

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITA NA-X E HIDROTALCITA COMO SOPORTES DE
CATALIZADORES PARA SER USADOS EN EL REFORMADO DE METANO**

**Tesis en modalidad de Formación en la Investigación
para la optar al título de Ingeniero Químico**

ANDRÉS CAMILO SUÁREZ PATIÑO

Directores:

ALIS YOVANA PATAQUIVA MATEUS, IQ, MSc., PhD.

ALBERTH RENNÉ GONZÁLEZ CARANTON

UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ JORGE TADEO LOZANO

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES E INGENIERÍA

ÁREA DE PROCESOS Y PRODUCTOS SOSTENIBLES

2021

Síntesis y caracterización de zeolita Na-X e hidrotalcita como soportes de catalizadores para ser usados en el reformado de metano

Andrés Camilo Suárez Patiño¹, Alis Yovana Pataquiva Mateus², Alberth Renné González Caranton³

¹Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, Departamento de Ingeniería, andresca.suarezp@utadeo.edu.co

²Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, Departamento de Ingeniería, alisy.pataquivam@utadeo.edu.co

³Universidad ECCI, Departamento de Ingeniería, argonzalezc@ecc.edu.co

RESUMEN

Actualmente, la industria petrolera está empezando a quedar rezagada en ser capaz de suministrar al mundo la energía que necesita, a esto se le suman las innumerables políticas ambientales impuestas en cada país, por tal razón, se necesita de nuevos combustibles que proyecten al mundo hacia otro camino, combustibles renovables como el gas de síntesis. Por lo anterior, en la presente investigación se sintetizaron y caracterizaron catalizadores soportados tanto en zeolitas como en hidrotalcitas para el reformado de metano, a partir de los métodos de síntesis de catalizadores por impregnación humedad, síntesis simultánea y coprecipitación. El diseño experimental se centró en la síntesis de zeolitas Na-X a partir de cenizas volantes de la quema del carbón e hidrotalcitas a partir de reactivos para uso agrícola. Los catalizadores soportados en zeolitas Na-X presentaron una morfología de cristal cúbica, piramidal y de aglomerados, mientras que, aquellos soportados en hidrotalcitas se asemejaron a estructuras de tipo flor y láminas, encontrando que, las condiciones de síntesis de los últimos conllevan a estructuras más cercanas a la escala nano en comparación con los primeros, característica esencial en la búsqueda de un catalizador más eficiente y estable termodinámicamente en comparación con los que se encuentran hoy.

PALABRAS CLAVE

Zeolita Na-X, hidrotalcitas, catalizador, reformado de metano, nanotecnología.

ABSTRACT

Currently, the oil industry is beginning to lag behind in being able to provide the world with the energy it needs, to this is added the innumerable policies imposed in each country, for this reason, new fuels are needed that project the world towards another path, renewable fuels such as synthesis gas. Therefore, in the present investigation, supported catalysts were synthesized and characterized both in zeolites and in hydrotalcites for the reforming of methane, from the methods of synthesis of catalysts by moisture impregnation, simultaneous synthesis and coprecipitation. The experimental design focused on the synthesis of zeolites Na-X from fly ash from coal burning and hydrotalcites from reagents for agricultural use. The catalysts supported on zeolites Na-X present a cubic, pyramidal and agglomerate crystal morphology, while those supported on hydrotalcites resemble structures of the flower and sheet type, finding that the synthesis conditions of the latter lead to structures closer to the nano scale compared to the first ones, an essential characteristic in the search for a more efficient and thermodynamically stable catalyst compared to those found today.

KEYWORDS

Zeolites Na-X, hydrotalcites, catalyst, methane reformer, nanotechnology.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, existe la preocupación por el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles a nivel mundial, además, del repentino aumento en la demanda de energía que sugiere la búsqueda de algún combustible que sea capaz de reemplazar los de origen fósil [1]. Por tal razón se deben beneficiar las líneas de acuerdos gubernamentales internacionales a favor del medio ambiente para que el impacto en la producción de energía sea mesurado, de manera que, se favorezca la producción de combustibles como gases de síntesis que presentan una fracción molar alta en hidrógeno [2].

Diversas organizaciones internacionales como Greenpeace, WWF, PNUMA, WNO, TNC y otras se han enfocado en que la principal problemática mundial a resolver es el cambio climático debido al calentamiento global [3], impulsando la unificación de todos los países en negociaciones internacionales contra este, como lo es el acuerdo de París [4]. Cabe aclarar que, el IPCC en el año 2014 aseguró con un 95 % de veracidad que la principal causa del cambio climático es debido a la actividad humana [5]. El metano (CH_4) clasificado como un gas de efecto invernadero, para el año 2010 en el mundo representó el 16 % de las emisiones antropogénicas [5], principalmente de la industria ganadera, siendo foco en investigación para catálisis heterogénea [6].

Las reservas de carbón hoy no presentan ninguna preocupación por su agotamiento; sin embargo, esta fuente primaria de combustible no puede ser usada en gran medida, debido a que la quema de carbón para la producción de energía a partir de termoeléctricas produce grandes cantidades de dióxido de carbono (CO_2) [7]. En el sector termoeléctrico en Colombia, las emisiones de CO_2 y producción de otros residuos, dependen de la producción de energía a partir de carbón, la cual a su vez viene asociada directamente a la demanda general del país, estipulada en el plan energético nacional [8].

Aproximadamente, por cada tonelada de carbón quemado se producen 220 kg de cenizas volantes (CV), siendo estas un foco de contaminación ambiental debido a su acumulación en depósitos [9]. Las CV pueden ser diferenciadas por su composición química en la que está presente el óxido de sílice, alúmina, óxidos férricos, óxido de calcio, óxido de titanio y en menor proporción óxido de manganeso, sulfatos, carbono elemental y álcalis; así como por sus propiedades fisicoquímicas [10]. Las CV vienen siendo usadas en la fabricación de cemento [11], hormigón [12], concreto [13], materiales cerámicos [14] y zeolitas [15], siendo estas últimas de gran interés para las industrias, usadas en catálisis [16], adsorción [17] e intercambio de iones [18]. Las zeolitas son especies minerales compuestas por aluminosilicatos cristalinos que pueden ser naturales o sintéticos, con estructura tridimensional de armazón y cavidades de aberturas circulares de diámetro único de aproximadamente 2 a 10 Å [19]. Estas, son empleadas en aplicaciones de catálisis de reacciones orgánicas, principalmente como soportes para metales, conformando catalizadores [20], los cuales son selectivos en cuanto a forma, debido al diámetro de la molécula a causa de que la reacción se lleva a cabo dentro de los poros de las zeolitas [21], de manera que hay un control en la obtención del producto. Conjuntamente presentan un área superficial expuesta, característica esencial en catalizadores heterogéneos [22], por lo cual son usadas en diferentes reacciones, dentro de las que se destaca el refinamiento de petróleo [23] y la producción de gas de síntesis, mezcla de hidrógeno (H_2) y monóxido de carbono (CO) [24], este último como un eje central en esta investigación.

