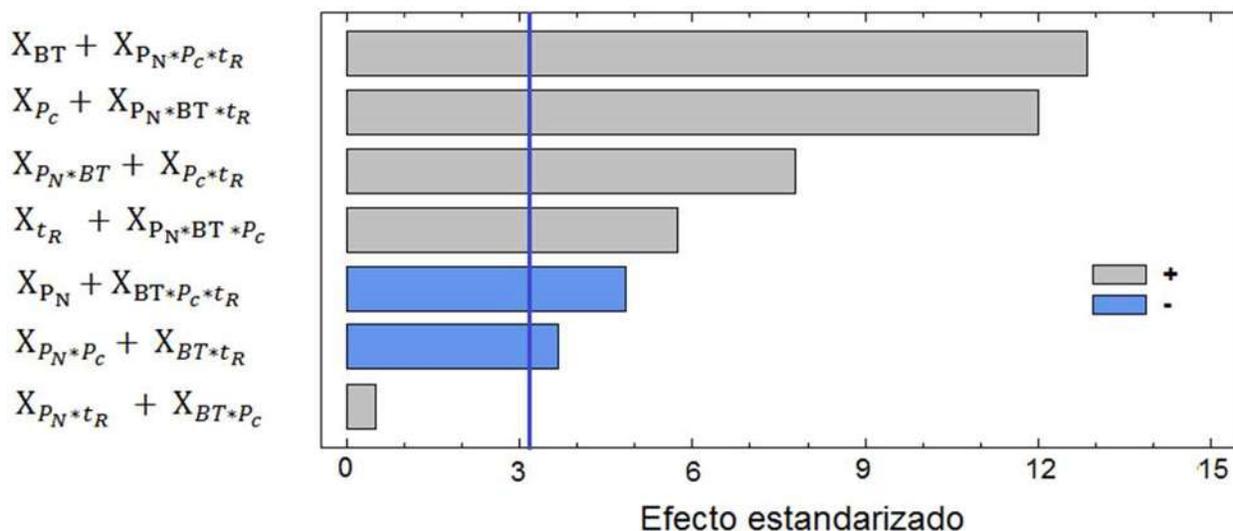


Figura 33. Diagrama de Pareto estandarizado del diseño 2^{4-1}_{IV} de la tricaprilina.

Tal como se ha descrito, los factores principales correspondientes a la relación butanol: tricaprilina (BT), porcentaje de catalizador (P_C) y tiempo de reacción (t_R) muestran elevada influencia en el índice de acidez; si el valor experimental de estas variables sufre un aumento, el IA aumenta. Por otro lado, el porcentaje de NiO que se impregnó en la SBA-15, también es un factor significativo; sin embargo, el aumento en este factor provee un efecto negativo en la respuesta IA. El estudio del efecto de variables de reacción en relación al índice de acidez o producción de biodiesel es un campo que ha sido pobremente estudiado, ya que la mayor parte de relaciones que han sido establecidas carecen de confiabilidad; sin embargo, es bien sabido que la variable temperatura en reacciones de transesterificación con catalizadores heterogéneos tiene un papel determinante para la eficaz producción de biodiesel. Tal como muestran las evidencias, ya que son requeridas elevadas temperaturas para la producción de biodiesel [32] [23] [20].

En base a la discusión anterior, se propone el siguiente modelo estadístico (Ec. 29, $R^2=0.9944$), para variables codificadas. Es importante remarcar que, debido al tipo de diseño evaluado y la cantidad de variables significativas (4), no se puede discernir minuciosamente el efecto individual de los factores e interacciones [54]. Por lo tanto, se recomienda realizar los experimentos de la fracción complementaria. Sin embargo, la evaluación estimada de los efectos de cada variable, considerando el índice de acidez como respuesta, aclara el panorama de que todas las variables muestran influencia significativa.

$$\begin{aligned}
 IA \text{ (mg KOH)} = & 0.0586 + 0.0359 (X_{BT} + X_{P_N * P_c * t_R}) + 0.0334 (X_{P_c} + X_{P_N * BT * t_R}) \\
 & + 0.0217 (X_{P_N * BT} + X_{P_c * t_R}) + 0.0161 (X_{t_R} + X_{P_N * BT * P_c}) - 0.0135 (X_{P_N} \\
 & + X_{BT * P_c * t_R}) - 0.0103 (X_{P_N * P_c} + X_{BT * t_R})
 \end{aligned} \quad (29)$$

4.4.2. Análisis de una variable

Con la finalidad de determinar la repetitividad de los experimentos y sustentar el análisis estadístico del diseño experimental 2^{4-1} , se realizó el análisis de una variable (Tabla 29) para los puntos centrales, según las condiciones de preparación descritas previamente. Los valores de la media y la desviación estándar están dentro del intervalo de confianza del 95%, brindando validez al análisis estadísticos. En particular, los valores de sesgo estandarizado y curtosis estandarizada son utilizados para determinar si la muestra proviene de una distribución normal. Tal como se observa en la Tabla 29, el valor calculado está dentro del intervalo -2 a +2, por lo tanto el índice de acidez para los puntos centrales muestran distribución normal.

Tabla 29. Análisis de una variable para PC diseño 2^{4-1} .

<i>Índice</i>	<i>IA</i>
Promedio	0.2282
Coficiente de varianza	13.548%
Desviación estándar	0.0309
Sesgo estandarizado	-0.5824
Curtosis estandarizada	0.7289
Intervalo de confianza 95% para media	(0.179, 0.227)
Intervalo de confianza 95% para desviación estándar	(0.017, 0.115)

Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones

5.1. Conclusiones del Trabajo

La temperatura de tratamiento hidrotérmico (envejecimiento) es la variable que posee efecto significativo en el diámetro de poro exhibido por el soporte SBA-15; el resto de las variables consideradas: tiempo de hidrólisis-condensación (síntesis) y tiempo de envejecimiento, no mostraron significancia estadística.

En el caso del volumen total de poros exhibido por el soporte catalítico SBA-15, la temperatura de tratamiento hidrotérmico (envejecimiento) es la única variable que ejerce efecto estadísticamente significativo. A diferencia de los tiempos de síntesis y de envejecimiento, los cuales, no mostraron efecto significativo en la respuesta (V_P).

La temperatura de tratamiento hidrotérmico (envejecimiento) es la única variable que posee efecto estadísticamente significativo, para el área superficial específica (S_{BET}) exhibida por el soporte SBA-15; sin embargo, el coeficiente de correlación obtenido no atribuyó validez estadística. Por lo tanto, se estableció, para el caso de S_{BET} , que ésta puede ser predicha a partir de las otras propiedades texturales (D_P y V_P) y la temperatura de envejecimiento.

Las propiedades texturales (D_P , V_P y S_{BET}) exhibidas por la sílice SBA-15 pueden ser diseñadas a partir de los tres modelos propuestos, éstos, se encuentran en término de la variable de síntesis que fue estadísticamente significativa: temperatura de tratamiento hidrotérmico; el resto de efecto principales e interacciones no mostraron un efecto significativo sobre las respuestas empleadas.

