

Estudio del uso de polvo de baterías zinc-carbono gastadas que contienen dióxido de manganeso como catalizadores de combustión de metano

Carol Bibiana Espinosa Lobo

María Juliana Reyes Monsalve

Trabajo presentado como requisito para optar el título de Ingeniera Química

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Ph.D. en Ingeniería Química

Codirector

Jhonatan Rodríguez Pereira

Ingeniero Químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2018

Agradecimientos

Las autoras de este libro queremos agradecer a Dios por permitirnos desarrollar el proyecto con vida y salud.

A nuestras familias por el apoyo incondicional y el amor que siempre nos han brindado.

Al profesor Víctor Baldovino por su apoyo y confianza a lo largo de todos estos años trabajando y compartiendo juntos.

A los miembros del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) por sus valiosos consejos y apoyo.

A nuestro codirector Jhonatan Rodríguez por enseñarnos tantas cosas y estar disponible siempre para nosotras.

A todos los profesores de la escuela de Ingeniería química por brindarnos el conocimiento necesario para completar esta etapa tan importante de nuestras vidas.

A nuestros compañeros y amigos de estudio que fueron parte muy importante de todo esto, los queremos.

Contenido

	Pág.
Introducción	13
1. Metodología experimental	16
1.1 Preparación de catalizadores.....	16
1.2 Determinación de propiedades fisicoquímicas	17
1.3 Ensayos catalíticos	19
1.4 Análisis estadístico de resultados.....	21
2. Análisis y discusión de resultados	22
2.1 Morfología y propiedades texturales	22
2.2 Estado químico superficial.....	29
2.3 Desempeño catalítico	33
3. Discusión de resultados.....	36
4. Conclusiones	38
5. Recomendaciones	39
Referencias Bibliográficas	39
Apéndices.....	43

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Resumen cualitativo de los resultados</i>	36

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1. Micrografía SEM; a) Caolín; b) Polvo recuperado de las baterías; c) Al(OH)₃; d) Catalizador conformado Mn-Ai-400.....</i>	23
<i>Figura 2. Isotermas de adsorción- desorción de N₂ a) Caolín; b) Polvo recuperado de las baterías; c) Al(OH)₃ d) mezcla de compuestos solidos: Caolín, Al(OH)₃, Polvo recuperado de las baterías.</i>	24
<i>Figura 3. Isotermas adsorción- desorción de N₂, a) Polvo recuperado de baterías, b) Mn-Ai-400; b) Mn-Ai-500</i>	25
<i>Figura 4. Efectos principales para el Área superficial. a) Temperatura b) Gases</i>	25
<i>Figura 5. Gráficas de interacción para el área superficial: a) Gráfica de interacción GasxTemperatura; b) Gráfica de interacción TemperaturaxGas.</i>	26
<i>Figura 6. Distribuciones de tamaño de poro. a) Mn-Ai-300; b) Mn-Ai-400 y c) Mn-Ai-500.</i>	27
<i>Figura 7. Efectos principales para diámetro de poro, a) Temperatura; b) Gas</i>	28
<i>Figura 8. Gráficas de interacción para el diámetro de poro: a) Gráfica de interacción GasxTemperatura; b) Gráfica de interacción TemperaturaxGas.</i>	29
<i>Figura 9. Espectro General XPS. a) Polvo recuperado de las baterías, b) Mn-Ai-400.....</i>	30
<i>Figura 10. Comportamiento de los elementos presentes en los catalizadores por temperaturas y gases, a) Aire; b) Argón; c) Nitrógeno.....</i>	31
<i>Figura 11. Efectos principales para el porcentaje atómico de Mn. a) Temperatura b) Gases.....</i>	32

Figura 12. Gráficas de interacción para el porcentaje atómico de Mn: a) Gráfica de interacción GasxTemperatura; b) Gráfica de interacción TemperaturaxGas. 33

Figura 13. Conversiones obtenidas para cada catalizador..... 34

Figura 14. Efectos principales para la conversión de metano: a) Temperatura b) Gases 34

Figura 15. Conversión/área superficial vs %Mn. 35

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Procedimiento para la recuperación del MnO ₂ contenido en las baterías zinc-carbono.....	43
Apéndice B. Condiciones empleadas para la calcinación.....	45
Apéndice C. Empaquetamiento del reactor	46
Apéndice D. Limitaciones difusionales.....	47
Apéndice E. Blancos de reacción.....	49
Apéndice F. Curvas de calibración cromatógrafo.....	54
Apéndice G. Cromatograma de reacción a 120 min.....	56
Apéndice H. Propiedades texturales de cada catalizador.....	57
Apéndice I. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	58
Apéndice J. Análisis Estadístico.....	60
Apéndice K. Distribuciones de tamaño de poro.....	71
Apéndice L. Cuantificación Elemental.....	73
Apéndice M. Espectros XPS en alta resolución del Mn de los catalizadores.....	74
Apéndice N. Conversión de metano vs tiempo de reacción	75
Apéndice O. Correlación de las propiedades fisicoquímicas con la conversión de metano.....	77

Resumen

TÍTULO: ESTUDIO DEL USO DE POLVO DE BATERÍAS ZINC-CARBONO GASTADAS QUE CONTIENEN DIÓXIDO DE MANGANESO COMO CATALIZADORES DE COMBUSTIÓN DE METANO*.

AUTOR: CAROL BIBIANA ESPINOSA LOBO, MARÍA JULIANA REYES MONSALVE**

PALABRAS CLAVE: Combustión catalítica, MnO₂, Metano, Baterías gastadas.

DESCRIPCIÓN:

Los problemas que conlleva la combustión convencional de metano o flameo pueden ser resueltos mediante la combustión catalítica, dentro de los catalizadores utilizados para este propósito están los metales de transición tales como el MnO₂, el cual puede ser encontrado en las baterías de uso doméstico. Por esta razón en este trabajo de investigación se recuperó el dióxido de manganeso contenido en el polvo recuperado dentro de las baterías Zinc-Carbono y se conformó un catalizador extruido estudiando el efecto de la temperatura y el gas durante un tiempo constante de calcinación. Mediante ANOVA se confirma que existe un efecto significativo de las variables de entrada debido a que se obtuvieron catalizadores con diferentes propiedades texturales y concentraciones de la fase activa en la superficie. Además, se probó el rendimiento catalítico en la combustión de metano de la cual se pudo concluir que solo se encuentra una relación directa entre la cantidad de sitios activos en el material y la conversión. Adicionalmente se comprobó que los tratamientos a los que se sometió el polvo recuperado influyeron positivamente en la actividad del catalizador. Por otro lado, se evidenció que la combustión de metano fue completa y que no se obtuvieron productos indeseados

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Víctor Gabriel Baldovino Medrano. Codirector Ing. Jhonatan Rodríguez Pereira

Abstract

TITLE: STUDY OF DUST RECOVERY OF SPENT ZINC-CARBON BATTERIES CONTAINING MANGANESE DIOXIDE FOR USE IN METHANE COMBUSTION CATALYSTS*

AUTHOR: CAROL BIBIANA ESPINOSA LOBO, MARIA JULIANA MONSALVE REYES**

KEY WORDS: Catalytic combustion, MnO₂, methane, spent batteries.

DESCRIPTION:

The problems associated with conventional combustion of methane or flutter may be resolved through the catalytic combustion. Catalysts used for this purpose are metals in transition as the MnO₂, which it is located on household batteries. For this reason, in this research work, the manganese dioxide contained in Zinc-Carbon batteries was recovered and an extruded catalyst was formed, studying the effect of temperature and gas during a time-constant of calcination. Using ANOVA it is concluded that there is an effect of the input variables because the catalysts were obtained with different textural properties and concentrations of the active phase. In addition, catalytic performance of methane combustion was tested, from which it could be concluded that only a direct relationship is found between the number of active sites in the material and the conversion. Additionally, it was found that treatments to which the recovered powder was subjected, had a positive influence on the activity of the catalyst. On the other hand, it was evidenced that the combustion was complete and that no unwanted products were obtained. that powder recovered was influenced positively the activity of the catalyst. On the other hand, it was evidenced that combustion was complete and that no unwanted products were obtained.

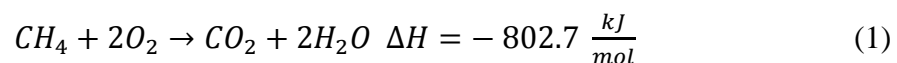
* Degree work

** Faculty of physico-chemical engineering. School of chemical engineering. Director Victor Gabriel Baldovino Medrano. Co-Director Eng. Jhonatan Rodriguez Pereira

Introducción

El gas natural que no puede procesarse para su venta o uso por razones técnicas o económicas es quemado controladamente (Eman, 2015). Según un informe de *GE Energy* (Farina, 2010), la quema de gas es un desperdicio multimillonario, una tragedia ambiental local, un problema ambiental y de energía global que puede ser resuelto (Soltanieha *et al.*, 2015). La mayor parte de este gas contiene altas fracciones de metano (CH_4); siendo este el segundo gas de efecto invernadero más abundante después del dióxido de carbono (CO_2). El metano es responsable del 14% de las emisiones de gases de efecto invernadero a nivel mundial. Es, por tanto, un importante contribuyente al cambio climático, especialmente a corto plazo (es decir, 10-15 años). (Global Methane, 2010).

La reacción de combustión de metano es altamente exotérmica (Ecuación 1):



Reducir las emisiones de metano mediante flameo aporta beneficios energéticos, económicos y ambientales (Global Methane, 2010). Pero, el metano es una molécula muy estable, por lo que este proceso requiere temperaturas que alcanzan 1600 °C para romper sus enlaces e iniciar la combustión. Bajo tales condiciones, se favorece la formación de compuestos indeseados: dioxinas y óxidos de nitrógeno, a partir de otros componentes minoritarios del gas natural (Aguilera, 2010) (Lee *et al.*, 1995). Además, la combustión convencional es normalmente incompleta: i.e. se producen cantidades importantes de CO (Schneider, 1989).