Por otro lado, las hidrotalcitas de aluminio-magnesio (Al-Mg), (LDHs, por sus siglas en inglés), pueden ser utilizadas ampliamente en catálisis de reacciones orgánicas [25] o reacciones que involucren el reformado de hidrocarburos [26], como lo es el reformado de metano, con el propósito de producir gas de síntesis o combustibles, pueden usarse secas como hidróxidos de aluminio y magnesio [27], calcinadas como óxidos mixtos de aluminio y magnesio [28], o reestructuradas por rehidratación [29]. Estos materiales son considerados como minerales sintéticos o arcillas aniónicas, debido a que, presentan hojas de diferentes hidróxidos de metales cargadas positivamente, donde se localizan los cationes y algunas moléculas de agua cuando la hidrotalcita está hidratada [30]. Por lo cual, cuando se secan o se calcinan presentan grandes espacios interlaminares que pueden ser ocupados por otros metales [31], convirtiendo a estos materiales en un buen ejemplo de catalizadores con una gran área superficial expuesta.

En ese sentido, el gas de síntesis es un combustible renovable que se puede sintetizar por medio del reformado con vapor o en seco de metano a partir de biogás, mezcla de CH_4 y CO_2 , siendo este el método más utilizado en la actualidad para la obtención de hidrógeno cuando su materia prima es el gas natural [32]. Sin embargo, a escala industrial el proceso es aún ineficiente y necesita de un catalizador estable, que mayoritariamente depende de la naturaleza de la fase activa y el método de preparación de este [33].

Por todo lo anterior, esta investigación tuvo como propósito la síntesis de diversos catalizadores bimetálicos y trimetálicos, soportados tanto en zeolita Na-X como en hidrotalcita, para ser usados en el reformado de metano, realizando su caracterización y posterior comparación entre los distintos catalizadores obtenidos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis de zeolitas Na-X

En la síntesis de zeolitas Na-X se utilizaron los residuos de la quema del carbón, cenizas volantes, de la Termoeléctrica de Tasajero ubicada en San Cayetano, Norte de Santander, Colombia.

Para esta síntesis se siguió la metodología modificada descrita por Chang y Shih de 2000 [34]. Las CV al presentar inquemados, fracción másica de carbón sin quemar, se calcinaron con ayuda de una mufla a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h y una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. El resultado, cenizas volantes pretratadas (CVP) fueron enfriadas a temperatura ambiente. Posteriormente, se preparó una mezcla en relación másica 1:1,2 de CVP: hidróxido de sodio (NaOH), esta se dispuso en un crisol de porcelana y fue llevada a una mufla a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h y una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, nuevamente el resultado obtenido se dejó enfriar a temperatura ambiente. En un vaso de precipitado de 100 mL, se adicionó la mezcla anteriormente mencionada junto con 5 mL de agua/gramo de material fundido y se llevó a agitación por 18 h a 130 rpm. La muestra se pasó a un reactor hidrotérmico en condiciones de $130\text{ }^\circ\text{C}$, por 10 h y una rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Finalmente, el material obtenido se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se lavó con agua destilada hasta que el agua destilada residual obtuviera un pH de 9, y se secó en una estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$, hasta lograr un peso constante por 18 h.

La Tabla 1, representa los porcentajes en masa de cada una de las fases activas de los catalizadores sintetizados con los métodos de impregnación y síntesis simultánea.

2.1.1. Impregnación de materiales zeolíticos

Las zeolitas Na-X fueron impregnadas con Ni-Co y Fe-Co según la Tabla 1 mediante impregnación del material a humedad incipiente [36], es decir, los metales correspondientes a la mínima cantidad de agua necesaria para conseguir mojar completamente toda la masa de zeolita Na-X a impregnar. Dicha disolución se añadió sobre la zeolita Na-X con agitación constante y posteriormente, se secó en una estufa a 80 °C y se dejó enfriar para su posterior caracterización. Debe aclararse que los porcentajes presentados en la Tabla 1, corresponden a la fase activa, mientras el restante se refiere a la zeolita en base seca.

Tabla 1. Composición másica de las fases activas de los catalizadores soportados sobre zeolitas Na-X.

| # | Metal 1 | Metal 2 | %m/m metal 1 | %m/m metal 2 |
|---|---------|---------|--------------|--------------|
| 1 | Ni | Co | 10 | 2 |
| 2 | Fe | Co | 10 | 2 |
| 3 | Ni | Co | 10 | 2 |
| 4 | Fe | Co | 10 | 2 |

2.1.2. Síntesis simultánea de materiales zeolíticos

El procedimiento de síntesis de zeolitas Na-X fue llevado a cabo como se describe en el numeral 2.1, con la modificación descrita por Domínguez en 2012 [35] que sintetiza el catalizador a partir de la fase activa y la zeolita Na-X, de manera simultánea. Por lo cual, se describe que el paso posterior a la síntesis de zeolitas Na-X, la impregnación de materiales zeolíticos, se ha de evitar introduciendo las fases activas de Ni-Co y Fe-Co para este caso, junto con el material fundido y el agua añadida al reactor hidrotérmico (Tabla 1).

2.2. Síntesis de hidrotalcitas

Inicialmente, se prepararon hidrotalcitas Al-Mg por el método de coprecipitación [37]. Estas se prepararon a partir de una solución, que contenía cationes en concentración 1M de Al^{+3} y Mg^{+2} disociados en el medio, en una relación molar 1:3, como fuente de aluminio y magnesio se utilizaron sulfato de aluminio ($Al_2(SO_4)_3$) y sulfato de magnesio ($MgSO_4$), reactivos de uso agrícola. Adicionalmente, se preparó una solución 2M que contenía hidróxido de potasio (KOH) y carbonato de sodio (Na_2CO_3) en relación másica 2:1, con el fin de controlar el pH del medio y obtener una coprecipitación de los metales en forma de hidróxidos. Estas soluciones fueron agregadas a un matraz Erlenmeyer de 250 mL, que contenía previamente 50 mL de agua destilada a 70 °C y 120

rpm, con la ayuda de una bomba peristáltica (Figura 1) a un caudal de 1,8 mL/min. Durante todo el proceso se controló el pH en un rango de 9-10, tomando muestras cada 5 min.