La condición de diseño que permite la maximización de las propiedades texturales de la sílice SBA-15 fue: 120° C de tratamiento hidrotérmico. Éstas condiciones durante la obtención de la SBA-15 permitió obtener valores de 64 Å, 1.11 cm³/g y 663 m²/g para las propiedades D_P , V_P y S_{BET} , respectivamente.

Con el método de llenado de poro, se obtuvo la fase activa de óxido de níquel soportado en la sílice mesoporosa SBA-15, de acuerdo a las evidencias mostradas en las caracterizaciones por rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía UV-Vis. Adicionalmente, la conformación estructural de los materiales NiO/SBA-15 no sufrió deformaciones con respecto a las originales exhibidas por la SBA-15.

El catalizador 10 Ni/SBA-15 mostró el mejor desempeño en la reformación seca de metano (800° C, GSVH 1200 cm³ h⁻¹ g_{cat}⁻¹), ya que se lograron conversiones de 98.3% y 97.6% para

CH₄ y CO₂, respectivamente. Adicionalmente, éste catalizador fue el que exhibió mayor resistencia a la desactivación catalítica por sinterización, en comparación con el resto de catalizadores probados. Sin embargo, la desactivación por el depósito de carbón en forma grafitica fue exhibida. Adicionalmente, se demostró que todas las condiciones de reacción consideradas como parte del diseño experimental, poseen un efecto significativo sobre la conversión de metano.

La producción de biodiesel a 110° C no fue satisfactoria, debido a que a ésta condición de reacción no se logra superar la barrera de la energía de activación. Sin embargo, los materiales de NiO/SBA-15 exhibieron amplia distribución de sitios ácidos, tal como indican las evidencias del análisis de acidez por adsorción de piridina. Por lo que estos catalizadores, se pueden considerar aptos para producción de biodiesel utilizando mayor severidad en las condiciones de reacción.

5.2. Recomendaciones para trabajos futuros

- Probar otras moléculas como precursores de la fase activa NiO del catalizador, así como distintas atmosferas durante la calcinación. Esto, con el fin de obtener mayor dispersión de los cristales de óxido de níquel, y de ésta manera se obtengan mejores desempeños en las pruebas catalíticas.
- Realizar caracterización de las propiedades físico-químicas de los catalizadores de manera más extensiva, es decir, analizar por microscopia electrónica de transmisión y difracción de rayos X en ángulos bajos.
- Para el reformado seco de metano, realizar un estudio del seguimiento de la desactivación del catalizador por depósito de carbón en forma de coque y grafito.
- Emplear temperaturas y presiones más elevadas para la producción de biodiesel, con los catalizadores de NiO/SBA-15, para lograr obtener producción de ésteres butílicos; así, como realizar pruebas utilizando metanol.

Bibliografía

- [1] J. R. Rostrup-Nielsen, «Fuels and Energy for the Future: The Role of Catalysis, Catalysis Reviews,» *Science and Engineering*, vol. 46, pp. 247-270, 2004.
- [2] A. D. C. Martínez Olguín, Hidordesulfuración profunda por MoS₂ promovido con Co/Ni y modificado con carbono, Tuxtepec, Oaxaca: Universidad de Papaloapan, Campus Tuxtepec, 2013, pp. 10-60.
- [3] S. Chytil, L. Haugland y E. A. Blekkan, «On the mechanical stability of mesoporous silica SBA-15,» *Microporous and mesoporous materials*, vol. 111, pp. 134-142, 2008.
- [4] G. Ertl, H. Knozinger y J. Weitkamp, Preparation of Solid Catalysts, Weinheim, Federal Republic of Germany: Wiley-Vch, 1999, pp. 85-97.
- [5] T. Yamada, H. Zhou, K. Asai y I. Honma, «Pore size controlled mesoporous silicate powder prepared by triblock copolymer templates,» *Materials Letters*, vol. 56, pp. 93-96, 2002.
- [6] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka y G. D. Stucky, «Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores,» *Science*, vol. 279, pp. 548-552, 1998.
- [7] M. Kruk y M. Jaroniec, «Characterization of the porous structure of SBA-15,» *Chem. Mater*, vol. 12, pp. 1961-1968, 2000.
- [8] T. Klimova, A. Esquivel, J. Reyes, M. Rubio, X. Bokhimi y J. Aracil, «Factorial desing for the evaluation of the influence of synthesis parameters upon the textural and structural properties of SBA-15 ordered materials,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 93, pp. 331-343, 2006.
- [9] J. Zhang, H. Wang y A. K. Dalai, «Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane,» *Journal of Catalysis*, vol. 249, pp. 300-310, 2007.
- [10] B. Fidalgo Fernández, Reformado de metano con CO₂ asistido con microondas (Tesis Doctoral), Universidad de Oviedo, 2010.
- [11] A. E. Castro-Luna y M. E. Iriarte, «Carbon dioxide reforming of methane over metal modified Ni-Al₂O₃ catalysts,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 343, pp. 10-15, 2008.
- [12] A. Nakajima, K. Taniya, Y. Kitano, Y. Ichihashi y S. Nishiyama, «Hydrogen production by methane dry reforming on supported nickel catalysts,» *Applied Mechanics and Materials*, vol. 625, pp. 320-323, 2014.
- [13] B. Lu, Y. Ju y K. Kawamoto, «Conversion of producer gas using NiO/SBA-15 obtained with different synthesis methods,» *Int J Coal Sci Technol*, vol. 1(3), pp. 315-320, 2014.
- [14] N. Wang, W. Chu, T. Zhang y X. S. Zhao, «Synthesis, characterization and catalytic performances of Ce-SBA-15 supported nickel catalysts for methane dry reforming to hydrogen and syngas,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 19-30, 2012.
- [15] H. Liu, Y. Li, H. Wu, T. Hiroya, T. Miyake y D. He, «Effects of β -cyclodextrin modification on properties of Ni/SBA-15 and its catalytic performance in carbon dioxide reforming of methane,» *Catalysis Communications*, nº 28, pp. 168-173, 2012.
- [16] D. Liu, X. Quek, A. W. Huik, G. Zeng, Y. Li y Y. Yang, «Carbon dioxide reforming of