En vista de lo anterior, se ha considerado el uso de catalizadores para la combustión de gas natural y de metano en particular (University of Pennsylvania, 2012). La oxidación catalítica es uno de los procesos más efectivos para la remoción de metano ya que la oxidación total del combustible ocurre a temperaturas entre 300 y 600 °C (Kumar *et al.*, 2015) (Falco *et al.*, 2013). La reacción se ha estudiado ampliamente usando varios tipos de catalizadores basados en metales nobles soportados; principalmente, Pt y Pd, y óxidos de metales de transición: V, Ce, Mn, Cr, Cu, Co, Ni y W (Aguilera, 2010). Los primeros, aunque muy activos y selectivos, son demasiado costosos y sufren desactivación por compuestos clorados que pueden ser encontrados en la corriente de gas. De otra parte, los óxidos de metales de transición son más resistentes a la desactivación por envenenamiento con cloro, pero a menudo son menos activos (Aguilera, 2010). En particular, los catalizadores basados en óxido de manganeso; Mn_3O_4 , Mn_2O_3 y MnO_2 , presentan altos rendimientos en la combustión catalítica (Piumetti *et al.*, 2014). Entre estos óxidos, el MnO_2 puede ser encontrado en las baterías zinc-carbono de uso doméstico en porcentajes aproximados de 30-45% (Energizer, 2017).

Los avances tecnológicos han traído consigo un aumento en la demanda de baterías utilizadas a nivel mundial. Estas al ser desechadas se ponen en contacto con la tierra y la humedad liberando componentes químicos como el dióxido de manganeso, cadmio, níquel y mercurio, los cuales se han descritos como mutagénicos y carcinogénicos (Castañeda, 2013). Respecto a esto, entre 2002 y 2008 se descargaron al ambiente cerca de 14.000 toneladas de zinc, 13.000 toneladas de manganeso, 60 toneladas de cadmio, 15 toneladas de cromo, 100 toneladas de níquel, 30 toneladas de plomo, 350 kg de mercurio y 350 kg de litio, especialmente en los rellenos sanitarios y botaderos a cielo abierto, provenientes de las pilas que desechan los consumidores junto con la basura doméstica (Ministerio de Ambiente Vivienda y desarrollo territorial., 2010). En promedio, en

Colombia se consumen 210 millones de unidades anuales de baterías, de las cuales el 57% corresponden a pilas primarias de zinc- carbón. (Montoya *et al.*, 2011). Considerando esta situación, este proyecto estudió el uso de polvo recuperado de baterías gastadas; que contiene MnO_2 , como catalizador en la combustión de metano.

El conformado de polvos catalíticos es esencial para el escalado de catalizadores en miras de su implementación industrial. Los catalizadores conformados deben tener alta resistencia mecánica sin que se pierdan las características catalíticas originales de la fase activa. Además, los aditivos usados para el conformado deben proveer una buena área superficial, estabilidad térmica, e, idealmente, proveer cierta protección ante fluctuaciones en la composición del alimento de reacción (Satterfield, 1996). La conformación de un catalizador se logra añadiendo aglutinantes y una gran variedad de aditivos; rellenos, lubricantes, etc. En el caso de los catalizadores conformados por vía húmeda, como es el caso de la preparación de extruidos, estos deben someterse a procesos térmicos de secado y calcinación para mejorar su resistencia mecánica. Muchos de los aditivos inorgánicos empleados durante la extrusión permanecen en el catalizador conformado (Savastano, 2014).

Teniendo en cuenta los aspectos mencionados hasta aquí, en este trabajo de investigación se realizó la recuperación de polvos de baterías zinc-carbono que contienen MnO_2 para su uso en la reacción de combustión catalítica de metano. Además, la investigación abordó el estudio del efecto de variables ligadas al proceso de conformado de catalizadores basados en los polvos de baterías gastadas sobre sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas. En particular, se analizaron los efectos del uso de diversos gases y temperaturas empleados durante el tratamiento térmico de extruidos de los catalizadores.

1. Metodología experimental

En esta sección se describen el proceso de recuperación del polvo de las baterías, los reactivos implementados en el conformado del catalizador, asimismo su preparación y los métodos experimentales empleados para medir propiedades fisicoquímicas. Por último, se especifica la metodología y condiciones de operación de los ensayos catalíticos.

1.1 Preparación de catalizadores

1.1.1 Recuperación del polvo de baterías gastadas Se recolectaron baterías zinc- carbono de diferentes marcas tipo AA y D de los puntos posconsumo ubicados en la Universidad Industrial de Santander (UIS). Con alicates y tijeras se retiró la envoltura exterior quedando así un cilindro de zinc con un tapón de silicona el cual contenía el polvo con MnO_2 y una barra de grafito. El polvo recuperado se filtró al vacío usando papel filtro (Munktell) de diámetro de poro de 125 mm para retener los sólidos. Se realizaron cuatro lavados con agua ultrapurificada (Milli-Q) con el fin de eliminar iones (Macolino et al., 2013). El polvo lavado se secó durante 2 h a 120 °C en una mufla (Cole Parmer). Un diagrama ilustrativo de este proceso se puede ver en el Apéndice A.

1.1.2 Preparación de extruidos El polvo recuperado de las baterías se mezcló mecánicamente con caolín (Laboratorios León) y con hidróxido de aluminio (Comercial) usados como agentes aglutinantes para extrusión. La composición de la mezcla fue 70% polvo recuperado, 23% caolín

y 7% $\text{Al}(\text{OH})_3$. Esta estuvo de acuerdo con lo reportado en un trabajo anterior (Savastano, 2014). Para garantizar el mezclado homogéneo de los materiales se introdujo la mezcla de polvos en una botella y se hizo rodar la misma durante 15 min.

Una vez realizada la mezcla anterior se añadió un 10% del volumen total de ácido nítrico (Merck, 65%) como agente peptizante y se completó con agua Milli-Q hasta lograr que la mezcla tuviera una consistencia tipo pasta. Para la extrusión, se hizo fluir la pasta obtenida por una jeringa de 20 mL. Los extruidos preparados tuvieron una longitud de ca. 2 cm. Estos fueron depositados en una caja Petri y se secaron en una mufla (Cole Parmer) a 120 °C durante 24 h. Se estudiaron los efectos de la temperatura y el tipo de gas empleados en su proceso de calcinación. Para ello, se implementó un diseño experimental factorial 3^2 completo con dos réplicas. Las temperaturas empleadas fueron: 300, 400 y 500 °C. Los gases empleados fueron: argón (Cryogas, 5.0), nitrógeno (Linde,5.0) y aire seco (Linde,5.0). Para cada una de las calcinaciones se pesaron aproximadamente 6 g de extruidos que se depositaron en un reactor continuo hecho en vidrio, manteniendo constante un flujo de gas de 75 mL/min en un par de hornos, durante un tiempo de 4 h. Para identificar los catalizadores, se utilizó la siguiente nomenclatura: Mn-XY-Z, Donde XY representa las dos primeras letras del gas utilizado y Z la temperatura a la cual fue calcinado. En el Apéndice B se encuentran las condiciones utilizadas para la preparación de cada catalizador y la nomenclatura utilizada para identificarlos.

1.2 Determinación de propiedades fisicoquímicas

1.2.1 Morfología, área superficial y porosidad La morfología de los materiales se determinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) mediante el uso de un

Microscopio Quanta FEG 650. El equipo fue operado en modo bajo vacío con una presión de 180 a 220 Pa con un voltaje de aceleración de 25kV. La muestra se colocó en una cinta de carbono ubicada sobre un porta muestras de aluminio el cual se introdujo en el microscopio. Las imágenes se obtuvieron mediante detectores BSED (Back Scattered Electron Detector) tipo SSD para electrones retrodispersados y LFD (Large Field Detector) para los electrones secundarios. Las mediciones se realizaron en el laboratorio Central de Microscopía de la UIS ubicado en el Parque Tecnológico Guatimar.

El área superficial y la porosidad de los extruidos triturados y tamizados con un diámetro de partícula de 300-600 μm se determinó mediante la medición de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a $-196.15\text{ }^\circ\text{C}$. Para ello, se pesaron aproximadamente 0.29 g de catalizador y se pusieron en celdas de 9 mm de diámetro fabricadas en vidrio borosilicato (Micromeritics). Luego, se procedió a desgasificar las muestras a 200°C y 6 Pa durante 4 h (Piumetti et al, 2014). Este procedimiento se realizó en un equipo Vac Prep 061 (Micromeritics). La captura de las isothermas se hizo en un equipo 3FLEX™ (Micromeritics), en un intervalo de presión relativa (P/P_0) entre 0.0025 y 0.995. El análisis de los datos fue realizado con el software 3FLEX V.3.02. Las áreas de las muestras se calcularon por el método BET (Brunauer *et al.*, 1938), cuyo intervalo de aplicación fue ajustado de acuerdo con el criterio de consistencia de la transformada de Rouquerol (Rouquerol *et al.*, 1998). Las distribuciones de tamaño de poro se estimaron por el método N2-DFT (Density Functional Theory) para rendijas laminares, disponible en el programa de análisis de datos del instrumento.

1.2.2 Estado químico superficial La composición elemental de la superficie de los materiales se determinó mediante espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés)

en el Laboratorio Central de Ciencia de Superficies (SurfLab-UIS). Las medidas se llevaron a cabo en la plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS-ACenteno (SPECS). La plataforma está provista con un analizador PHOIBOS 1502D-DLD. Para las mediciones, se empleó una fuente de rayos X Al K α monocromada (FOCUS 500) operada a 200 W y 12 kV. La presión en la cámara de análisis fue ca. 1×10^{-7} Pa. Las muestras fueron molidas finamente y montadas sobre cinta conductora de carbono para fijarlas sobre portamuestras metálicos. La compensación de la carga superficial de las muestras fue controlada con un cañón de inundación de electrones de baja energía (Flood Gun - FG 15/40-PS FG500) operado con corriente entre 58 - 70 μ A y un voltaje entre 1-10 eV. La estabilidad de la compensación de la carga superficial se verificó registrando el pico de C1s al inicio y al final de los análisis. La energía de enlace de la especie C-(C,H) del carbono adventicio de contaminación a 284.8 eV se utilizó como referencia para ajustar la escala de energía de enlace de los espectros (Rouxhet & Genet, 2011). El análisis de datos se realizó con el programa CasaXPS (Casa Software Ltd) usando la librería SPECS Prodigy para los valores de R.S.F (Relative Sensitivity Factors) los cuales se usan para escalar las áreas de los picos medidos de modo que las variaciones en las áreas de los picos sean representativas de la cantidad de material en la superficie de la muestra (CasaXPS, 2008). Se empleó una línea base Shirley para el modelado de los espectros de alta resolución junto con una función gaussiana-lorentziana del 30% para la cuantificación de estos.