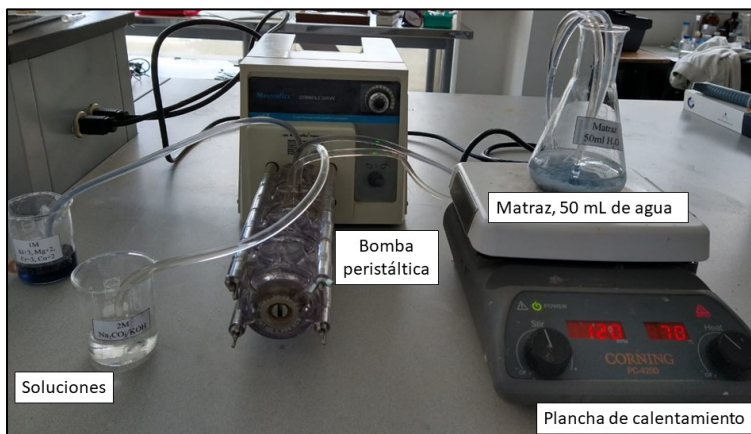


Figura 1. Sistema experimental usado para la síntesis de hidrotalcitas por coprecipitación a 70 °C y 120 rpm.

Con el objetivo de promover el crecimiento del material obtenido, se envejeció durante 18 h a una temperatura de 70 °C con una agitación de 120 rpm. Posteriormente, se lavó con agua destilada y se filtró, hasta que el agua destilada residual tuviera un pH de entre 6 a 7, con el fin de eliminar los iones sulfato (SO_4^{2-}) y la solución precipitante. A seguir, el material se sometió a un secado a peso constante en una estufa a 80 °C por 18 h, se dejó enfriar, se maceró y se almacenó en un desecador con el fin de evitar efectos higroscópicos para su posterior caracterización.

Se debe tener en cuenta que, para la preparación de los catalizadores soportados en hidrotalcitas se agregó a la solución de Al-Mg 1M los metales de cada fase activa según los porcentajes máxicos descritos en la Tabla 2. Debe aclararse que los porcentajes presentados en la Tabla 2, corresponden a la fase activa, mientras el restante se refiere a la hidrotalcita en base seca.

Tabla 2. Composición másica de las fases activas de los catalizadores soportados sobre hidrotalcitas.

| # | Metal 1 | Metal 2 | Metal 3 | %m/m metal 1 | %m/m metal 2 | %m/m metal 3 |
|---|---------|---------|---------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | Ni | Co | - | 10 | 2 | - |
| 2 | Fe | Co | - | 10 | 2 | - |
| 3 | Cr | Co | - | 10 | 2 | - |
| 4 | Cu | Fe | Co | 10 | 2 | 2 |

2.3. Caracterización fisicoquímica

2.3.1. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (SEM/EDS)

La caracterización morfológica y de tamaño del material se realizó por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM, según sus siglas en inglés), esto en un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM 6490-LV. Se debe tener en cuenta que, las muestras fueron recubiertas por *sputtering* con oro hasta un espesor de 10 nm, aproximadamente. El análisis químico semicuantitativo se llevó a cabo mediante espectroscopia por dispersión de energía (EDS, según sus siglas en inglés) marca Oxford acoplado al mismo equipo.

2.3.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se empleó un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, Agilent Cary 630 FTIR, equipado con un diseño monolítico de reflectancia total atenuada (ATR, según sus siglas en inglés) la muestra fue macerada y dispuesta en el accesorio de muestreo Diamond ATR, esto con el fin de observar la absorción de los materiales obtenidos en la región del infrarrojo del espectro electromagnético, donde con ayuda de la zona de la huella digital (400 a 600 cm^{-1}) [38] se pueda identificar la muestra proveniente de origen inorgánico.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Caracterización de zeolitas Na-X e hidrotalcitas

3.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante microscopia electrónica de barrido se pudo determinar la morfología y tamaño de los cristales de zeolitas Na-X como soporte, así como sus fases activas de Ni-Co y Fe-Co, en cada caso de estudio, bajo las condiciones de síntesis descritas en la metodología. A partir del análisis de imagen (ImageJ, versión 1.53e) (Figura 2a-2e), se obtuvo el diámetro promedio de partícula de las zeolitas así: 414,81 nm (sin fase activa), 426,76nm (Ni-Co) y 464,50 nm (Fe-Co) ambos con impregnación a humedad incipiente, 215,06 mn (Ni-Co) y 49,79 nm (Fe-Co) con síntesis simultánea.

Las zeolitas impregnadas por el método de humedad incipiente (Figuras 2b-c) presentaron una formación cristalina cúbica y piramidal con bordes definidos y en forma de flor. Esto es corroborado por Vargas y colaboradores [40], demostrando que la temperatura y tiempo de reacción son adecuados para esta síntesis, debido a que la morfología encontrada es típica de zeolitas Na-X [41].

Por el contrario, en las zeolitas sintetizadas por el método de síntesis simultánea, se puede apreciar una morfología regular de cristales aglomerados (Figuras 2d-e). Esto es comparable con lo encontrado por García & Arriagada en 2005, donde sintetizaron zeolitas Na-X obteniendo morfologías y tamaño de partícula similares [42].