- methane over nickel-grafted SBA-15 and MCM-41 catalysts,» *Catalysis Today*, vol. 148, pp. 243-250, 2009.
- [17] M. Zhang, S. Ji, L. HU, F. L. C. Yin y H. Liu, «Structural Characterization of Highly Stable Ni/SBA-15 catalysts and its catalytic performance for methane reforming with CO₂,» *Chin J Catal*, vol. 27(9), pp. 777-782, 2006.
- [18] L. Qian, Z. Ma, Y. Ren, H. Shi, B. Yue, S. Feng, J. Shen y S. Xie, «Investigation of La promotion mechanism on Ni/SBA-15 catalysts in CH₄ reforming with CO₂,» *Fuel*, vol. 122, pp. 47-53, 2014.
- [19] M. E. Gálvez, A. Albarazi y P. Da Costa, «Enhanced catalytic stability through non-conventional synthesis of Ni/SBA-15 for methane dry reforming at low temperatures,» *Appl. Catal. A: Gen.*, 2014.
- [20] M. Zabeti, W. M. Ashri Wan Daud y M. K. Aroua, «Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review,» *Fuel Processing Technology*, vol. 90, pp. 770-777, 2009.
- [21] E. Lotero, Y. Liu, D. López, K. Suwannakarn, D. Bruce y J. Goodwin, «Synthesis of biodiesel via acid catalysis,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 5353-5363, 2005.
- [22] G. Knothe, «Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters,» *Fuel Processing Technology*, vol. 86, pp. 1059-1070, 2005.
- [23] S. D. T. Barros, A. V. Coelho, E. R. Lachter, R. A. S. San Gil, K. Dahmouche, M. I. Pais da Silva y A. L. F. Souza, «Esterification of lauric acid with butanol over mesoporous materials,» *Renewable Energy*, vol. 50, pp. 585-589, 2013.
- [24] A. E. Barrón, J. A. Melo, Hernández, C. E. Ramos-Galvan, M. Meraz y E. Domínguez, «Pt and Ni supported catalysts on SBA-15 and SBA-16 for the synthesis of biodiesel,» *Catalysis Today*, vol. 166, pp. 111-115, 2011.
- [25] W. Xie, H. Li y L. Chen, «Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalysts,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 300, pp. 67-74, 2006.
- [26] H. Kim, S. Kang, M.-J. Kim, Y. Park, D.-K. Kim, D.-J. Lee y K.-Y. Lee, «Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst,» *Catalysis Today*, Vols. %1 de %293-95, pp. 315-320, 2004.
- [27] E. Xie y H. Li, «Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil,» *Journal of Molecular Catalysis A: chemical*, vol. 255, pp. 1-9, 2006.
- [28] G. M. Tonetto y J. M. Marchetti, «Transesterification of soybean oil over Me/Al₂O₃ (ME= Na, Ba, Ca, and K) catalysts and monolith K/Al₂O₃-Cordierite,» *Top Catal*, vol. 53, pp. 755-762, 2010.
- [29] D. G. Cantrell, L. J. Gillie, A. F. Lee y K. Wilson, «Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 287, pp. 183-190, 2005.
- [30] A. M. Dehkordi y M. Ghasemi, «Transesterification of waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr mixed oxides as heterogeneous base catalysts,» *Fuel Processing Technology*, vol. 97, pp. 45-51, 2012.

- [31] G. Wen y Z. Yan, «Transesterification of soybean oil to biodiesel over kalsilite catalyst,» *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 5, nº 3, pp. 325-329, 2011.
- [32] H. L. Ngo, Z. Xie, S. Kasprzyk, M. Haas y W. Lin, «Catalytic synthesis of fatty acid methyl esters from extremely low quality greases,» *J Am Oil Chem Soc*, vol. 88, pp. 1417-1424, 2011.
- [33] M. Albuquerque, I. Jiménez-Urbistondo, J. Santamaría-González, J. Mérida-Robels, E. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López y P. Maireles-Torres, «CaO supported on mesoporous silicas as base catalysts for transesterification reactions,» *Applied Catalysts A*, vol. 334, pp. 35-43, 2008.
- [34] W. Xie y M. Fan, «Biodiesel production by transesterification using tetraalkylammonium hydroxides immobilized onto SBA-15 as a solid catalyst,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 239, pp. 60-67, 2014.
- [35] E. Farnetti, R. Di Monte y J. Kaspar, *Inorganic and bio-inorganic chemistry*, vol. II, I. Bertin, Ed., Italia: Encyclopedia or life support System.
- [36] K. P. de Jong, *Synthesis of solid Catalysts*, Weinheim: Wiley-VCH, 2009, pp. 277-297.
- [37] J. M. Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*, D. F. : Mc Graw-Hill, 1991.
- [38] G. F. Froment, K. B. Bischoff y J. De Wilde, *Chemical Reactor Analysis and Design*, Tercera edición ed., Texas: John Wiley & Sons, Inc. , 2011.
- [39] C. J. Brinker y G. W. Scherer, *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*, San Diego: Academic Press, Inc. , 1990.
- [40] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi y F. Fajula, «Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructure silicas as a function of the temperature or synthesis,» *New. J. Chem.*, vol. 27, pp. 73-79, 2003.
- [41] A. P. Giaquinto, «Synthesis, Modification, and Characterization of Spherical SBA-15 Ordered Mesoporous Silica and Evaluation in High Performance Liquid Chromatography,» *Dissertations and Theses*, p. Paper 1803, 2012.
- [42] P. J. Woolcock y R. C. Brown, «A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas,» *Biomass and Bioenergy*, vol. 52, pp. 54-84, 2013.
- [43] A. v. d. Drift, R. v. Ree, H. Boerrigter y K. Hemmes, «Bio-syngas: key intermediate for large scale production of green fuels and chemicals,» de *the 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry, and Climate Protection*, Roma, 2004.
- [44] M. A. Ocsachoque, *Desarrollo de catalizadores metálicos soportados para la obtención de gas de síntesis (Tesis Doctoral)*, CINDECA, Universidad Nacional de la Plata., 2012.
- [45] J. H. Lunsford, «Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century,» *Catalysis Today*, vol. 63, pp. 165-174, 2000.
- [46] M. Usman, W. W. Daud y H. F. Abbas, «Dry reforming of methane: Influence of process parameters-A Review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 45, pp. 710-744, 2015.
- [47] M. P. Kohn, M. J. Castaldi y R. J. Farrauto, «Biogas reforming for syngas production: The effect of methyl chloride,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 144, pp. 353-361, 2014.

- [48] M. De Falco, G. Iaquaniello y G. Centi, CO₂: A valuable source of Carbon, Springer, 2013.
- [49] J. H. Edwards y A. M. Maitra, «The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications,» *Fuel Processing Technology*, vol. 42, pp. 269-289, 1995.
- [50] Y. Chisti, «Biodiesel from microalgae,» *Biotechnology Advances*, vol. 25, n° 3, pp. 294-306, 2007.
- [51] C. A. P. Singh y A. K. Sarma, «Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 4378-4399, 2011.
- [52] K. Suwannakarn, E. Lotero, K. Ngaosuwan y J. Goodwin, «Simultaneous Free Fatty Acid Esterification and Triglyceride Transesterification Using a Solid Acid Catalyst with in Situ Removal of Water and Unreacted Methanol,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, pp. 2810-2818, 2009.
- [53] L. Zhang, Y. Cui, C. Zhang, L. Wang, H. Wan y G. Guan, «Biodiesel production by esterification of oleic acid over Bronsted acidic ionic liquid supported onto Fe-Incorporated SBA-15,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, pp. 16590-16596, 2012.
- [54] D. C. Montgomery, Diseño y análisis de experimentos, Segunda edición ed., México, D.F.: Limusa Wiley, 2004, pp. 218-300.
- [55] L. Lutterotti, MAUD Version 2.55, <http://maud.radiographema.com/>, Abril, 2015.
- [56] J. R. Sietsma, H. Firedrich, A. Broersma, M. Versluijs-Helder, A. J. v. Diller, P. E. Jongh y K. P. d. Jong, «How nitric oxide affects the decomposition of supported nickel nitrate to arrive at highly dispersed catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 260, pp. 227-235, 2008.
- [57] W. Cai, L. Ye, L. Zhang, Y. Ren, B. Yue, X. Chen y H. He, «Highly dispersed Nickel-containing mesoporous silica with superior stability in carbon dioxide reforming of methane: the effect of anchoring,» *Materials*, vol. 7, pp. 2340-2355, 2014.
- [58] Y. Zhao, F. Cai, C. Wang, Z. Chai, K. Zhu, Z. Xu y C. Jiang, «Investigation on the evolution of microstructure and texture of electroplated Ni-Ti composite coating by Rielveld method,» *Applied Surface Science*, vol. 353, pp. 1023-1030, 2015.
- [59] G. E. Delgado, J. E. Contreras, G. Marcano, C. Rincón y L. Nieves, «Caracterización estructural del semiconductor ternario Cu₂GeSe₄,» *Rev. LatinAm. Metal. Mat*, vol. 35, n° 1, pp. 34-38, 2015.
- [60] L. M. Hollanda, G. C. Cury, R. F. Pereira, A. Souza, E. M. Sousa y M. Lancellotti, «Effect of mesoporous silica under Neisseria meningitis transformation process: environment effects under meningococci transformation,» *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 9, n° 28, 2011.
- [61] J. Wang, H. Ge y W. Bao, «Synthesis and characteristics of SBA-15 with thick pore wall and high hydrothermal stability,» *Materials Letters*, vol. 145, pp. 321-315, 2015.
- [62] M. Gómez-Caazalilla, J. Mérida-Robles, A. Gurbani, E. Rodríguez-Castellón y A. Jiménez-López, «Characterization and acidic properties of Al-SBA-15 materials prepared by post-synthesis alumination of a low-cost ordered mesoporous silica,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, pp. 1130-1140, 2007.
- [63] B. Chakraborty y B. Viswanathan, «Surface acidity of MCM-41 by in situ IR studies of