1.3 Ensayos catalíticos

Las pruebas se llevaron a cabo en un catatest conformado por dos reactores en acero inoxidable automatizados operados en paralelo. Los reactores tienen diámetro externo de 1,27 cm con espesor

de pared de 0,089 cm y poseen un plato poroso como soporte del lecho catalítico. La temperatura del lecho catalítico se midió con un termopar tipo K (Sandoval *et al.*, 2017). Para evitar gradientes de temperatura indeseados y puntos calientes en la zona de reacción se distribuyeron 12 g de arena de cuarzo malla 18-30. Para todas las reacciones se agregaron 0.1 g del catalizador extruido triturado. El llenado del reactor se detalla en el Apéndice C.

Se realizaron ensayos preliminares con 0.1 g de catalizador para poder descartar la presencia de limitaciones de transferencia de masa externa e interna y de calor. Finalmente, los resultados de estas pruebas indicaron las condiciones de reacción: temperatura 500 °C; Presión 101 kPa; Flujo CH₄ 10 sccm; Dp 600-1180 um (Ver Apéndice D).

Los blancos de reacción para los diferentes compuestos del catalizador (caolín, Al(OH)₃) y la arena de cuarzo, no afectan la actividad catalítica debido a que en sus cromatogramas no se observa CO₂ y las conversiones obtenidas pueden ser referidas al error del equipo. Así mismo para comprobar que los tratamientos a los que fue sometido el polvo recuperado de las baterías tuvieron un efecto sobre su actividad catalítica se realizó una reacción con este únicamente sometido a secado, pero con iguales condiciones de reacción. Los cromatogramas y las conversiones obtenidas se presentan en el Apéndice E.

Para los ensayos catalíticos, se secó el catalizador con N₂ (Linde, 5.0) a 150°C (1°C/min) con un flujo de 80 mL/min durante 1 h. Después, se realizó un precalentamiento hasta 250°C (1°C/min) durante 15 min y se permitió el paso de los flujos de CH₄ y O₂. Seguidamente, se llevó el reactor hasta la temperatura de reacción (1°C/min), la cual se mantuvo hasta cumplir el criterio de estabilidad, es decir cuando la diferencia entre las conversiones estuviera por debajo de 2%. Para los experimentos se mantuvo constante la velocidad espacial (WHSV) en 78.000 mL·g⁻¹·h⁻¹, manteniendo una relación molar $n_{\text{CH}_4}/n_{\text{O}_2} = 0.5$. La identificación y cuantificación de los productos

de reacciones se llevó a cabo mediante cromatografía de gases. Se utilizó un cromatógrafo SHIMADZU GC-2014 usando el método presentado por (Sandoval & Peña, 2017). Este involucra dos detectores de conductividad térmica (TCD1 y TCD2) los cuales detectan componentes contaminantes del aire como H₂, CO, N₂, SO₂, gases inorgánicos (Linde, 2018), un detector de ionización de llama (FID). y un metanizador que convierte las señales de CO y CO₂ a metano para que puedan ser detectados por el FID (Linde, 2018). Se realizó una calibración del cromatógrafo antes de empezar las reacciones catalíticas. Las curvas de calibración se presentan en el Apéndice F.

La actividad catalítica se expresó mediante la conversión de CH₄ (X_{CH₄}) usando la siguiente ecuación:

$$X_{CH_4} = \frac{\text{Área}_{\text{inicial}} - \text{Área}_{\text{final}}}{\text{Área}_{\text{inicial}}} \quad (2)$$

Donde, Área_{inicial} = área del pico de cromatografía de CH₄ inicial

Área_{final} = área del pico de cromatografía de CH₄ cada 20 min

La combustión del metano fue completa debido a que no se evidenció la presencia de CO en ninguno de los detectores del cromatógrafo, por lo tanto, no se estudió la selectividad ya que la ruta de reacción fue directa hacia el CO₂ (Ver Apéndice G), Además se comprobó la estequiometría de la reacción calculando la relación CO₂/CH₄ la cual según la Ecuación (1) debe ser igual a 1 (Apéndice F).

1.4 Análisis estadístico de resultados

Se realizaron diagramas de efectos principales para las variables de entrada del diseño (temperatura y gas de calcinación) añadiendo barras de error correspondientes a intervalos de confianza de dos

colas del 95% contruidos con la distribución t-student con 5 grados de libertad para cada variable. Además, se realizaron gráficos de interacción: Temperatura×Gas y Gas×Temperatura. En algunos casos, se empleó la prueba de Tukey para evaluar la diferencia entre dos niveles de un mismo factor (NIST/SEMATECH, 2018). Por otro lado, se hicieron análisis de varianza (ANOVA), de acuerdo a la metodología planteada en la literatura (Montgomery, 1997)(Box, Hunter, & Hunter, 2005)(Baldovino, 2017). El valor-p calculado a partir del estadístico F de Fisher es la probabilidad ligada a que una variable respuesta sea alterada significativamente, y se compara con el error tipo I ($\alpha= 0.01$). Para el análisis estadístico de resultados se comprobaron los supuestos fundamentales: supuesto de normalidad y supuesto de varianza constante

2. Análisis y discusión de resultados

2.1 Morfología y propiedades texturales

2.1.1 Morfología La Figura 1 muestra micrografías SEM para: a) caolín, b) polvo recuperado de baterías gastadas, c) Al(OH)_3 , d) catalizador Mn-Ai-400. Para el caolín, Figura 1a, la heterogeneidad tanto del tamaño como la forma de las partículas es evidente. Las partículas observadas están en correspondencia con la típica estructura laminar característica de las arcillas. (Rojas et al., 2013). La micrografía SEM del polvo recuperado de las baterías, Figura 1b, mostró partículas homogéneas en cuanto a la forma, presentando una estructura globular, mientras que se puede encontrar más de un tamaño del diámetro de partícula. En el caso del Al(OH)_3 , Figura 1c,

se ven aglomerados cuya forma definida no se puede deducir a partir de la imagen. La micrografía tomada para un extruido seleccionado (Mn-Ai-400), Figura 1d, exhibió cada una de las estructuras de los componentes usados en el proceso de conformado. Las partículas del polvo de baterías aparecieron embebidas en la arcilla, y rodeadas por las partículas de hidróxido de aluminio.

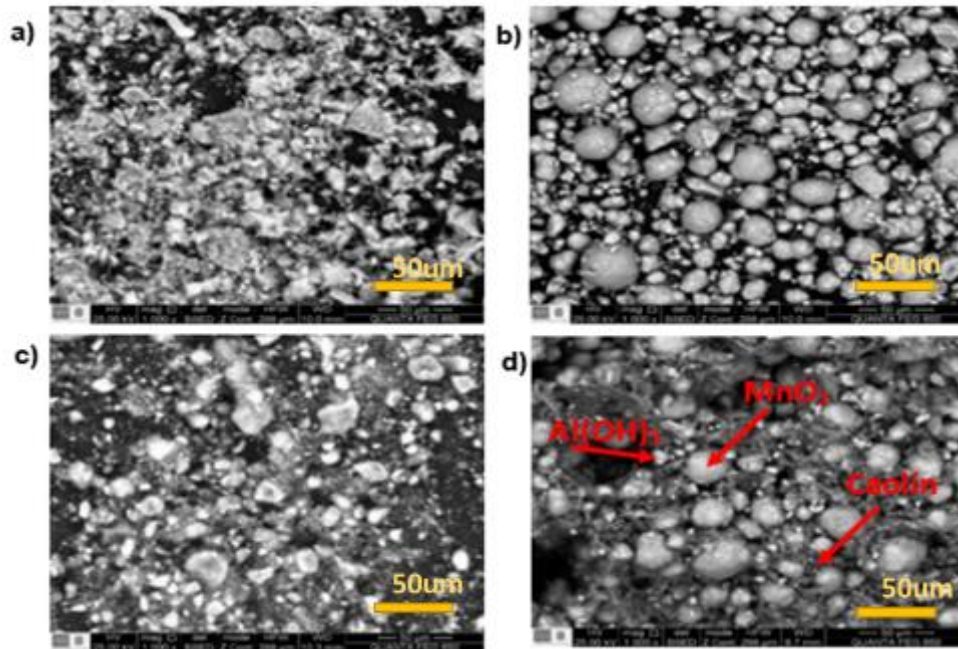


Figura 1. Micrografía SEM; a) Caolín; b) Polvo recuperado de las baterías; c) $\text{Al}(\text{OH})_3$; d) Catalizador conformado Mn-Ai-400.

2.1.2 Propiedades texturales Las propiedades texturales de cada uno de los catalizadores conformados se pueden observar en el Apéndice H.

La Figura 2 muestra las isothermas adsorción-desorción de N_2 para: a) caolín, b) polvo de baterías recuperado, c) $\text{Al}(\text{OH})_3$ y d) una mezcla mecánica de igual composición que los extruidos (70% Polvo recuperado, 23% caolín y 7% $\text{Al}(\text{OH})_3$). Todas las isothermas mostraron una forma tipo IV(a) correspondiente a materiales mesoporosos (Thommes *et al.*, 2015). Los materiales

analizados presentaron bucles estrechos de histéresis tipo H3. Los bucles de este tipo se atribuyen a materiales compuestos por agregados no rígidos de partículas similares a placas; por ejemplo, ciertas arcillas (Thommes *et al.*, 2015).