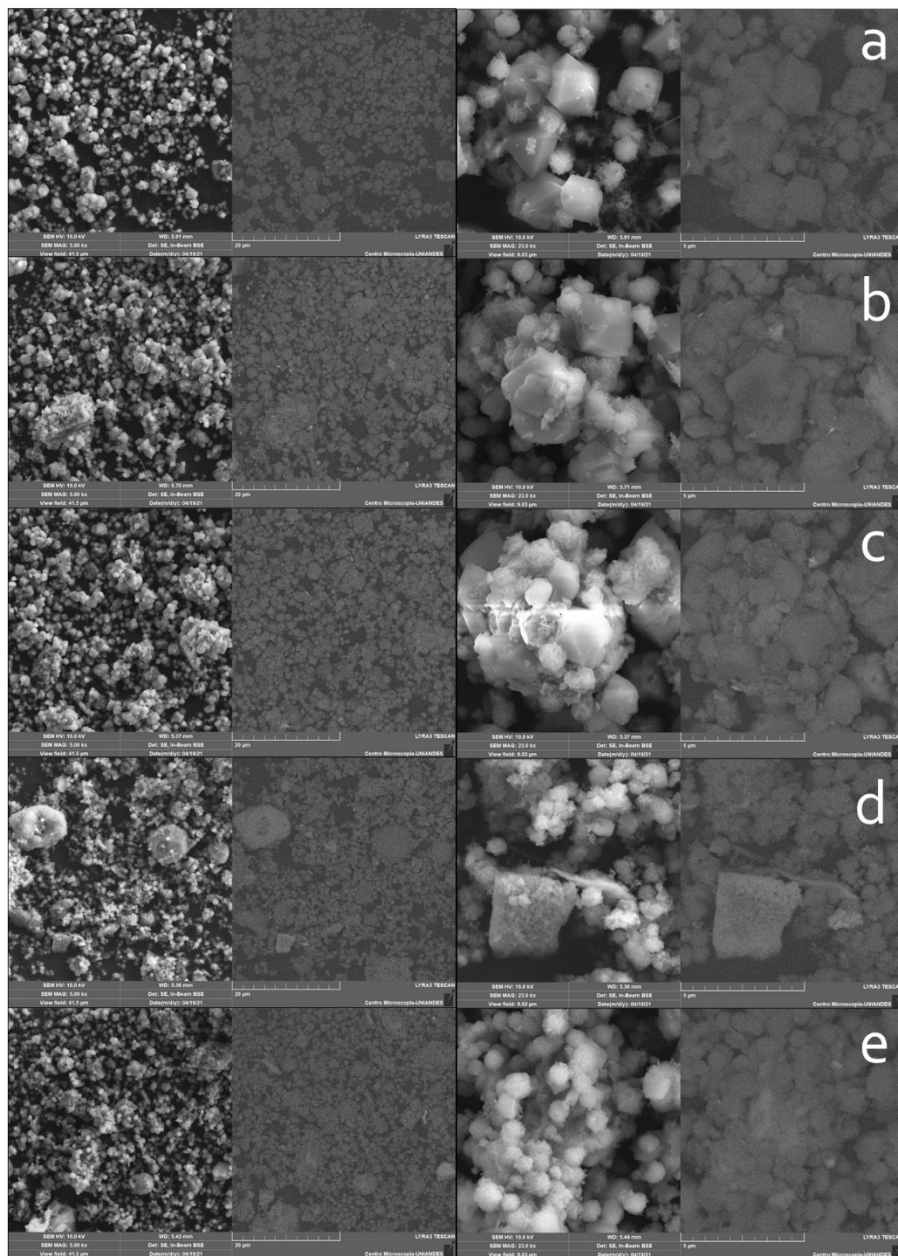


Figura 2. Imágenes de SEM de zeolitas Na-X sin fase activa (a), con Ni-Co (b,d) y Fe-Co (c,e) como fases activas; fueron obtenidas mediante impregnación a humedad incipiente (b,c) y método de síntesis simultánea (d,e). Los recuadros de la izquierda 5 kx y derecha 23 kx.

Lo anterior se observa a partir de la distribución del tamaño de partícula donde las Figuras 3d-e presentaron un mayor sesgo hacia las medidas de 0 a 100 nm (sesgo hacia la derecha), respecto a las Figuras 3a-c, que también presentaron un sesgo hacia la derecha, pero menos pronunciado, clasificando a estos últimos materiales como micro catalizadores. Los primeros presentaron una geometría más regular y similar entre cada uno de los cristales presentes. Por lo tanto, ambos métodos de síntesis de los catalizadores resultaron en la obtención de cristales en forma de prismas, irregulares y cúmulos de micro y nanopartículas.

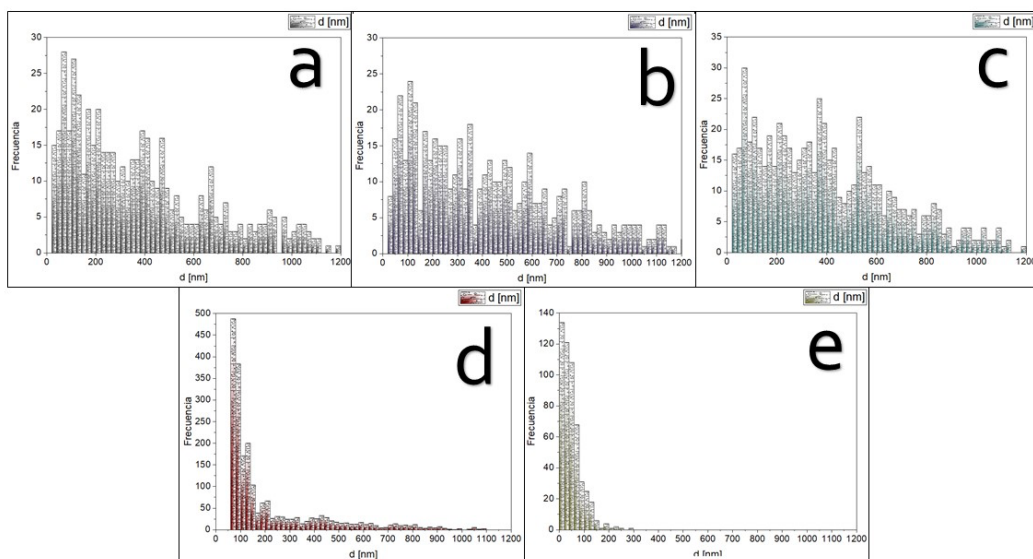


Figura 3. Histogramas referidos al diámetro de partícula de las muestras de zeolitas Na-X sin fase activa (a), con Ni-Co (b,d) y Fe-Co (c,e) como fases activas; fueron obtenidas mediante impregnación a humedad incipiente (b,c) y método de síntesis simultánea (d,e).

En las micrografías de las Figuras 4a-e se pueden observar morfologías mayoritariamente homogéneas, las variaciones en la morfología corresponden principalmente, a los diferentes metales de la fase activa del catalizador y la relación molar. Según Daza en 2014 la relación molar de los metales puede conllevar a formar fases dentro de los mismos materiales que no correspondan a estructuras típicas de hidrotalcitas [43]. De igual forma se observan distintos tipos de morfologías en forma de láminas (Figuras 4b y 4e) y flores (Figuras 4a, 4c y 4d).

Debido a las variaciones de pH, se presentaron algunos cristales de tamaños diferentes entre las mismas muestras, entre más grande el cristal, menor control de pH hubo con tendencias a pH menor a 9 en algún intervalo de tiempo de todo el proceso de la síntesis del material a caudal constante. Lo cual fue reportado por Mujica, Linares & Velásquez en 2017, conduciendo a que existe una distribución poco uniforme de las cargas en los cristales que presentaron mayores aglomeraciones [44].