- pyridine adsorption,» *Catalysis Today*, vol. 49, pp. 253-260, 1999.
- [64] T. Klimova, J. Reyes, O. Gutiérrez y L. Lizana, «Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfuration: Effect of support Si/Al ratio,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 335, pp. 159-171, 2008.
- [65] S. Garg, K. Soni, M. G. Kumaran, R. Bal, K. Gora-Marek, J. Gupta, L. Sharma y M. G. Dhar, «Acidity and catalytic activities of sulfated zirconia inside SBA-15,» *Catalysis Today*, vol. 141, pp. 125-129, 2009.
- [66] S.-Y. Chen, T. Mochizuki, Y. Abe, M. Toba y Y. Yoshimura, «Ti-incorporated SBA-15 mesoporous silica as an efficient and robust Lewis solid acid catalyst for the production of high-quality,» *Applied Catalysis B: Environmental*, Vols. %1 de %2148-149, pp. 344-356, 2014.
- [67] D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, Principios de análisis instrumental, Sexta ed., México, D.F.: Cengage Learning, 2008, pp. 459-465.
- [68] S. Mohan, P. Srivastava, S. N. Maheshwari, S. Sundar y R. Prakash, «Nanostructured nickel oxide based DNA biosensor for detection of visceral leishmaniasis (Kalaazar),» *Analyst*, vol. 136, pp. 2854-2851, 2011.
- [69] J. Wang, L. Wei, L. Zhang, C. Jiang, E. Siu-Wai y Y. Zhang, «Preparation of high aspect ratio nickel oxide nanowires and their gas sensing devices with fast response and high sensitivity,» *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 8327-8335, 2012.
- [70] A. Albarazi, P. Beaunier y P. Da Costa, «Hydrogen and syngas production by methane dry reforming on SBA-15 supported nickel catalysts: on the effect of promotion by Ce 0.75 Zr 0.25 O 2 mixed oxide,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 127-139, 2013.
- [71] G. F. Froment, K. B. Bischoff y J. De Wilde, Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley & Sons, Inc., 2011, pp. 154-165.
- [72] R. B. Bird, S. W. E. y E. N. Lightfoot, Fenómenos de transporte, Barcelona: Reverté, s.a., 2006, pp. 1_20-1_27.
- [73] L. Gucci, G. Stefler, O. Gesti, I. Sajó, Z. Pászti, A. Tompos y Z. Schay, «Methane dry reforming with CO₂: A study on surface carbon species,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 375, pp. 236-246, 2010.
- [74] T. Huang, W. Huang, J. Huang y P. Ji, «Methane reforming reaction with carbon dioxide over SBA-15 supported Ni-Mo bimetallic catalysts,» *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 1868-1875, 2011.
- [75] M. Ball y M. Weeda, «The hydrogen economy-Vision or reality?,» *International Journal of Hydrogen Energy*, p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.032>, 2015.
- [76] F. Orecchini, «The era or energy vectors,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 1951-1954, 2006.
- [77] A. J. Vizcaíno, Producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor empleando catalizadores de Cu-Ni soportados (Tesis Doctoral), Universidad Rey Juan Carlos, 2007.
- [78] W. Xie, H. Peng y L. Chen, «Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst,» *Applied Catalysts A: General*, vol. 300, pp. 67-

74, 2006.

- [79] D. Zuo, J. Lane, D. Culy, M. Schultz, A. Pullar y M. Waxman, «Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 catalysts for biodiesel production,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 129, pp. 342-350, 2013.
- [80] I. Bodrov, L. Apel'baum y M. Temkim, *Kinet. Kataliz*, vol. 84, p. 821, 1984.
- [81] B. Dragoi, E. Dumitriu, C. Guimon y A. Auroux, «Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 121, pp. 7-17, 2009.
- [82] J. McMurry, *Química Orgánica*, 7 ed., México, D.F.: CENGAGE Learning, 2008, pp. 589-690.

Apéndice A

A.1. Carta Cristalográfica para el óxido de níquel, NiO

Powder Diffraction File (PDF) 47-1049. Óxido de níquel

PDF#47-1049: QM=Star (+); d=Diffractometer; l=Diffractometer

Bunsenite, syn

Ni O (Green)

Radiation=CuKa1 Lambda=1.540598 Filter=Graph

Calibration=Internal (Si) d-Cutoff=15.0 l/lc (RIR)=6.15

Ref= Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA.

Cubic - Powder Diffraction, Fm-3m (225) Z=4 mp=

Cell=4.1771 Pearson=cF8 (Cl Na)

Density(c)=6.807 Density(m)=7.75A Mwt=74.70 Vol=72.88 F(8)=258.6(.0039,8)

Ref= Ibid.

Strong Line: 2.09/X 2.41/6 1.48/4 1.26/1 1.21/1 0.93/1 1.04/1 0.96/1 0.00/1 0.00/1

NOTE: Sample obtained from J.T.

Baker Chemical Corporation.

Sample annealed for 72 hours at 1100 C.

Average relative standard deviation in intensity of the 5 strongest reflections for 3 specimen mounts = 1.1%.

Validated by calculated pattern.