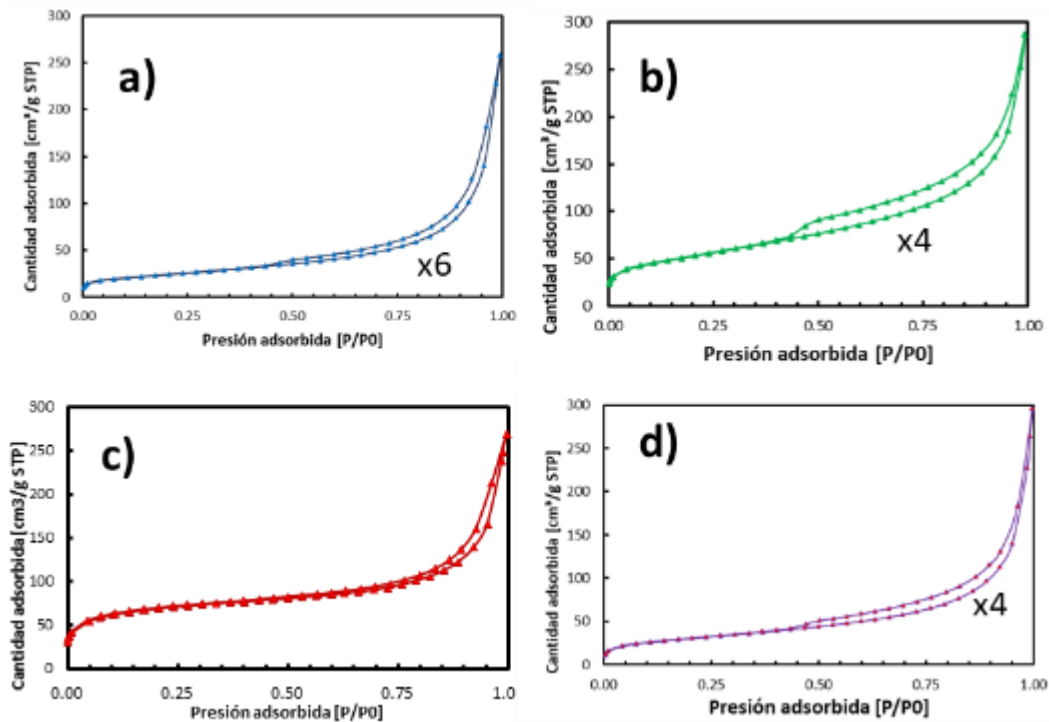


Figura 2. Isothermas de adsorción- desorción de N_2 a) Caolín; b) Polvo recuperado de las baterías; c) $Al(OH)_3$ d) mezcla de compuestos solidos: Caolín, $Al(OH)_3$, Polvo recuperado de las baterías.

Para la mezcla mecánica de los componentes de los extruidos, la isoterma registrada, (Figura 2d), conservó la forma tipo IV(a) e histéresis.

Por otro lado, las isothermas de adsorción-desorción de N_2 (Ver Figura 3) de las muestras calcinadas a 300, 400 y 500 °C con aire se compararon con las del polvo recuperado y el caolín, se observó que las muestras calcinadas a 300°C con aire son similares a la del polvo recuperado (Figura 3a), mientras que las muestras calcinadas a 400 y 500°C con aire se parecieron a la de la

arcilla (Figuras 3b y 3c). Para los materiales calcinados con argón y nitrógeno se presentó el mismo comportamiento (Ver Apéndice I).

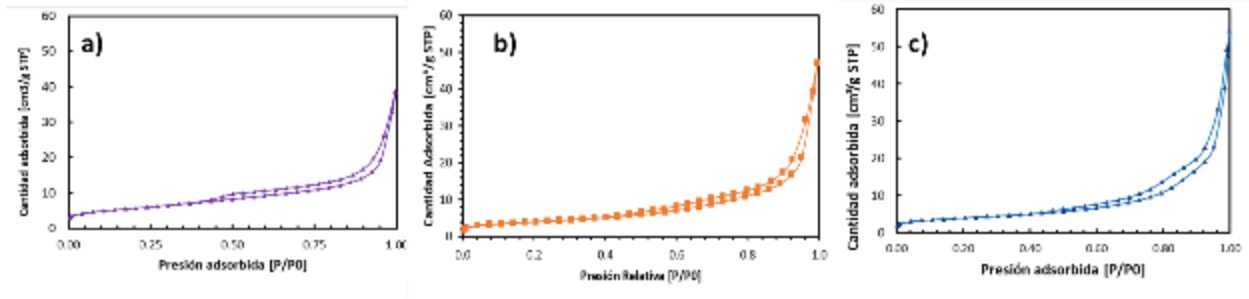


Figura 3. Isothermas adsorción- desorción de N_2 , a) Polvo recuperado de baterías, b) Mn-Ai-400; b) Mn-Ai-500

Con el fin de estudiar el efecto que produjo el tratamiento térmico en las propiedades texturales de los catalizadores se analizaron los resultados obtenidos a partir del diseño de experimentos para la etapa de calcinación.

La Figura 4a muestra los efectos de la temperatura, mientras que la Figura 4b los efectos producidos por el gas de calcinación (Figura 4b) sobre el área superficial.

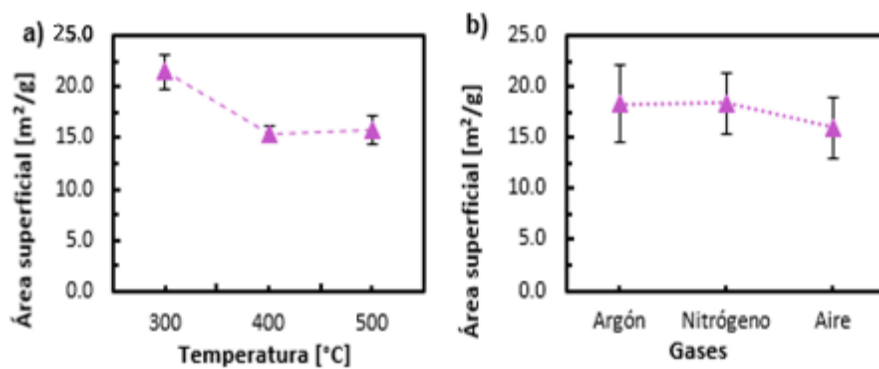


Figura 4. Efectos principales para el Área superficial. a) Temperatura b) Gases

Se presentó una disminución de 20.7 % en el área superficial entre 300 y 400°C. El aumento de temperatura de 400 – 500 °C no generó un cambio como se observa en la Figura 4a. Por otro lado, el uso de argón y nitrógeno durante la calcinación no representó una diferencia, mientras que la calcinación con aire produjo en el material una disminución del área superficial del 13.0%. Los resultados obtenidos del ANOVA confirmaron la significación estadística de efectos descritos de la temperatura (valor-p = 2.9×10^{-11}) y el gas de calcinación (valor-p = 1.1×10^{-6}) sobre el área superficial. A continuación, se presentan las gráficas de interacción Gas×Temperatura (Figura 5a) y Temperatura×Gas (Figura 5b).

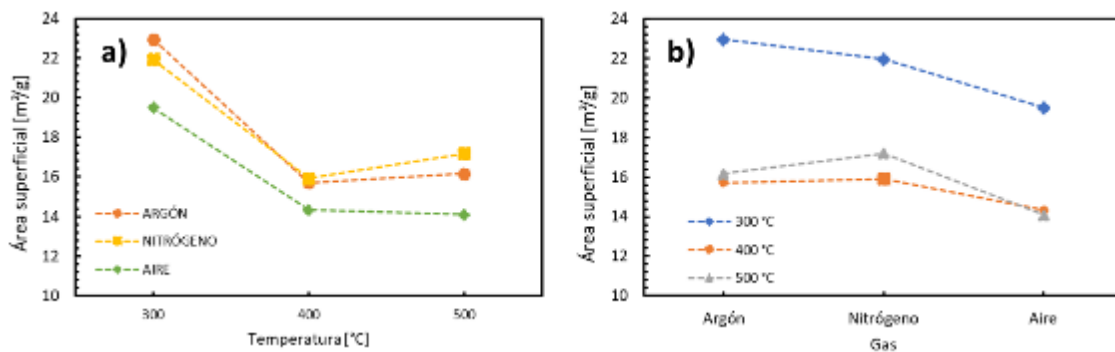


Figura 5. Gráficas de interacción para el área superficial: a) Gráfica de interacción GasxTemperatura; b) Gráfica de interacción TemperatuxGas.

Así, para Gas×Temperatura, solamente se presentaron cortes de las curvas correspondientes al argón y al nitrógeno, mientras que en la gráfica recíproca Temperatura×Gas se observa un cruce entre las curvas de 400 y 500 °C. Esto sugiere que, aunque podría existir una interacción entre las variables, hay que verificar si existe una diferencia significativa entre los niveles que se intersecan en las gráficas. Es interesante ver que, en este sentido, el ANOVA arroja un resultado positivo para la existencia de una interacción entre las dos variables, pero este tampoco fue concluyente por las razones expuestas antes. De esta manera, se decidió aplicar una prueba de Tukey para comprobar

si existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos para los valores de la temperatura y el tipo de gas que exhibieron una intersección en las gráficas de interacciones. Los resultados de esta prueba se mostraron en el Apéndice J.

Los cambios registrados en el área superficial están relacionados con la porosidad de los materiales preparados. La Figura 6 muestra las distribuciones de tamaño de poro para las muestras calcinadas con aire a 300, 400 y 500 °C, la distribución para el catalizador Mn-Ai-300 (Figura 6a) presentó una distribución unimodal con un pico de 2 – 4 nm y una zona más amplia de 4-50 nm, mientras que las muestras calcinadas a 400 y 500 °C (Figuras 6b y 6c) no evidenciaron la presencia de poros con ancho menor a 4 nm. El aumento de la temperatura causó la desaparición de poros menores a 4 nm. Así mismo, se observó un desplazamiento de la distribución hasta valores de tamaño de poros mayores, para las muestras calcinadas con argón y nitrógeno se observa un comportamiento similar. Los volúmenes de poro aumentan gradualmente desde 0.06 hasta 0.08 cm³/g. En el Apéndice K se encuentran las distribuciones de tamaño de poro para cada catalizador y para cada componente del conformado.