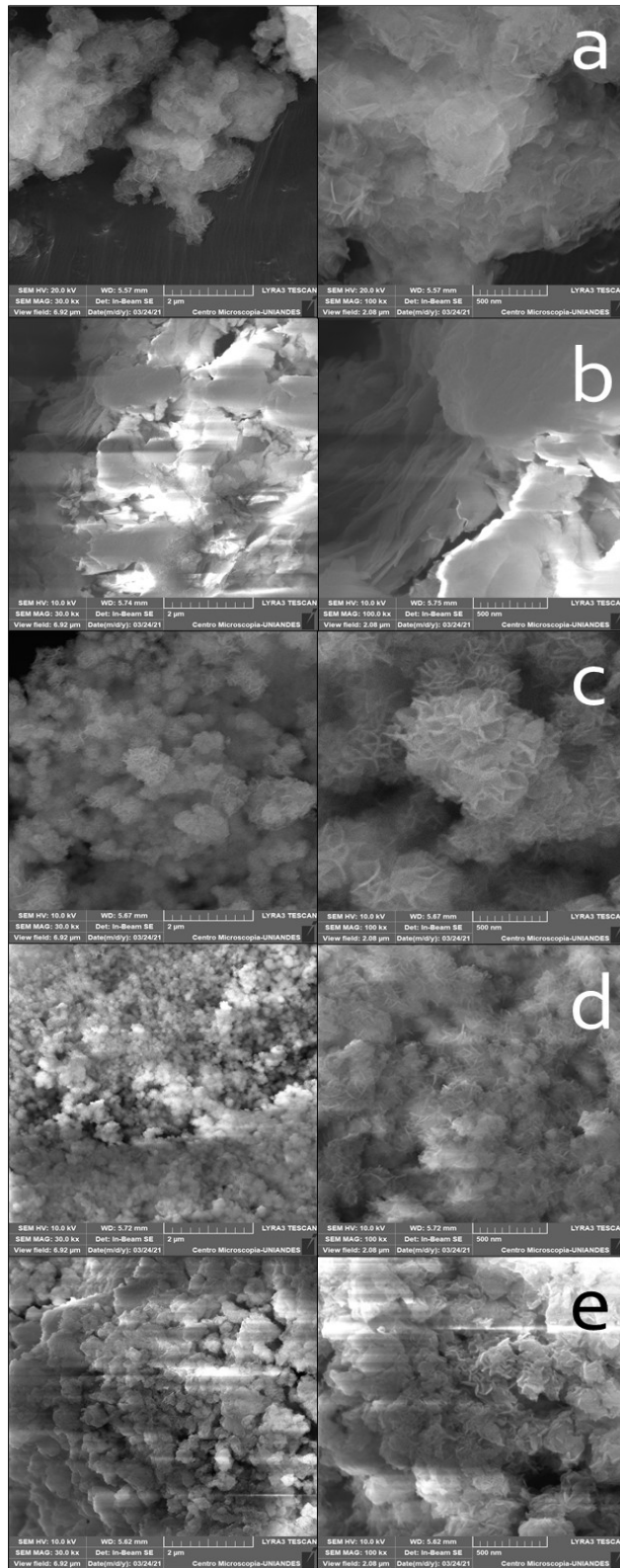


Figura 4. Imágenes de SEM de hidrotalcitas sin fase activa (a), Ni-Co (b), Fe-Co (c), Cr-Co (d), Cu-Fe-Co (e); todas las fases activas se obtuvieron por el método de coprecipitación. Los recuadros de la izquierda 30 kx y derecha 100 kx.

3.1.2 Dispersión de energía de rayos X (EDS)

En la Tabla 1 se puede identificar la nomenclatura utilizada para la Tabla 2, de modo que se puedan reconocer los porcentajes atómicos de cada elemento y las relaciones de Si/Al y Mg/Al, según corresponda, en los materiales sintetizados por los diferentes métodos expuestos con anterioridad, a partir de la detección por EDS, una técnica semicuantitativa, que se evaluó en un punto en específico.

En la sección de zeolitas Na-X, se pudieron identificar otros elementos traza componentes de las CV, tales como: magnesio (Mg), azufre (S), potasio (K), calcio (Ca) y titanio (Ti). Por otro lado, la relación Si/Al en cada caso presenta variación debida, principalmente, a los distintos elementos presentes en las CV que ocasionan reemplazos del Si y el Al en su estructura por el Ti y Ca, o por las condiciones de trabajo en las temperaturas y tiempos de cada etapa [45].

En la sección de hidrotalcitas, únicamente se identificaron elementos propios conocidos provenientes de los reactivos usados para la síntesis. No se encuentran trazas de otros elementos debido a que, son reactivos con un porcentaje igual al 0,05 % de hierro, usados en el sector agrícola para la preparación de fertilizantes. Por lo anterior en la Tabla 4, se dice que, en la gran mayoría de casos las cantidades en gramos utilizadas de los reactivos son apropiadas, debido a que, se esperaba que las fases activas de los catalizadores se encontrarán según lo descrito por la Tabla 2. Tal premisa se cumplió en dos de los cuatro casos. Para el catalizador de Ni-Co, no hubo detección del cobalto y para el catalizador de Cr-Co, no hubo detección del cromo con esta técnica semicuantitativa. Además, la relación de Mg/Al presenta variaciones en cada caso, relacionadas con el caudal de agregación de las mezclas para sintetizar dicha estructura y a los cambios de pH no controlados [46].

Tabla 3. Nomenclatura Tabla 2.

| Soporte | Denominación | Método de síntesis |
|---------------------|--------------------|-----------------------------------|
| Zeolitas Na-X | M1 Sin fase activa | - |
| | M2 Ni-Co | Impregnación a humedad incipiente |
| | M3 Fe-Co | Impregnación a humedad incipiente |
| | M4 Ni-Co | Síntesis simultánea |
| | M5 Fe-Co | Síntesis simultánea |
| Hidrotalcitas Al-Mg | M6 Sin fase activa | - |
| | M7 Ni-Co | Coprecipitación |
| | M8 Fe-Co | Coprecipitación |
| | M9 Cr-Co | Coprecipitación |
| | M10 Cu-Fe-Co | Coprecipitación |

Tabla 4. Porcentaje atómico de los elementos en los materiales sintetizados.

| Material | Zeolita Na-X | | | | | Hidrotalcita | | | | |
|----------|--------------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| Elemento | M1 | M2 | M3 | M4 | M5 | M6 | M7 | M8 | M9 | M10 |
| C | 11.69 | 6.39 | 17.99 | 18.00 | 21.98 | 46.87 | 11.62 | 35.18 | 11.52 | 14.95 |
| O | 54.48 | 60.20 | 55.00 | 51.97 | 51.44 | 37.77 | 51.58 | 45.07 | 61.05 | 58.83 |
| Na | 5.15 | 3.70 | 2.77 | 2.45 | 6.37 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Mg | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.41 | 0.40 | 10.15 | 18.02 | 8.40 | 16.75 | 13.09 |
| Al | 10.96 | 9.92 | 7.26 | 3.08 | 6.44 | 4.59 | 4.14 | 4.31 | 8.19 | 6.27 |
| Si | 16.24 | 13.70 | 10.16 | 12.58 | 9.93 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| S | 0.00 | 0.27 | 1.78 | 0.00 | 0.16 | 0.62 | 1.12 | 0.43 | 1.84 | 1.01 |
| K | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Ca | 0.17 | 0.00 | 0.12 | 1.06 | 0.19 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Ti | 0.20 | 0.00 | 0.00 | 0.47 | 0.23 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Fe | 1.12 | 0.65 | 4.93 | 2.16 | 1.56 | 0.00 | 0.00 | 5.81 | 0.00 | 1.54 |
| Cr | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Co | 0.00 | 0.58 | 0.00 | 1.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.81 | 0.65 | 1.06 |
| Cu | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 3.24 |
| Ni | 0.00 | 4.59 | 0.00 | 6.80 | 1.16 | 0.00 | 4.30 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Si/Al | 1.5 | 1.4 | 1.4 | 4.1 | 1.5 | - | | | | |
| Mg/Al | - | | | | | 2.2 | 4.4 | 1.9 | 2.0 | 2.1 |