To replace 4-835.

d(A)	I(f)	I(v)	h	k	l	n ²	2-Theta	Theta	1/(2d)	2pi/d
2.412	61.0	53.0	1	1	1	3	37.248	18.624	0.2073	2.6050
2.089	100.0	100.0	2	0	0	4	43.275	21.637	0.2393	3.0077
1.476	35.0	50.0	2	2	0	8	62.878	31.439	0.3386	4.2546
1.259	13.0	22.0	3	1	1	11	75.414	37.707	0.3970	4.9890
1.205	8.0	14.0	2	2	2	12	79.407	39.703	0.4147	5.2108
1.044	4.0	8.0	4	0	0	16	95.055	47.528	0.4788	6.0166
0.958	3.0	7.0	3	3	1	19	106.989	53.494	0.5218	6.5566
0.934	7.0	16.0	4	2	0	20	111.118	55.559	0.5353	6.7272

A.2. Carta Cristalográfica para el níquel, Ni

Powder Diffraction File (PDF) 65-2865. Níquel

PDF#65-2865: QM=Calculated; d=Calculated; l=Calculated

Nickel

Ni

Radiation=CuKa1 Lambda=1.54060 Filter=

Calibration= d-Cutoff= l/lc(RIR)=7.90

Cubic - (Unknown), Fm-3m (225) Z=4 mp=
 Cell=3.524 Pearson=cF4 (Cu)
 Density(c)=8.909 Density(m)=8.94A Mwt=58.70 Vol=43.76 F(7)=999.9(.0001,7)
 Ref= A.Taylor
 Strong Line: 2.03/X 1.76/4 1.25/2 1.06/2 0.81/1 1.02/1 0.88/1 0.00/1 0.00/1 0.00/1
 NOTE: N AL3274 6157 IB=Ni

d(A)	I(f)	I(v)	h	k	l	n ²	2-Theta	Theta	1/(2d)	2pi/d
2.034	100.0	100.0	1	1	1	3	44.493	22.247	0.2458	3.0882
1.762	42.7	49.3	2	0	0	4	51.846	25.923	0.2838	3.5659
1.245	18.5	30.2	2	2	0	8	76.376	38.188	0.4013	5.0430
1.062	17.3	33.1	3	1	1	11	92.929	46.465	0.4706	5.9134
1.017	4.9	9.8	2	2	2	12	98.434	49.217	0.4915	6.1764
0.881	2.3	5.3	4	0	0	16	121.930	60.965	0.5675	7.1319
0.808	7.6	19.1	3	3	1	19	144.642	72.321	0.6185	7.7718

A.3. Carta Cristalográfica para el óxido de silicio, SiO₂

Powder Diffraction File (PDF) 27-0605. SiO₂.

PDF#27-0605: QM=Indexed; d=(Unknown); l=Diffractionmeter

Silicon Oxide

Si O2

Radiation=CuKa Lambda=1.54178 Filter=

Calibration= d-Cutoff= l/lc(RIR)=

Ref= Leadbetter, A. et al.

Cubic - Powder Diffraction, Fd-3m (227) Z=8 mp=

Cell=7.13 Pearson=cF24 (O2 Si)

Density(c)=2.200 Density(m)=3.56A Mwt=60.08 Vol=362.47 F(22)=19.2(0.050,23)

Ref= Leadbetter, A. et al.

Strong Line: 4.11/X 2.52/1 1.64/1 1.46/1 2.06/1 1.20/1 1.37/1 1.26/1 1.13/1 2.15/1

NOTE: Synthesized by devitrifying pure vitreous silica at 1690 C.

High temperature pattern, taken at 300 C.

To replace 4-359.

High \$GB-cristobalite.

d(A)	I(f)	I(v)	h	k	l	n ²	2-Theta	Theta	1/(2d)	2pi/d
4.110	100.0	100.0	1	1	1	3	21.604	10.802	0.1217	1.5288
2.518	12.0	20.0	2	2	0	8	35.626	17.813	0.1986	2.4953
2.149	1.0	2.0	3	1	1	11	42.008	21.004	0.2327	2.9238
2.056	4.0	8.0	2	2	2	12	44.005	22.003	0.2432	3.0560
1.782	1.0	2.0	4	0	0	16	51.222	25.611	0.2806	3.5259
1.636	7.0	18.0	3	3	1	19	56.177	28.088	0.3056	3.8406
1.455	5.0	14.0	4	2	2	24	63.930	31.965	0.3436	4.3183
1.372	2.0	6.0	5	1	1	27	68.309	34.155	0.3644	4.5796
1.261	2.0	7.0	4	4	0	32	75.302	37.651	0.3965	4.9827
1.203	3.0	10.0	5	3	1	35	79.628	39.814	0.4156	5.2229
1.188	1.0	3.0	4	4	2	36	80.840	40.420	0.4209	5.2889
1.128	2.0	7.0	6	2	0	40	86.137	43.069	0.4433	5.5702
1.088	1.0	4.0	5	3	3	43	90.141	45.071	0.4596	5.7750
1.075	1.0	4.0	6	2	2	44	91.539	45.770	0.4651	5.8448
1.029	1.0	4.0	4	4	4	48	96.934	48.467	0.4859	6.1061
0.998	1.0	4.0	5	5	1	51	100.925	50.462	0.5006	6.2907
0.953	1.0	4.0	6	4	2	56	107.821	53.911	0.5245	6.5917
0.928	1.0	4.0	7	3	1	59	112.096	56.048	0.5384	6.7663
0.891	1.0	5.0	8	0	0	64	119.544	59.772	0.5609	7.0479
0.871	1.0	5.0	7	3	3	67	124.222	62.111	0.5737	7.2096
0.840	1.0	5.0	6	6	0	72	132.826	66.413	0.5949	7.4755
0.823	1.0	5.0	7	5	1	75	138.577	69.289	0.6072	7.6299

A.4. Cartas Cristalográficas para el carbón en forma de grafito, C

Powder Diffraction File (PDF) 26-1080. C.

PDF#26-1080: QM=Calculated; d=Calculated; I=Calculated

Carbon

C

Radiation=CuKa Lambda=1.54178 Filter=

Calibration= d-Cutoff= I/Ic(RIR)=

Ref= Holcombe.

c:\program files (x86)\mdi jade 5.0\pdf\codens.dat missing!

Hexagonal - Powder Diffraction, P63mc (186) Z=8 mp=

Cell=2.456x13.392 Pearson=hP8 (C)

Density(c)=2.280 Density(m)=2.24A Mwt=12.01 Vol=69.96 F(20)=51.6(.0084,46)

Ref= Holcombe.