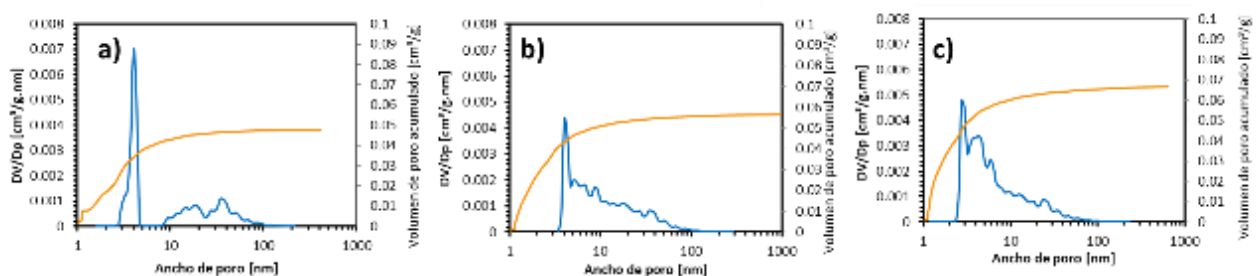


Figura 6. Distribuciones de tamaño de poro. a) Mn-Ai-300; b) Mn-Ai-400 y c) Mn-Ai-500.

La Figura 7a) refleja un aumento del 14.2 % en el diámetro de poro de 300 – 400°C, mientras que la Figura 7b) sugiere que los gases de calcinación no influyeron en el diámetro de poro de los catalizadores.

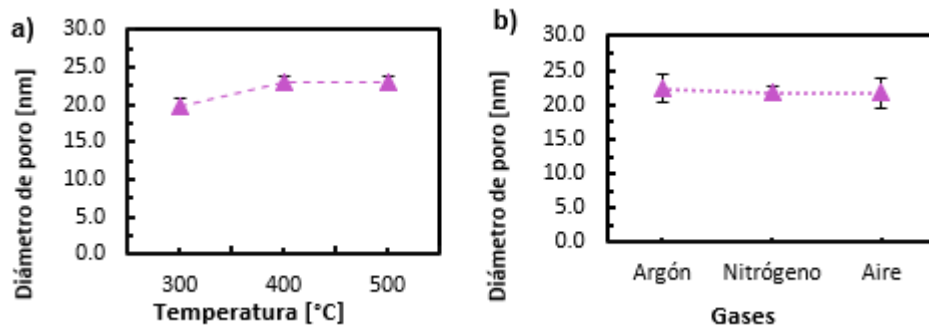


Figura 7. Efectos principales para diámetro de poro, a) Temperatura; b) Gas

El ANOVA confirmó una vez más que la temperatura tiene un efecto sobre el diámetro de poro (Valor-p = 8.5×10^{-8}), mientras que el gas de calcinación no resultó significativo (Valor-p = 1.41×10^{-1}). Además, el valor-p obtenido para la interacción entre las variables resulta ser significativo, pero esto podría explicarse si se tiene en cuenta que los niveles 400-500 °C y los tres gases presentaron gran similitud entre ellos por lo que se observó superposición de las líneas ver Figura 8.

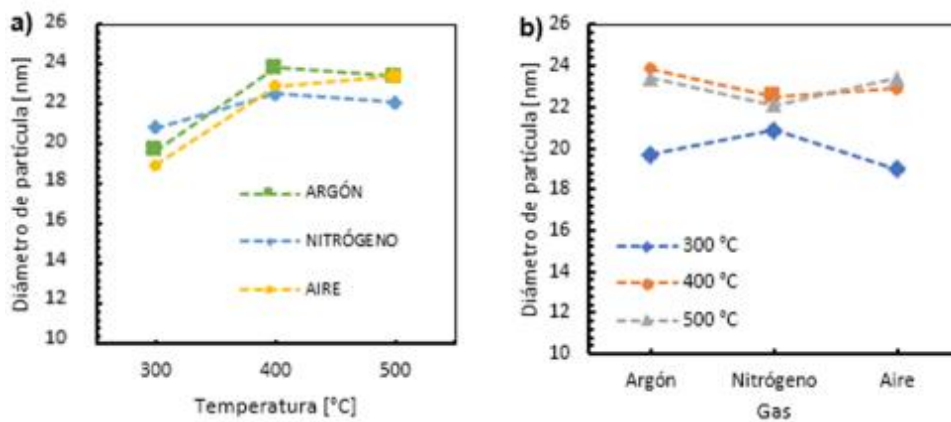


Figura 8. Gráficas de interacción para el diámetro de poro: a) Gráfica de interacción GasxTemperatura; b) Gráfica de interacción TemperaturaxGas.

Mediante la prueba de Tukey se comprobó que no existe diferencia entre ellos, por lo tanto, existe una falsa interacción. El detalle de los análisis estadísticos se presenta en el Apéndice J. En general el volumen de poro de los catalizadores varió en un intervalo de 0.06 – 0.08 cm³/g con lo cual podría considerarse que la temperatura y gas de calcinación no tienen efecto sobre esta variable.

2.2 Estado químico superficial

Es importante realizar un seguimiento del estado químico de los extruidos ya que se debe asegurar la presencia de la fase activa y se debe evitar la contaminación por ciertos elementos que pueden desactivar por envenenamiento su actividad. La composición elemental de la superficie de los extruidos preparados se determinó por XPS.

Se presenta el espectro general para el polvo recuperado de las baterías (Figura 9a) y para el catalizador Mn-Ai-400 en la Figura 9b

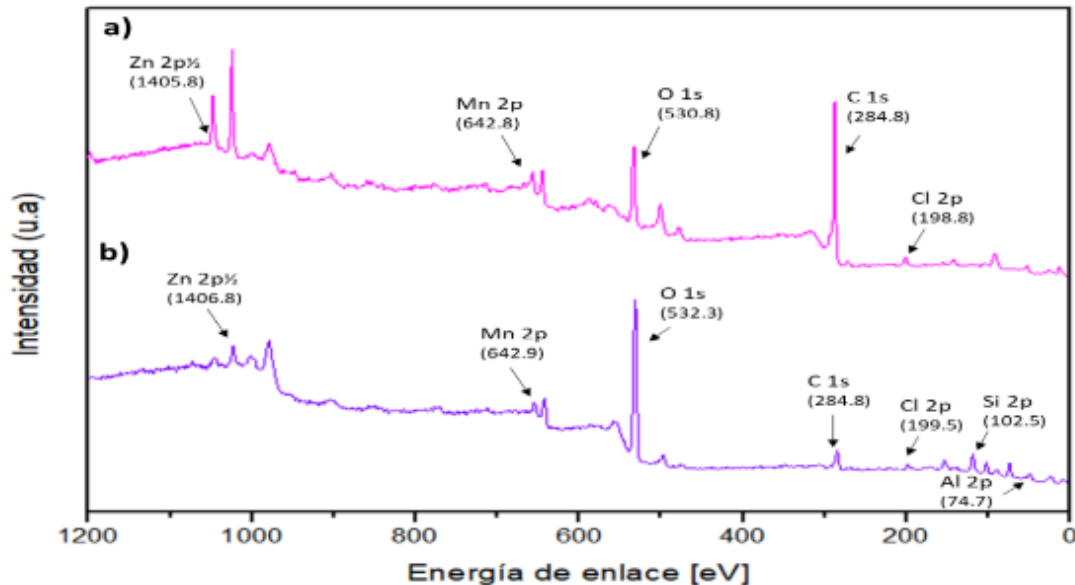


Figura 9. Espectro General XPS. a) Polvo recuperado de las baterías, b) Mn-Ai-400.

Los espectros evidenciaron la presencia de Zn 2p_{1/2}, Mn2p, O1s, C1s, Cl2p, Si2p, Al2p.

El origen de los elementos detectados se explica analizando la composición interna de las baterías y los agentes adicionados durante el proceso de conformado de los catalizadores; el cátodo de las baterías es una mezcla de dióxido de manganeso y un polvo de carbón dentro del ánodo hecho de zinc, el cloro puede atribuirse a que la mezcla de MnO₂-C se humedece con una solución de NH₄Cl y/o ZnCl₂ para asegurar el flujo de corriente (Belardi et al., 2011).

Por otra parte, la presencia de silicio y aluminio se atribuye al uso del caolín como agente estructurante. De acuerdo a la literatura, el caolín tiene una composición molar de 11.2 % de Al, 11.76 % de Si, 24.3 % H y 53.78 % O (Mineralogy, 2012). Debido a que esta arcilla compone el 25% del catalizador, sus contribuciones son significativas.

La Figura 10 presenta el resumen de la cuantificación superficial elemental de los catalizadores preparados.