3.1.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El espectro electromagnético IR, representado en la Figura 5, pertenece a los distintos catalizadores soportados en zeolita Na-X, presentándose 7 picos principales [47]: las vibraciones del enlace O-H del agua, agua no disociada y flexión de los enlaces H-O-H, en la longitud de onda de 3420 y 1637 cm^{-1} , respectivamente; los acoplamientos y vibraciones externas de los enlaces Si-O-T (T = Si, Al) entre 1360 a 1475 cm^{-1} ; a 968 y 665 cm^{-1} , se observa una banda característica de las zeolitas Na-X y la vibración interna de los enlaces Si-O, respectivamente. Finalmente, en 560 y 431 cm^{-1} , se determina la presencia de dobles anillos en forma de tetraedos característicos de los materiales zeolíticos y la flexión interna de SiO_4 y AlO_4 , es decir, de los enlaces T-O.

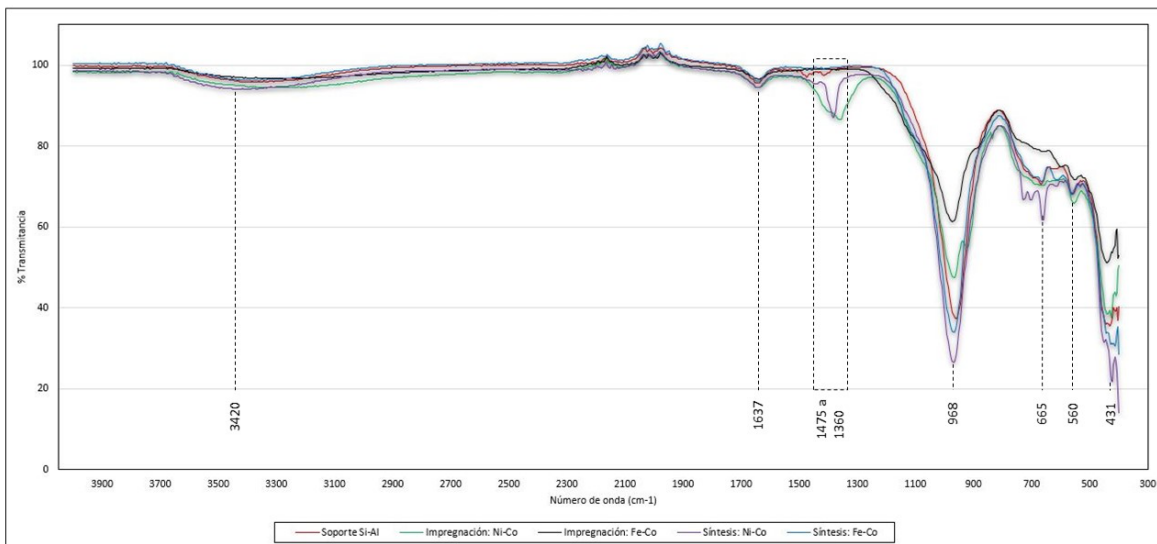


Figura 5. Espectro infrarrojo, catalizadores soportados en zeolitas Na-X.

Por otro lado, el IR ilustrado en la Figura 6, representa las bandas de absorción en el infrarrojo de los diferentes catalizadores soportados en hidrotalcitas, de tal manera que según Barbosa y

colaboradores en 2016 [48]: las longitudes de onda de 3402 y 1635 cm^{-1} representan respectivamente, el agua interlaminar, el grupo hidróxido (-OH) y la deformación del ángulo del enlace H-O-H, esto debido a que este material presenta una morfología en hoja o lámina, por lo cual el agua se queda atrapa entre las láminas; en 1481, 1420 y 1359, se evidencia los picos de flexión del anión carbonato ($-\text{CO}_3^{-2}$); en 1100 cm^{-1} se observa el ion sulfato ($-\text{SO}_4^{-2}$). Finalmente, en la longitud de onda 749 y entre las bandas de 651 a 585 cm^{-1} se evidencian respectivamente, el enlace Al-OH, el enlace Mg-OH y los enlaces M-OH (M = metal) de los demás metales presentes en cada muestra.

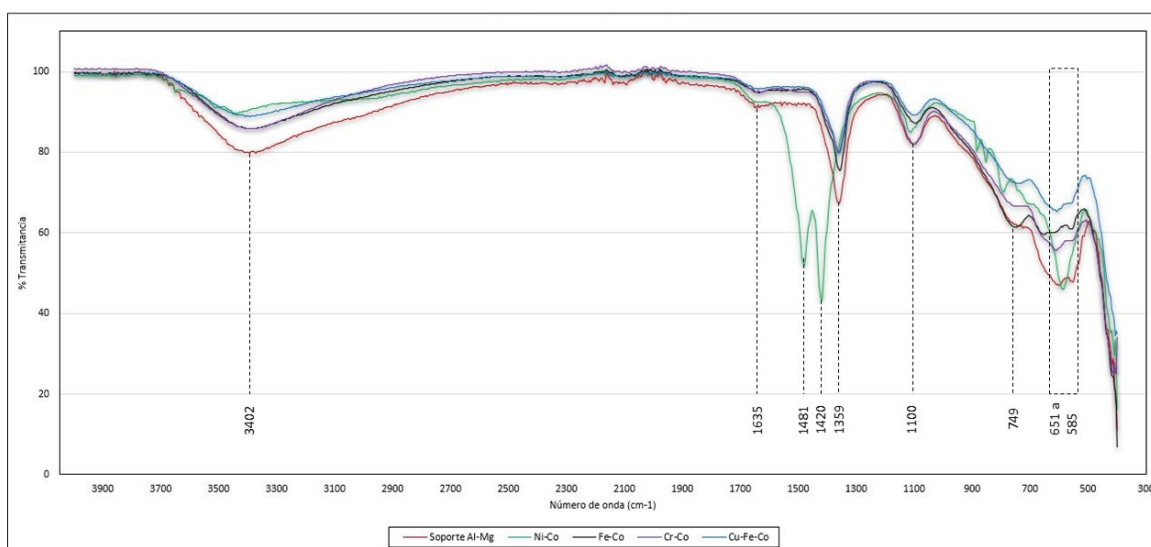


Figura 6. Espectro infrarrojo, catalizadores soportados en hidrotalcitas.

4. CONCLUSIONES

La síntesis simultánea e hidrotérmica de catalizadores soportados en zeolita Na-X presentaron características más aptas en comparación de aquellos que fueron sintetizados por el método de impregnación húmeda, esta afirmación se soporta en la caracterización fisicoquímica relacionada con el tamaño de partícula, la morfología y la composición, donde su caracterización física evidencia que este material se acerca más a la escala nano, permitiendo que el área superficial total del mismo sea mayor. Además, sus patrones morfológicos se observaron más simétricos, es decir, se presentaron cristales similares en forma, por otro lado, su composición demuestra que la fase activa del metal se encuentra repartida en forma más homogénea en todo el soporte.