Strong Line: 3.35/X 2.03/1 1.67/1 1.15/1 2.10/1 1.23/1 0.99/1 0.83/1 1.92/1 1.54/1

d(A)	I(f)	I(v)	h	k	l	n^2	2-Theta	Theta	1/(2d)	2pi/d
3.348	100.0	100.0	0	0	4		26.603	13.301	0.1493	1.8767
2.127	1.0	2.0	1	0	0		42.464	21.232	0.2351	2.9540
2.101	5.0	8.0	1	0	1		43.015	21.508	0.2380	2.9906
2.027	12.0	20.0	1	0	2		44.669	22.334	0.2467	3.0997
1.920	3.0	5.0	1	0	3		47.305	23.652	0.2604	3.2725
1.795	1.0	2.0	1	0	4		50.824	25.412	0.2786	3.5004
1.674	6.0	12.0	0	0	8		54.793	27.396	0.2987	3.7534
1.666	2.0	4.0	1	0	5		55.078	27.539	0.3001	3.7714
1.540	3.0	7.0	1	0	6		60.024	30.012	0.3247	4.0800
1.422	1.0	2.0	1	0	7		65.597	32.799	0.3516	4.4186
1.228	4.0	11.0	1	1	0		77.697	38.849	0.4072	5.1166
1.153	6.0	17.0	1	1	4		83.836	41.918	0.4337	5.4494
1.133	1.0	3.0	1	0	10		85.665	42.833	0.4413	5.5456
1.116	1.0	3.0	0	0	12		87.294	43.647	0.4480	5.6301
1.050	1.0	3.0	2	0	2		94.378	47.189	0.4762	5.9840
0.990	4.0	14.0	1	1	8		102.138	51.069	0.5049	6.3454
0.988	1.0	3.0	1	0	12		102.411	51.206	0.5059	6.3576
0.837	1.0	4.0	0	0	16		133.936	66.968	0.5974	7.5068
0.825	4.0	16.0	1	1	12		137.705	68.853	0.6054	7.6077
0.798	1.0	4.0	2	1	2		149.602	74.801	0.6264	7.8717

Powder Diffraction File (PDF) 26-1077. C.

PDF#26-1077: QM=Calculated; d=Calculated; I=Calculated

Carbon C

Radiation=CuKa Lambda=1.54178 Filter=

Calibration= d-Cutoff= I/Ic(RIR)=

Ref= Holcombe.

Hexagonal - Powder Diffraction, P3 (143) Z=10 mp=

Cell=2.456x16.74 Pearson=hP10 (Graphite, C)

Density(c)=2.280 Density(m)=2.24A Mwt=12.01 Vol=87.45 F(30)=42.6(.0096,73)

Ref= Holcombe.

c:\program files (x86)\mdi jade 5.0\pdfcodens.dat missing!

Strong Line: 3.35/X 2.06/1 1.99/1 1.67/1 1.15/1 1.23/1 0.99/1 0.83/1 2.11/1 1.90/1

d(A)	I(f)	I(v)	h	k	l	n^2	2-Theta	Theta	1/(2d)	2pi/d
3.348	100.0	100.0	0	0	5		26.603	13.301	0.1493	1.8767
2.127	1.0	2.0	1	0	0		42.464	21.232	0.2351	2.9540
2.110	3.0	5.0	1	0	1		42.823	21.411	0.2370	2.9778
2.061	8.0	13.0	1	0	2		43.893	21.947	0.2426	3.0486
1.987	7.0	12.0	1	0	3		45.618	22.809	0.2516	3.1621
1.896	2.0	4.0	1	0	4		47.941	23.970	0.2637	3.3139
1.795	1.0	2.0	1	0	5		50.824	25.412	0.2786	3.5004
1.691	1.0	2.0	1	0	6		54.196	27.098	0.2957	3.7157
1.674	6.0	12.0	0	0	10		54.793	27.396	0.2987	3.7534
1.589	2.0	4.0	1	0	7		57.993	28.997	0.3147	3.9542
1.492	2.0	4.0	1	0	8		62.165	31.083	0.3351	4.2113
1.400	1.0	2.0	1	0	9		66.761	33.381	0.3571	4.4880
1.228	4.0	11.0	1	1	0		77.697	38.849	0.4072	5.1166
1.166	1.0	3.0	1	0	12		82.694	41.347	0.4288	5.3887
1.153	6.0	17.0	1	1	5		83.836	41.918	0.4337	5.4494
1.116	1.0	3.0	0	0	15		87.294	43.647	0.4480	5.6301
1.102	1.0	3.0	1	0	13		88.691	44.346	0.4537	5.7016
1.055	1.0	3.0	2	0	2		93.793	46.897	0.4739	5.9556
1.045	1.0	3.0	2	0	3		94.972	47.486	0.4785	6.0126
0.990	4.0	14.0	1	1	10		102.138	51.069	0.5049	6.3454
0.971	1.0	3.0	2	0	7		104.880	52.440	0.5146	6.4662
0.948	1.0	4.0	2	0	8		108.671	54.336	0.5274	6.6271
0.893	1.0	4.0	1	0	17		119.083	59.541	0.5595	7.0313
0.852	1.0	4.0	1	0	18		129.372	64.686	0.5868	7.3738
0.845	1.0	4.0	2	0	12		131.238	65.619	0.5912	7.4296
0.837	1.0	4.0	0	0	20		133.936	66.968	0.5974	7.5068
0.825	4.0	16.0	1	1	15		137.705	68.853	0.6054	7.6077
0.820	1.0	4.0	2	0	13		139.891	69.945	0.6098	7.6624
0.803	1.0	4.0	2	1	1		147.175	73.588	0.6227	7.8246
0.800	1.0	4.0	2	1	2		148.565	74.283	0.6248	7.8520

Powder Diffraction File (PDF) 26-1076. C.

PDF#26-1076: QM=Calculated; d=Calculated; I=Calculated

Carbon C

Radiation=CuKa Lambda=1.54178 Filter=

Calibration= d-Cutoff= I/Ic(RIR)=

Ref= Holcombe.

Hexagonal - Powder Diffraction, P-6m2 (187) Z=12 mp=

Cell=2.456x20.088 Pearson=hP12 (Graphite, C)

Density(c)=2.280 Density(m)=2.24A Mwt=12.01 Vol=104.94 F(18)=38.3(.0052,90)

Ref= Holcombe.

c:\program files (x86)\mdi jade 5.0\pdf\codens.dat missing!

Strong Line: 3.35/X 2.03/1 2.08/1 1.67/1 1.15/1 1.96/1 1.23/1 0.99/1 0.83/1 2.12/1

d(A)	I(f)	I(v)	h	k	l	n^2	2-Theta	Theta	1/(2d)	2pi/d
3.348	100.0	100.0	0	0	6		26.603	13.301	0.1493	1.8767
2.115	2.0	3.0	1	0	1		42.717	21.358	0.2364	2.9708
2.081	6.0	10.0	1	0	2		43.450	21.725	0.2403	3.0193
2.027	7.0	12.0	1	0	3		44.669	22.334	0.2467	3.0997
1.959	4.0	7.0	1	0	4		46.308	23.154	0.2552	3.2073
1.880	1.0	2.0	1	0	5		48.375	24.187	0.2660	3.3421
1.709	1.0	2.0	1	0	7		53.580	26.790	0.2926	3.6765
1.674	6.0	12.0	0	0	12		54.793	27.396	0.2987	3.7534
1.623	2.0	4.0	1	0	8		56.667	28.333	0.3081	3.8713
1.540	2.0	4.0	1	0	9		60.024	30.012	0.3247	4.0800
1.460	1.0	2.0	1	0	10		63.685	31.843	0.3425	4.3036
1.228	4.0	11.0	1	1	0		77.697	38.849	0.4072	5.1166
1.153	6.0	17.0	1	1	6		83.836	41.918	0.4337	5.4494
1.116	1.0	3.0	0	0	18		87.294	43.647	0.4480	5.6301
0.990	4.0	14.0	1	1	12		102.138	51.069	0.5049	6.3454
0.837	1.0	4.0	0	0	24		133.936	66.968	0.5974	7.5068
0.825	4.0	16.0	1	1	18		137.705	68.853	0.6054	7.6077
0.798	1.0	4.0	2	1	3		149.602	74.801	0.6264	7.8717

Powder Diffraction File (PDF) 41-1487. C.