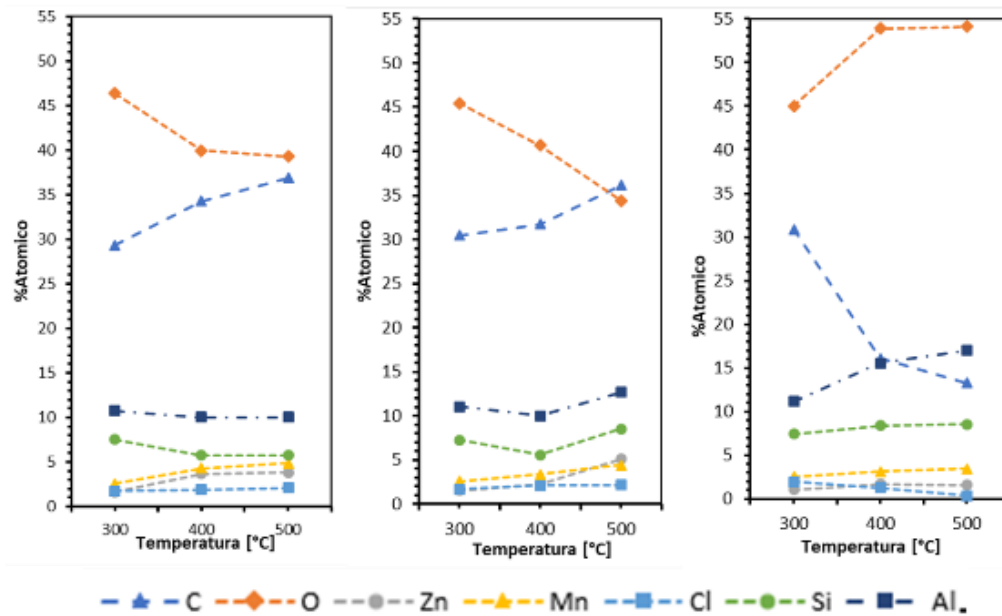


Figura 10. Comportamiento de los elementos presentes en los catalizadores por temperaturas y gases, a) Aire; b) Argón; c) Nitrógeno.

El elemento más abundante en todas las muestras fue el oxígeno. La Figura 10c) evidenció que carbono y cloro sufren una disminución mientras que el oxígeno y los demás elementos aumentaron su concentración. Esto podría ser debido a que con este gas se genera una atmosfera oxidativa la cual favorece ciertas reacciones químicas como la combustión y la formación de oxicluros (Habashi, 1993)(Xin *et al.*, 2017). Por otro lado, los materiales calcinados con argón y nitrógeno se comportaron de manera similar debido a que estos no promueven la oxidación. Por tanto, retiran parte del oxígeno y permiten la concentración de los demás elementos presentes en las muestras (Figura 10a y 10b). Teniendo en cuenta que estos últimos generan una atmosfera neutra con la cual se logra una purga del catalizador. (Melcher, 1990)(ASM, 2007). En el Apéndice L se encuentra la cuantificación elemental para todos los catalizadores.

A continuación, se discuten los efectos de la temperatura y tipo de gas sobre la concentración del manganeso, el cual representa la fase activa del catalizador (Buzatu *et al.*, 2013). Para el cálculo de los porcentajes atómicos de estos elementos se utilizaron los espectros en alta resolución

(Ver Apéndice M). Los efectos de la temperatura y el gas de calcinación parecen ser evidentes debido a que se observa un aumento en el porcentaje atómico de manganeso relacionado con un aumento en la temperatura (Figura 11a), mientras que los gases producen el efecto contrario, consiguiendo una disminución del 23% del valor más alto (3.95%) con el argón y el más bajo (3.03 %) con aire (Figura 11b).

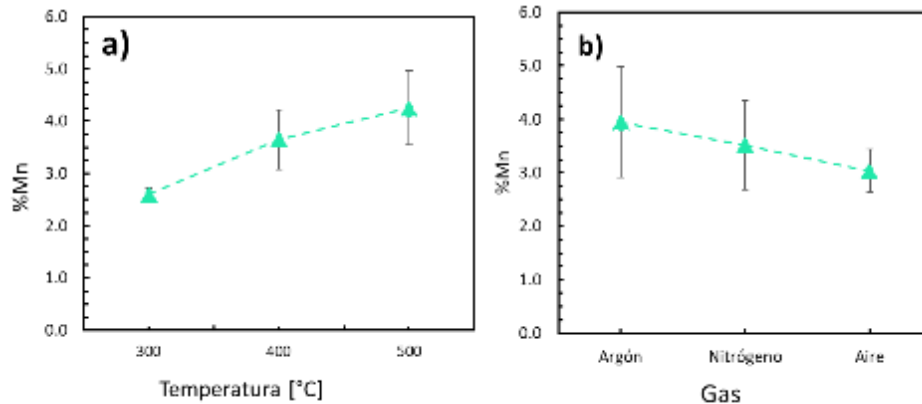


Figura 11. Efectos principales para el porcentaje atómico de Mn. a) Temperatura b) Gases

Para corroborar la significancia estadística de las tendencias descritas en los efectos principales se realizó un ANOVA del cual se deduce que la temperatura y el gas de calcinación tienen efecto significativo en el porcentaje atómico de manganeso de los extruidos conformados, ya que los valores-p de cada uno 4.38×10^{-11} y 4.61×10^{-8} . El mismo análisis permitió revelar la posible presencia de efectos ligados a la interacción de las variables estudiadas. A continuación, se presentan las gráficas de interacción Gas×Temperatura (Figura 12a) y Temperatura×Gas (Figura 12b).

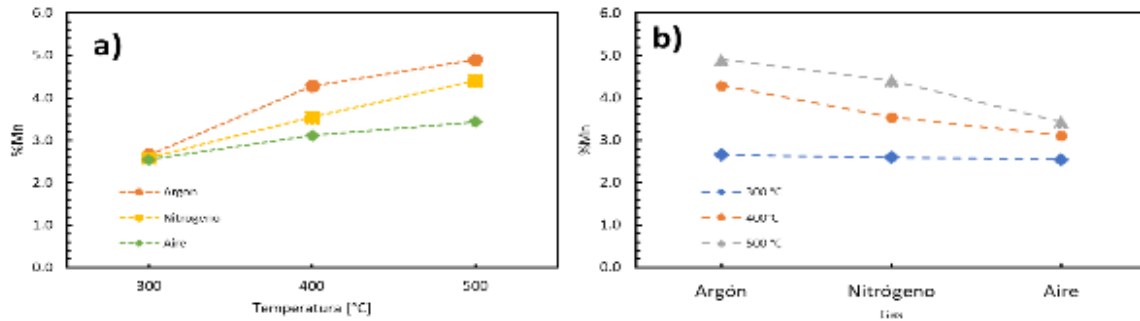


Figura 12. Gráficas de interacción para el porcentaje atómico de Mn: a) Gráfica de interacción GasxTemperatura; b) Gráfica de interacción TemperaturaxGas.

Contrario a los resultados del ANOVA, según las gráficas de interacción no existe un cruce entre las curvas, sino que comparten el punto inicial para los tres gases a 300 °C, con lo cual se concluye que no existe interacción entre las variables estudiadas (Ver Apéndice J).

2.3 Desempeño catalítico

Las conversiones obtenidas durante los ensayos catalíticos para cada catalizador y su réplica se muestran en la Figura 13. La mayor conversión de metano se alcanzó con los catalizadores Mn-Ar-500 y Mn-Ni-500, que fueron calcinados a 500°C con argón y nitrógeno. El seguimiento de la reacción y el valor de conversión para cada catalizador se presenta en el Apéndice N.

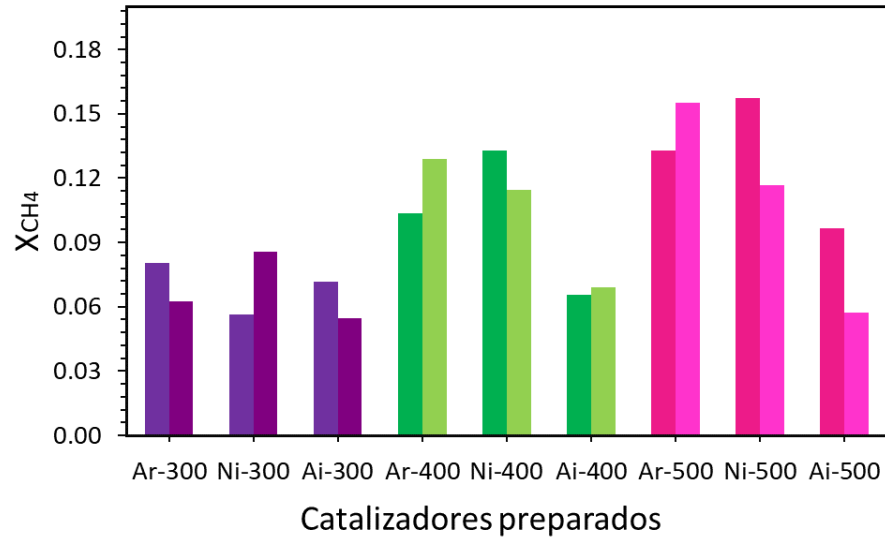


Figura 13. Conversiones obtenidas para cada catalizador.

Con el fin de estudiar la influencia de la temperatura y el gas de calcinación se presenta la Figura 14, en la cual es posible observar los efectos principales sobre la conversión de metano (X_{CH_4}).

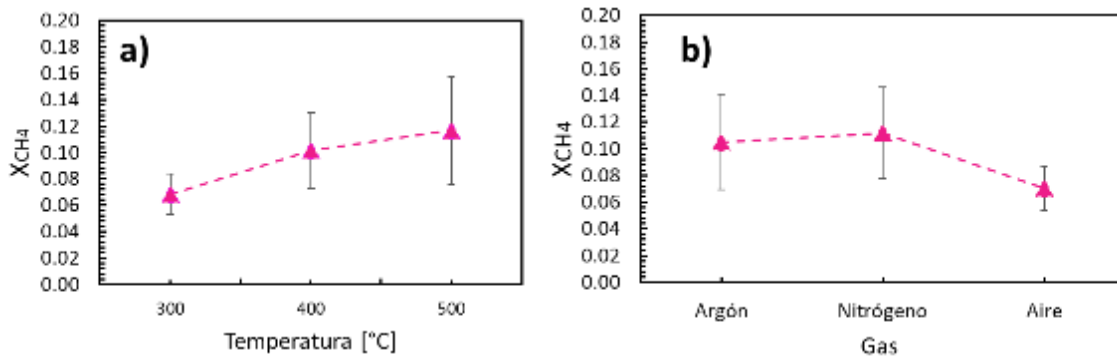


Figura 14. Efectos principales para la conversión de metano: a) Temperatura b) Gases

Se puede concluir que existe una relación directa entre la temperatura de calcinación y la conversión logrando un aumento del 41.6 % (Figura 14a). Además, se evidencia que la conversión de los materiales calcinados con aire es menor un 36.4 % respecto a los otros gases (Figura 14b).