La síntesis de catalizadores soportados en hidrotalcita por el método de coprecipitación permite dar a conocer que los parámetros dados durante la metodología son aptos para dicho proceso, a razón de que por medio de la caracterización física se evidenció la obtención de materiales con morfologías en forma de láminas y hojas, de tamaño cercano al nanométrico en términos de su espesor. Por otro lado, la caracterización química por medio de EDS confirmó la presencia de las fases activas empleadas sin trazas de impurezas.

Los FTIR de cada uno de los catalizadores sintetizados, permitieron dar a conocer que, estos deben someterse a una calcinación para la eliminación de agua interlaminar y se logre la oxidación de los

grupos hidroxilo, debido que, el reformado de metano necesita que tanto la fase activa como el soporte del catalizador se presente en forma de óxidos de cada uno de los materiales, esto debido a que la reacción se lleva a cabo a altas temperaturas y presiones.

5. RECOMENDACIONES

En la síntesis de zeolitas Na-X tanto el tiempo de agitación, anterior a la etapa de uso del reactor hidrotérmico como el tiempo de envejecimiento en la síntesis de las hidrotalcitas, son variables que merecen ser estudiada a profundidad, verificando si afectan el tamaño del cristal y su morfología.

Según la caracterización fisicoquímica realizada, los soportes de los catalizadores sintetizados corresponden a zeolitas Na-X e hidrotalcitas; sin embargo, realizar SEM, EDS y FTIR, no son técnicas suficientes para conocer por completo su estructura, por tal razón es recomendable como mínimo realizar una caracterización por XRD, para confirmar su estructura.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Laboratorio de Nanotecnología de la Universidad Jorge Tadeo Lozano, como a la Universidad ECCI por proveer algunos de los reactivos empleados en la metodología de esta investigación.

7. REFERENCIAS

- [1] Camps, S. P. (2020). La Gran Transición. La sociedad mexicana en la era del agotamiento del petróleo. *Economía y Sociedad*, 25(57), 1-27.
- [2] Segura Hernández, E., & Plou Gómez, J. (2012). Producción de hidrógeno a partir de biogás en reactor de lecho fluidizado de dos zonas (TZFBR).
- [3] Londoño Valero, M. C. (2016). Los actores no estatales: su desarrollo e intervención en el Derecho ambiental internacional (Bachelor's thesis, Universidad EAFIT).
- [4] Dimitrov, R. S. (2016). The Paris agreement on climate change: Behind closed doors. *Global Environmental Politics*, 16(3), 1-11.
- [5] Pachauri, R. K., Meyer, L. A., & Stocker, T. (2014). IPCC 2014: Cambio climático 2014: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de Trabajo I, II y III al Quinto Informe de evaluación del panel intergubernamental sobre el cambio climático. IPCC, Ginebra, CHE.
- [6] Gallego, J., Sierra, G., Daza, C., Molina, R., Batiot-Dupeyrat, C., Barrault, J., & Mondragon, F. (2010). Reformado de metano en seco utilizando perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_3$ y $\text{LaNi}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (A: Ce ó Pr y B: Co ó Mg) como precursores del catalizador. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (52), 9-18.

- [7] Méndez, J., & Bezama, A. ESTIMACIÓN DE LAS EMISIONES DE GEI ASOCIADAS AL CICLO DE VIDA DE LA GENERACIÓN TERMOELÉCTRICA DEL SISTEMA INTERCONECTADO CENTRAL. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales. Investigación, desarrollo y práctica*, 4(1), 94-102.
- [8] Fuentes Lobo, P. A. (2013). Estudio de competitividad entre el gas natural, el carbón y la energía eléctrica en las principales ciudades de Colombia (Bachelor's thesis, Uniandes).
- [9] Carreño-Flórez, E. F., Peña-Rodríguez, G., & Ferrer Pacheco, M. Y. (2019). Zeolitas Sódicas y Potásicas a partir de Cenizas Volantes Provenientes de la Combustión del Carbón de la Termoeléctrica Termotasajero SAS. *Ciencia en Desarrollo*, 10(2), 219-233.
- [10] Valencia, L. E. S. (2001). Caracterización física química y mineralógica de las cenizas volantes. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, (10), 47-62.
- [11] Bautista-Ruiz, W. A., Díaz-Lagos, M., & Martínez-Ovalle, S. A. (2017). Caracterización de las cenizas volantes de una planta termoeléctrica para su posible uso como aditivo en la fabricación de cemento. *Revista de Investigación, Desarrollo e Innovación*, 8(1), 135-146.
- [12] Bas, O. I., Fuentes, R. A., Terrades, A. M., & Ruiz, J. C. (2010). LA INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES DEL CEMENTO PORTLAND EN LA DIFUSIÓN DE AGENTES AGRESIVOS EN HORMIGONES CON CENIZAS VOLANTES. *Revista Internacional de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil*, 10(1).
- [13] Huaquisto Cáceres, S., & Belizario Quispe, G. (2018). Utilización de la ceniza volante en la dosificación del concreto como sustituto del cemento. *Revista de Investigaciones Altoandinas*, 20(2), 225-234.
- [14] Ruiz-Román, J. M. (2000). Aprovechamiento de las cenizas volantes, clase F, de centrales térmicas para la fabricación de materiales cerámicos. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio*, 39(3), 229-232.
- [15] Martínez Huertas, D. F., & Cicuamía Ayala, C. (2016). Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de cenizas volantes de carbón.
- [16] Mierczynski, P., Dawid, B., Chalupka, K., Maniukiewicz, W., Witoska, I., Vasilev, K., & Szyrkowska, M. I. (2019). Comparative Studies of Fischer-Tropsch Synthesis on Iron Catalysts Supported on Al₂O₃-Cr₂O₃ (2: 1), Multi-Walled Carbon Nanotubes or BEA Zeolite Systems. *Catalysts*, 9(7), 605.
- [17] Méndez-Ares, R., Martínez-García, A., González-Hurtado, M., Reguera-Núñez, L., Autié-Castro, G., & Farías-Piñeira, T. (2021). Membranas poliméricas cargadas con zeolita para su futuro empleo en la adsorción de gases contaminantes. *Revista Cubana de Química*, 69-90.
- [18] Leyva Ramos, R., Berber Mendoza, M. S., Mendoza Barrón, J., & Aragón Piña, A. (2004). Intercambio iónico de Pb (II) en solución acuosa sobre clinoptilolita modificada por intercambio catiónico. *Revista de la Sociedad Química de México*, 48(2), 130-136.
- [19] Anicua Sánchez, R., Gutiérrez Castorena, M., Sánchez García, P., Ortiz Solorio, C., Volke Halle, V. H., & Rubiños Panta, J. E. (2009). Tamaño de partícula y relación micromorfológica en propiedades físicas de perlita y zeolita. *Agricultura técnica en México*, 35(2), 147-156.