PDF#41-1487: QM=Indexed; d=Diffraction; I=Diffraction

Graphite-2H C(Black)

Radiation=CuKa1 Lambda=1.54051 Filter=Ni

Calibration=External(Si) d-Cutoff=22.1 I/Ic(RIR)=7.78

Ref= Sanc, I., Polytechna, Foreign Trade Corporation, Panska, Czechoslovakia.

c:\program files (x86)\mdi jade 5.0\pdfcodens.dat missing!

Hexagonal - Powder Diffraction, P63/mmc (194) Z=4 mp=

Cell=2.4704x6.7244 Pearson=hP4 (C)

Density(c)=2.243 Density(m)=2.160 Mwt=12.01 Vol=35.54 F(10)=18.4(0.042,13)

Strong Line: 3.38/X 2.04/1 1.68/1 1.23/1 1.16/1 2.14/1 1.81/1 1.55/1 1.12/1 1.06/1

NOTE: Specimen from Netolice, Czechoslovakia.

To replace 1-640, 1-646, 2-456, 3-401, 23-64, 25-284 and 34-567 and validated by calculated pattern 25-284.

Pattern taken at 25(1) C.

d(A)	I(f)	I(v)	h	k	l	n ²	2-Theta	Theta	1/(2d)	2pi/d
3.375	100.0	100.0	0	0	2		26.381	13.190	0.1481	1.8613
2.138	2.0	3.0	1	0	0		42.221	21.111	0.2338	2.9379
2.039	6.0	10.0	1	0	1		44.391	22.196	0.2452	3.0815
1.807	1.0	2.0	1	0	2		50.452	25.226	0.2766	3.4764
1.681	4.0	8.0	0	0	4		54.542	27.271	0.2974	3.7375
1.547	1.0	2.0	1	0	3		59.692	29.846	0.3230	4.0595
1.234	3.0	8.0	1	1	0		77.243	38.622	0.4052	5.0914
1.160	3.0	9.0	1	1	2		83.183	41.592	0.4309	5.4148
1.120	1.0	3.0	0	0	6		86.823	43.412	0.4461	5.6058
1.056	1.0	3.0	2	0	1		93.594	46.797	0.4732	5.9459

Apéndice B

B.1. Cálculos para determinar la difusividad (D_{AB})

Cáculos empleando la teoría cinética de Chapman-Enskog [72] y una atmósfera de presión. A: CH₄; B: CO₂.

q_{AO} (cm ³ /min)	q_{BO} (cm ³ /min)	T_{RXN} (K)	σ_{AB} (Å)	ϵ_{AB}/k (K)	kT/ϵ_{AB}	Ω_D	D_{AB} (cm ² /s)
2.5	2.5	773.15	3.909	161.338154	4.79210887	0.8492	0.89794302
2.5	2.5	823.15	3.909	161.338154	5.10201697	0.83915989	0.99824439
2.5	2.5	923.15	3.909	161.338154	5.72183316	0.82068937	1.21225149
2.5	2.5	1023.15	3.909	161.338154	6.34164935	0.80461039	1.44273461
2.5	2.5	1073.15	3.909	161.338154	6.65155744	0.79754449	1.56350348
2.5	2.5	873.15	3.909	161.338154	5.41192506	0.82992463	1.10270097
5.0	5.0	873.15	3.909	161.338154	5.41192506	0.82992463	1.10270097
7.5	7.5	873.15	3.909	161.338154	5.41192506	0.82992463	1.10270097
10.0	10.0	873.15	3.909	161.338154	5.41192506	0.82992463	1.10270097
12.5	12.5	873.15	3.909	161.338154	5.41192506	0.82992463	1.10270097
15.0	15.0	873.15	3.909	161.338154	5.41192506	0.82992463	1.10270097
5.0	5.0	973.15	3.909	161.338154	6.03174125	0.8116763	1.32663039
7.5	7.5	973.15	3.909	161.338154	6.03174125	0.8116763	1.32663039
10.0	10.0	973.15	3.909	161.338154	6.03174125	0.8116763	1.32663039
12.5	12.5	973.15	3.909	161.338154	6.03174125	0.8116763	1.32663039
15.0	15.0	973.15	3.909	161.338154	6.03174125	0.8116763	1.32663039
5.0	5.0	1073.15	3.909	161.338154	6.65155744	0.79754449	1.56350348
7.5	7.5	1073.15	3.909	161.338154	6.65155744	0.79754449	1.56350348
10.0	10.0	1073.15	3.909	161.338154	6.65155744	0.79754449	1.56350348
12.5	12.5	1073.15	3.909	161.338154	6.65155744	0.79754449	1.56350348
15.0	15.0	1073.15	3.909	161.338154	6.65155744	0.79754449	1.56350348

B.2. Cálculos para determinar la viscosidad

Caculos realizados considerando gases a baja densidad [72] y una atmósfera de presión. A: CH₄; B: CO₂.

q_{AO} (cm ³ /min)	q_{BO} (cm ³ /min)	T_{RXN} (K)	kT/ϵ_A	$\Omega_{\mu A}$	μ_A (g/cm s)	kT/ϵ_B	$\Omega_{\mu B}$	μ_B (g/cm s)
2.5	2.5	773.15	5.64E+00	9.07E-01	2.24E-04	4.07E+00	9.66E-01	3.19E-04
2.5	2.5	823.15	6.01E+00	8.96E-01	2.34E-04	4.33E+00	9.54E-01	3.34E-04
2.5	2.5	923.15	6.74E+00	8.79E-01	2.53E-04	4.86E+00	9.32E-01	3.61E-04
2.5	2.5	1023.15	7.47E+00	8.64E-01	2.71E-04	5.39E+00	9.15E-01	3.88E-04
2.5	2.5	1073.15	7.83E+00	8.57E-01	2.80E-04	5.65E+00	9.07E-01	4.01E-04
2.5	2.5	873.15	6.37E+00	8.87E-01	2.44E-04	4.60E+00	9.42E-01	3.48E-04
5.0	5.0	873.15	6.37E+00	8.87E-01	2.44E-04	4.60E+00	9.42E-01	3.48E-04
7.5	7.5	873.15	6.37E+00	8.87E-01	2.44E-04	4.60E+00	9.42E-01	3.48E-04
10.0	10.0	873.15	6.37E+00	8.87E-01	2.44E-04	4.60E+00	9.42E-01	3.48E-04
12.5	12.5	873.15	6.37E+00	8.87E-01	2.44E-04	4.60E+00	9.42E-01	3.48E-04
15.0	15.0	873.15	6.37E+00	8.87E-01	2.44E-04	4.60E+00	9.42E-01	3.48E-04
5.0	5.0	973.15	7.10E+00	8.71E-01	2.62E-04	5.12E+00	9.23E-01	3.75E-04
7.5	7.5	973.15	7.10E+00	8.71E-01	2.62E-04	5.12E+00	9.23E-01	3.75E-04
10.0	10.0	973.15	7.10E+00	8.71E-01	2.62E-04	5.12E+00	9.23E-01	3.75E-04
12.5	12.5	973.15	7.10E+00	8.71E-01	2.62E-04	5.12E+00	9.23E-01	3.75E-04
15.0	15.0	973.15	7.10E+00	8.71E-01	2.62E-04	5.12E+00	9.23E-01	3.75E-04
5.0	5.0	1073.15	7.83E+00	8.57E-01	2.80E-04	5.65E+00	9.07E-01	4.01E-04
7.5	7.5	1073.15	7.83E+00	8.57E-01	2.80E-04	5.65E+00	9.07E-01	4.01E-04
10.0	10.0	1073.15	7.83E+00	8.57E-01	2.80E-04	5.65E+00	9.07E-01	4.01E-04
12.5	12.5	1073.15	7.83E+00	8.57E-01	2.80E-04	5.65E+00	9.07E-01	4.01E-04
15.0	15.0	1073.15	7.83E+00	8.57E-01	2.80E-04	5.65E+00	9.07E-01	4.01E-04