Los resultados del ANOVA confirman lo mostrado en la Figura anterior. Para la temperatura y el gas de calcinación se obtuvieron valores-p de 4.1×10^{-3} y 8.2×10^{-3} respectivamente, demostrando que tienen efecto significativo sobre la conversión, por otro lado, las gráficas de interacción y el valor-p coinciden en que no existe interacción entre las variables. Los resultados del análisis estadístico se muestran en el Apéndice J.

2.3.1 Relación entre propiedades fisicoquímicas y conversión de metano Se encontró una relación entre la actividad intrínseca del catalizador (calculado como: conversión de metano (X_{CH_4}) / área superficial de cada catalizador \times peso de catalizador) y el porcentaje de manganeso.

En la Figura 15 se evidenció una relación directa entre la conversión obtenida sobre el área superficial de cada catalizador y el porcentaje atómico de manganeso superficial.

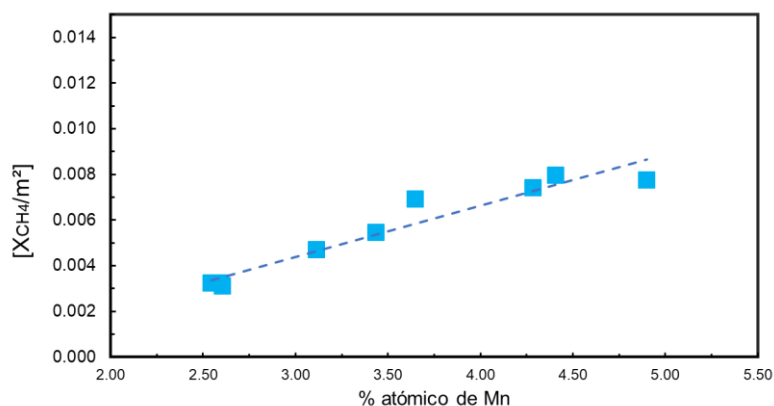


Figura 15. Conversión/área superficial vs %Mn.

Por el contrario, las gráficas de correlación entre las propiedades texturales de los catalizadores y la conversión de metano alcanzada por cada uno de estos permitieron concluir que no existe una relación, debido a que no se muestra una tendencia de los datos. Adicional a esto en aras de descartar la desactivación por envenenamiento por cloro de los catalizadores se realizó el mismo análisis para el porcentaje de cloro superficial y no se encontró una relación entre las variables lo cual permitió concluir que este no afecta en ninguna medida el desempeño catalítico (Apéndice O).

3. Discusión de resultados

En la tabla 1 se reporta el resumen de los resultados de manera cualitativa. El tipo de gas se evaluó considerando el cambio producido al calcinar con gases inertes (argón y nitrógeno) y con aire.

Tabla 1.

Resumen cualitativo de los resultados.

	Temperatura	Tipo de gas
Área superficial [m ² /g]	↓	↓
Diámetro de poro [nm]	↑	=
Volumen de poro [cm ³ /g]	=	=
% atómico de Manganeso	↑	↓
Conversión de Metano [X _{CH₄}]	↑	↓

El aumento de la temperatura de calcinación trajo consigo una disminución del área superficial, consecuencia de la sinterización del material lo cual provocó que la arcilla obstruya algunos poros del catalizador (Savastano, 2014), por esta razón las isothermas de adsorción – desorción de los catalizadores calcinados a 400 y 500°C son similares a la isoterma característica del caolín. Así mismo esta disminución en el área se relaciona inversamente con el diámetro de poro, ya que se generaron poros más grandes producto del tratamiento térmico y el posible colapso de los poros de menor tamaño (Torres *et al*, 2014) (Tang et al., 2006), lo cual se confirmó con las distribuciones de tamaño de poro en donde se observó el corrimiento de estas hacia valores de ancho de poro mayores. Por otro lado, a pesar de que gráficamente se observa un aumento en el valor de volumen de poro acumulado, estadísticamente se comprobó que esta diferencia no es significativa, por lo que se concluye que esta variable no se ve afectada ante fluctuaciones de la temperatura o gas de calcinación.

El tipo de gas de calcinación afectó únicamente el área superficial de los catalizadores, esto podría explicarse considerando que el aire al ser un agente oxidante promueve la formación de óxidos que ocupan poros del catalizador, dejando menos espacio libre para reaccionar.

Por otro lado, la calcinación logró concentrar la fase activa sobre la superficie generando así una mayor cantidad de sitios activos los cuales influyeron directamente en la actividad catalítica (Satterfield, 1996). Lo anteriormente descrito resultó acorde con los resultados obtenidos en este trabajo, puesto que un aumento de la temperatura causó el incremento del porcentaje atómico superficial del manganeso, contrario al efecto producido por el tipo de gas, donde se observó que para los catalizadores calcinados con aire ocurrió una disminución en comparación a los calcinados con argón y nitrógeno.

Analizando las correlaciones entre las propiedades texturales y la conversión de metano no se evidenció relación entre estas lo que va acorde con la ausencia de limitaciones difusionales comprobadas en las pruebas preliminares. Se había planteado la posibilidad de encontrar desactivación del catalizador por la presencia de cloro, pero esta se descartó cuando no se evidenció una relación entre la actividad intrínseca y la conversión del reactivo.

La relación directa que se observó entre la temperatura de calcinación y la conversión se explica teniendo en cuenta que esta a su vez se relaciona con la cantidad superficial de manganeso en los catalizadores, ya que como se mencionó anteriormente los gases inertes y las altas temperaturas promueven en los catalizadores la concentración de la fase activa.

4. Conclusiones

Se realizó un estudio del uso del polvo de baterías zinc-carbono gastadas que contienen dióxido de manganeso como catalizadores de combustión de metano. Mediante este trabajo se demostró que este material puede tener una aplicación práctica en esta reacción, contribuyendo a la economía y al sostenimiento ambiental.

Además, se halló que la calcinación de los materiales con gases inertes favorece la actividad catalítica gracias a un aumento en la concentración superficial de Mn. Asimismo, se evidenció que el uso de temperaturas alrededor de 500°C también promueve el aumento de la concentración de Mn en superficie que a su vez se traduce en una mejor actividad catalítica

Finalmente se comprobó que la temperatura y el gas de calcinación tuvieron efecto en el área superficial y el diámetro de poro, pero estas propiedades no están relacionadas con la actividad catalítica.

5. Recomendaciones

Se propone estudiar otros métodos de preparación en donde la fase activa del catalizador siga siendo el MnO_2 recuperado de las baterías, pero pensando a nivel industrial donde se requiere de una estructura específica como extruidos trenzados o en forma de anillo, los cuales reducen la caída de presión dentro del reactor.

Desarrollar un proceso específico para la recuperación del MnO_2 contenido en las baterías Zinc-carbono mediante la lixiviación con ácido sulfúrico y peróxido de hidrogeno con el fin de comprobar si se obtiene una mayor cantidad de manganeso superficial en los catalizadores.

Ampliar el estudio de este catalizador conformado a la combustión de otros VOCs o una mezcla de estos que presenten menor resiliencia a la combustión, por ejemplo, etano y/o propano.

Referencias Bibliográficas

Aguilera, D. A. (2010). *Catalizadores de Mn-Cu y Mn-Co sintetizados a partir de hidrotalcitas y su empleo en la oxidación de COVs.*

- ASM. (2007). HEAT TREATING PROGRESS. *Thermal Process Information Book*, 36.
- Baldovino, V. (2017). Diseño de experimentos de un factor con multiples niveles: A¹. In *Diseño de experimentos*.
- Belardi, G., Ballirano, P., Ferrini, M., Lavecchia, R., Medici, F., Piga, L., & Scoppettuolo, A. (2011). Characterization of spent zinc-carbon and alkaline batteries by SEM-EDS, TGA/DTA and XRPD analysis. *El Sevier*, 526(1-2), 169-177.
- Box, G. E. ., Hunter, J. S., & Hunter, W. G. (2005). *Statistics for experimenters*.
- Brunauer, S., Emmett, P. ., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *JACS*, 60(2), 309-319.
- Buzatu, M., Ceanu, S. S., Ghica, V. G., Iacob, G., & Buzatu, T. (2013). Simultaneous recovery of Zinc and MnO₂ from used batteries, as raw materials, by electrolysis. *Waste Management*, 33, 1764-1769.
- CasaXPS. (2008). Understanding Relative Sensitivity Factors for Doublet Transitions.
- Castañeda, G. (2013). *Metales pesados liberados por las pilas en la comunidad Tsimane' de Santa María: Evaluación del riesgo potencial para la salud humana*.
- Eman, E. A. (2015). GAS FLARING IN INDUSTRY: AN OVERVIEW. *Petroleum & Coal Journal*, 57(2015), 532-555.
- Energizer. (2017). *Product safety datasheet*.
- Falco, L., Peluso, M., Sambeth, J., & Thomas, H. (2013). Recovery of manganese oxides from spent alkaline and zinc-carbon batteries. An application as catalysts for VOCs elimination. *Waste Management*, 33(2013), 1483-1490.

- Farina, M. (2010). Flare Gas Reduction: Recent Global Trends and Policy Considerations. *GE ENERGY*, 10(2010), 1–60.
- Global Methane. (2010). *Emisiones Mundiales de Metano y Oportunidades de Atenuación*.
- Habashi, F. (1993). *Principles of extractive metallurgy*.
- Kumar, M., Rattan, G., & Prasad, R. (2015). Catalytic Abatement of Methane Emission from CNG Vehicles: An Overview. *Canadian Chemical Transactions*, 3(2015), 381–409.
- Lee, J. H., & Trimm, D. M. (1995). Catalytic combustion of methane. *El Sevier*, 42, 339–359.
- Macolino, P., Loredana, A., Michelis, I. de, Anton, M. S., Ilea, P., & Veglio, F. (2013). Manganese recovering from alkaline spent batteries by ammonium peroxodisulfate. *Acta Metallurgica Slovaca*, 19(3), 212–222.
- Melcher, C. L. (1990). Lutetium orthosilicate single crystal scintillator detector.
- Mineralogy, T. (2012). Kaolinite Mineral Data.
- Ministerio de Ambiente Vivienda y desarrollo territorial. (2010). RESOLUCIÓN 1297 DE 2010.
- Montgomery, D. C. (1997). *Design and Analysis of Experiments*.
- Montoya, J. A., Martinez, T. M., & Salazar, M. (2011). *Gestión posconsumo de residuos peligrosos: pilas, baterías y llantas*.
- Piumetti, M., Fino, D., & Russo, N. (2014). Mesoporous manganese oxides prepared by solution combustion synthesis as castalysts for the total oxidation of VOCs. *Applied Catalysis B: Enviromental*, 163, 277–287.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., & Sing, K. (1998). *Adsorption by Powders and Porous Solids*.