- [20] Corma, A. (2011). Catálisis con zeolitas: desde el laboratorio a su aplicación industrial. *Arbor*, 187(Extra_1), 83-102.
- [21] Corma, A., Navarro, M. T., & Pérez Pariente, J. (1997). Material de estructura tipo zeolita de poros ultragrandes con una red constituida por óxidos de silicio y titanio: su síntesis y utilización para la oxidación selectiva de productos orgánicos.
- [22] Ortega, G. C. C., Mercado, E. R. A., & Arrieta, B. M. C. (2014). Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos. *Prospectiva*, 12(2), 90-104.
- [23] Spinsanti, C. (2015). Extrudados basados en zeolita.
- [24] Kumar, R., Kumar, K., Choudary, N. V., & Pant, K. K. (2019). Effect of support materials on the performance of Ni-based catalysts in tri-reforming of methane. *Fuel processing technology*, 186, 40-52.
- [25] Nope, E. R., Sathicq, G., Martínez, J. J., & Romanelli, G. P. (2019). Hidrotalcita como catalizador en la síntesis multicomponente de tetrahidropirimidinas. *Jornadas en Ciencias Aplicadas" Dr. Jorge Ronco"*, 2.
- [26] Lee, H. J., Lim, Y. S., Park, N. C., & Kim, Y. C. (2009). Catalytic autothermal reforming of propane over the noble metal-doped hydrotalcite-type catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 146(2), 295-301.
- [27] Morlanes Sanchez, N. (2008). Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta con vapor de agua (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).
- [28] Daza, C. E., Mondragón, F., Moreno, S., & Molina, R. (2011). Reformado de metano con CO₂ sobre óxidos mixtos Ni-Mg-Al-Ce derivados de hidrotalcitas: Efecto de la relación Mg/Ni. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (57), 66-74.
- [29] Pérez, W. A., Echeverri, D. A., & Rios, L. A. (2015). Síntesis y Caracterización de Catalizadores tipo Hidrotalcita Dopados con Fe³⁺ para la Producción de Monoglicéridos y Diglicéridos de Aceite de Soya. *Información tecnológica*, 26(2), 79-88.
- [30] Vazquez Rodriguez, J. T. (2018). Hidrotalcitas Al/Mg como catalizadores en la síntesis de compuestos dicarbonilos (Master's thesis, Universidad Autónoma Metropolitana (México). Unidad Azcapotzalco. Coordinación de Servicios de Información.).
- [31] Fuentes, S. A., Ramírez, E. R., Reyes, R. F., Ortega, N. L. G., & Morales, F. J. T. (2020). Formación de radicales OH para la degradación catalítica de rojo Congo disuelto en aguas residuales. *JÓVENES EN LA CIENCIA*, 8, 1-9.
- [32] Moral, A. (2017). Desarrollo de catalizadores de cobalto y rodio para la producción de gas de síntesis por oxidación parcial de metano (Doctoral dissertation, Universidad Pública de Navarra).
- [33] Camino Manjarrés, M. (2020). Estabilidad de nanopartículas de Rh y Ni soportadas sobre CaO-SiO₂ en la reacción de reformado seco de metano: aplicación en reactor de membrana para obtener hidrógeno ultrapuro.

- [34] Chang, H.; Shih, W. (2000) *Ind. Eng. Chem. Res.* "Synthesis of Zeolites A and X from Fly Ashes and Their Ion-Exchange Behavior with Cobalt Ions". 39. 4185-4191.
- [35] Dominguez, S. D. (2012). Síntesis de nanopartículas metálicas y de zeolitas para catálisis y separación de gases (Doctoral dissertation, Universitat d'Alacant-Universidad de Alicante).
- [36] Ramírez Camacho, J. C. (2019). Conversión de n-Butano en hidrocarburos aromáticos con catalizadores de zeolita ZSM-5. *Ene*, 9, 42.
- [37] Mujica, V. C., Linares, C. F., & Velásquez, I. (2015). El efecto de los tratamientos: Radiación microondas y co-precipitación sobre las propiedades cristalinas en hidrotalcitas de Co-Al y Ni-Al. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 35(2), 344-356.
- [38] Gómez, R., & Murillo, R. (2006). Espectroscopía infrarroja. Universidad Nacional Autónoma de Mexico.
- [39] Rasband, W. S. (1997). ImageJ.
- [40] Vargas, S. L. M., Romero, R. R., Rangel, R. N., & Mendieta, V. S. Preparación de catalizadores heterogéneos de sodio soportados en zeolita NaX para la obtención de biodiesel.
- [41] MARTINEZ VARGAS, S. L., ROMERO ROMERO, R. U. B. I., NATIVIDAD RANGEL, R. E. Y. N. A., & Sánchez Mendieta, V. Preparación de catalizadores heterogéneos de sodio soportados en zeolita NaX para la obtención de biodiesel.
- [42] García, R., & Arriagada, R. Remoción de Cromo y Materia Orgánica Disuelta en Efluentes Industriales por Adsorción e Intercambio Iónico en Zeolita y Carbón Activado.
- [43] Daza Torrenegra, R. C. (2014). Combustión catalítica de metano sobre óxidos mixtos tipo hidrotalcitas de níquel/hierro obtenidos vía coprecipitación (Doctoral dissertation, Universidad de Cartagena).
- [44] Mujica, V. C., Linares, C. F., & Velásquez, I. (2015). El efecto de los tratamientos: Radiación microondas y co-precipitación sobre las propiedades cristalinas en hidrotalcitas de Co-Al y Ni-Al. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 35(2), 344-356.
- [45] López Lima, R. (2019). Adsorción de iones níquel (II) en zeolitas naturales del yacimiento de Tasajeras (Doctoral dissertation, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Facultad de Ingeniería Química y Farmacia. Departamento de Licenciatura Química).
- [46] Toledo, T. V., Bellato, C. R., Pessoa, K. D., & Fontes, M. P. F. (2013). Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Química Nova*, 36(3), 419-425.
- [47] Losada, L. M., Bonilla, N. C., Buitrago, R. C., Bonilla, J. H. O., & Salamanca, M. (2015). Estudio preliminar de la capacidad de remoción de iones inorgánicos de una zeolita sintética tipo faujasita. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 11(2), 114-123.
- [48] Barbosa, G. V., Goncalves, S. V., Souza, E. F., Ramos, T. C. P. M., Amoresi, R. C., Silva, M. S., ... & Silva, R. C. Structural analysis of hydrotalcite of magnesium and aluminum modified with iron III obtained by coprecipitation.