B.3. Cálculos para determinar la viscosidad de la mezcla y viscosidad cinemática

Cálculo de la viscosidad de una mezcla mediante la teoría de Chapman-Enskog ampliada por Curtis y Hirschfelder [72]; viscosidad cinemática. Considerando comportamiento de gas ideal. Cálculos para una atmósfera de presión. A: CH₄; B: CO₂.

q_{AO} (cm ³ /min)	q_{BO} (cm ³ /min)	T_{RXN} (K)	Y_B	Y_A	M_{AB} (g/mol)	μ_{AB} (g/cm s)	ρ_{AB} (g/cm ³)	ν_{AB} (cm ² /s)
2.5	2.5	773.15	0.50	0.50	3.00E+01	2.87E-04	4.73E-04	6.07E-01
2.5	2.5	823.15	0.48	0.52	2.96E+01	2.99E-04	4.38E-04	6.82E-01
2.5	2.5	923.15	0.46	0.54	2.88E+01	3.20E-04	3.80E-04	8.43E-01
2.5	2.5	1023.15	0.43	0.57	2.81E+01	3.40E-04	3.34E-04	1.02E+00
2.5	2.5	1073.15	0.42	0.58	2.78E+01	3.50E-04	3.15E-04	1.11E+00
2.5	2.5	873.15	0.47	0.53	2.92E+01	3.10E-04	4.07E-04	7.61E-01
5.0	5.0	873.15	0.47	0.53	2.92E+01	3.10E-04	4.07E-04	7.61E-01
7.5	7.5	873.15	0.47	0.53	2.92E+01	3.10E-04	4.07E-04	7.61E-01
10.0	10.0	873.15	0.47	0.53	2.92E+01	3.10E-04	4.07E-04	7.61E-01
12.5	12.5	873.15	0.47	0.53	2.92E+01	3.10E-04	4.07E-04	7.61E-01
15.0	15.0	873.15	0.47	0.53	2.92E+01	3.10E-04	4.07E-04	7.61E-01
5.0	5.0	973.15	0.44	0.56	2.84E+01	3.31E-04	3.56E-04	9.29E-01
7.5	7.5	973.15	0.44	0.56	2.84E+01	3.31E-04	3.56E-04	9.29E-01
10.0	10.0	973.15	0.44	0.56	2.84E+01	3.31E-04	3.56E-04	9.29E-01
12.5	12.5	973.15	0.44	0.56	2.84E+01	3.31E-04	3.56E-04	9.29E-01
15.0	15.0	973.15	0.44	0.56	2.84E+01	3.31E-04	3.56E-04	9.29E-01
5.0	5.0	1073.15	0.42	0.58	2.78E+01	3.50E-04	3.15E-04	1.11E+00
7.5	7.5	1073.15	0.42	0.58	2.78E+01	3.50E-04	3.15E-04	1.11E+00
10.0	10.0	1073.15	0.42	0.58	2.78E+01	3.50E-04	3.15E-04	1.11E+00
12.5	12.5	1073.15	0.42	0.58	2.78E+01	3.50E-04	3.15E-04	1.11E+00
15.0	15.0	1073.15	0.42	0.58	2.78E+01	3.50E-04	3.15E-04	1.11E+00

B.4. Valores de números adimensionales y algunos otros parámetros.Cálculos para una atmósfera de presión. A: CH₄; B: CO₂.

q_{AO} (cm ³ /min)	q_{BO} (cm ³ /min)	T_{RXN} (K)	Sc	Re	Sh	k_c (cm/s)	Bi_m	λ
2.5	2.5	773.15	6.76E-01	2.60E-03	2.03E+00	1.22E+02	1.013	7.14E-08
2.5	2.5	823.15	6.83E-01	2.32E-03	2.03E+00	1.36E+02	1.013	7.14E-08
2.5	2.5	923.15	6.95E-01	1.88E-03	2.02E+00	1.65E+02	1.012	7.13E-08
2.5	2.5	1023.15	7.06E-01	1.55E-03	2.02E+00	1.96E+02	1.011	7.12E-08
2.5	2.5	1073.15	7.11E-01	1.42E-03	2.02E+00	2.12E+02	1.010	7.12E-08
2.5	2.5	873.15	6.90E-01	2.08E-03	2.02E+00	1.50E+02	1.012	7.13E-08
5.0	5.0	873.15	6.90E-01	4.16E-03	2.03E+00	1.51E+02	1.017	7.17E-08
7.5	7.5	873.15	6.90E-01	6.23E-03	2.04E+00	1.51E+02	1.021	7.19E-08
10.0	10.0	873.15	6.90E-01	8.31E-03	2.05E+00	1.52E+02	1.024	7.22E-08
12.5	12.5	873.15	6.90E-01	1.04E-02	2.05E+00	1.52E+02	1.027	7.24E-08
15.0	15.0	873.15	6.90E-01	1.25E-02	2.06E+00	1.52E+02	1.030	7.26E-08
5.0	5.0	973.15	7.00E-01	3.40E-03	2.03E+00	1.81E+02	1.016	7.16E-08
7.5	7.5	973.15	7.00E-01	5.11E-03	2.04E+00	1.81E+02	1.019	7.18E-08
10.0	10.0	973.15	7.00E-01	6.81E-03	2.04E+00	1.82E+02	1.022	7.20E-08
12.5	12.5	973.15	7.00E-01	8.51E-03	2.05E+00	1.82E+02	1.025	7.22E-08
15.0	15.0	973.15	7.00E-01	1.02E-02	2.05E+00	1.83E+02	1.027	7.24E-08
5.0	5.0	1073.15	7.11E-01	2.85E-03	2.03E+00	2.13E+02	1.014	7.15E-08
7.5	7.5	1073.15	7.11E-01	4.27E-03	2.03E+00	2.14E+02	1.017	7.17E-08
10.0	10.0	1073.15	7.11E-01	5.69E-03	2.04E+00	2.14E+02	1.020	7.19E-08
12.5	12.5	1073.15	7.11E-01	7.11E-03	2.05E+00	2.15E+02	1.023	7.21E-08
15.0	15.0	1073.15	7.11E-01	8.54E-03	2.05E+00	2.15E+02	1.025	7.22E-08