- Rouxhet, P. G., & Genet, M. J. (2011). XPS analysis of bio-organic systems. *Surface and Interface Analysis*, 43(12), 1453–1470.
- Sandoval, V. S., & Peña, J. A. (2017). *Diseño, construcción y puesta en marcha de un sistema automatizado de reactores a escala laboratorio, acoplado a cromatografía de gases para reacciones de oxidación y reformado.*
- Satterfield, C. (1996). *Heterogeneous catalysis in industrial practice.*
- Savastano, M. (2014). *Catalyst shaping: Effect of different aditives of γ -MnO₂ based extrudates.*
- Schneider, S. H. (1989). The Greenhouse Effect: Science and Policy. *Ciesin*, 243, 771–81.
- Soltanieha, M., Zohrabianb, A., Javad Gholipour, M., & Kalnay, E. (2015). A review of global gas flaring and venting and impact on the environment: Case study of Iran. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 49(2016), 488–509.
- Tang, X., Li, Y., Huang, X., Zhu, H., Wang, J., & Shen, W. (2006). MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62(3–4), 265–273.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (2015). *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).*
- Torres, J., Carriazo, J. G., & Sanabria, N. R. (2014). EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN LAS PROPIEDADES TEXTURALES Y ESTRUCTURALES DE Fe(III)-TiO₂. *Facultad de Ciencias Basicas*, 10(2014), 186–195.
- University of Pennsylvania. (2012). Cheaper and cleaner catalyst for burning methane. *ScienceDaily*, 27(2012).
- Xin, S., Gao, W., Wang, Y., & Jiang, G. (2017). Thermochemical emission and transformation of chlorinated paraffins in inert and oxidative atmospheres. *Chemosphere*, 185, 899–906.

Apéndices

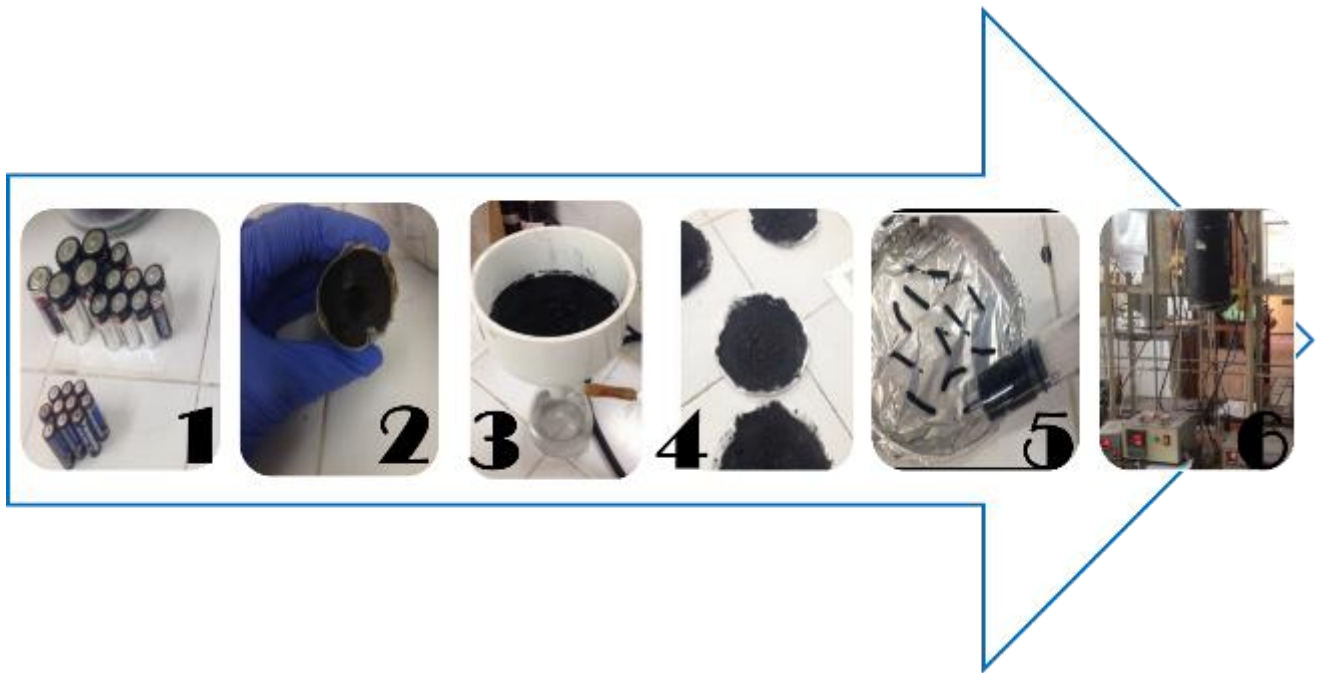
Apéndice A. Procedimiento para la recuperación del MnO_2 contenido en las baterías zinc-carbono.

Figura 1. Procedimiento para la preparación de los extruidos.

1. Recolección de las baterías zinc-carbono.
2. Recuperación del polvo que contiene el MnO_2 de las baterías.
3. Filtración al vacío con agua Milli-Q (4 lavados).
4. Secado del polvo filtrado a $120^{\circ}C$ durante 4 horas.

5. Extrusión de la mezcla a través de una jeringa de 20 mL.
6. Calcinación de los extruidos en hornos continuos.

Apéndice B. Condiciones empleadas para la calcinación.

Tabla 2.

Condiciones empleadas en la calcinación.

Nombre del catalizador	Temperatura [°C]	Gas
Mn-Ni-300-1	300	Nitrógeno
Mn-Ni-300-2	300	Nitrógeno
Mn-Ai-300-1	300	Aire
Mn-Ai-300-2	300	Aire
Mn-Ar-300-1	300	Argón
Mn-Ar-300-2	300	Argón
Mn-Ai-400-1	400	Aire
Mn-Ai-400-2	400	Aire
Mn-Ar-400-1	400	Argón
Mn-Ar-400-2	400	Argón
Mn-Ni-400-1	400	Nitrógeno
Mn-Ni-400-2	400	Nitrógeno
Mn-Ai-500-1	500	Aire
Mn-Ai-500-2	500	Aire
Mn-Ni-500-1	500	Nitrógeno
Mn-Ni-500-2	500	Nitrógeno
Mn-Ar-500-1	500	Argón
Mn-Ar-500-2	500	Argón

Apéndice C. Empaquetamiento del reactor

El reactor es de 1,27 cm (1/2 in) de diámetro exterior con espesor de pared de 0,089 cm (0,035 in) que incorpora un plato poroso como soporte del lecho con un termopar para medir la temperatura in situ en el lecho. Para evitar gradientes de temperatura indeseados y puntos calientes en la zona de reacción se distribuyeron 12 g de arena de cuarzo según se muestra en la Figura 17. Para todas las reacciones se agregaron 0,1 g del catalizador extruido triturado.

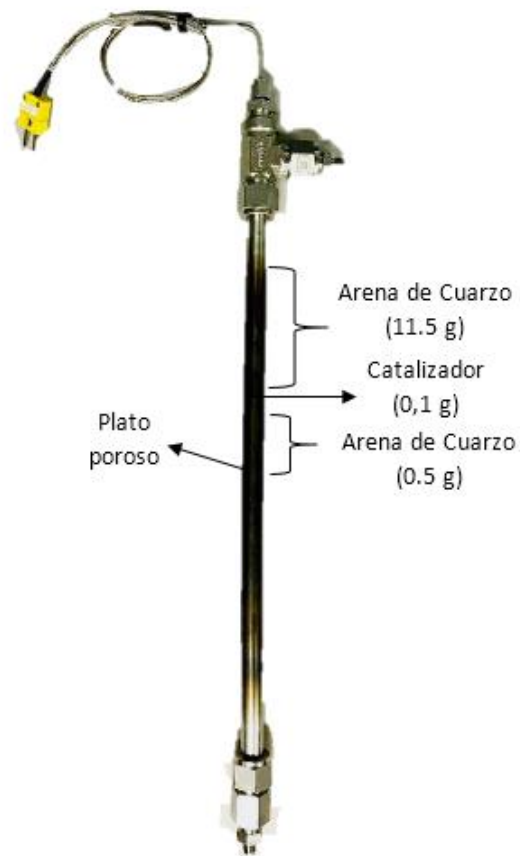


Figura 2. Llenado y empaquetado del lecho.

Apéndice D. Limitaciones difusionales.

Las limitaciones transferencia de masa externas evaluó variando el flujo de metano con valores de 2.5, 5 y 10 sccm, manteniendo un diámetro de partícula (d_p) entre 300-600 μm y una masa de catalizador permanecían constantes. Las limitaciones transferencia de masa internas se estudió cambiando el diámetro de partícula (d_p) de catalizador entre 180-300 μm , 300-600 μm y 600-1180 μm , manteniendo un flujo de 5 sccm de CH_4 , 500°C y ca. 0.1 g de catalizador. Por último, las limitaciones de transferencia de calor se midieron variando la temperatura con valores de 300,400,500 °C y manteniendo constante el flujo de CH_4 en 5 sccm y el diámetro de partícula (d_p) en 300-600 μm (Talebian & Saidina, 2016).

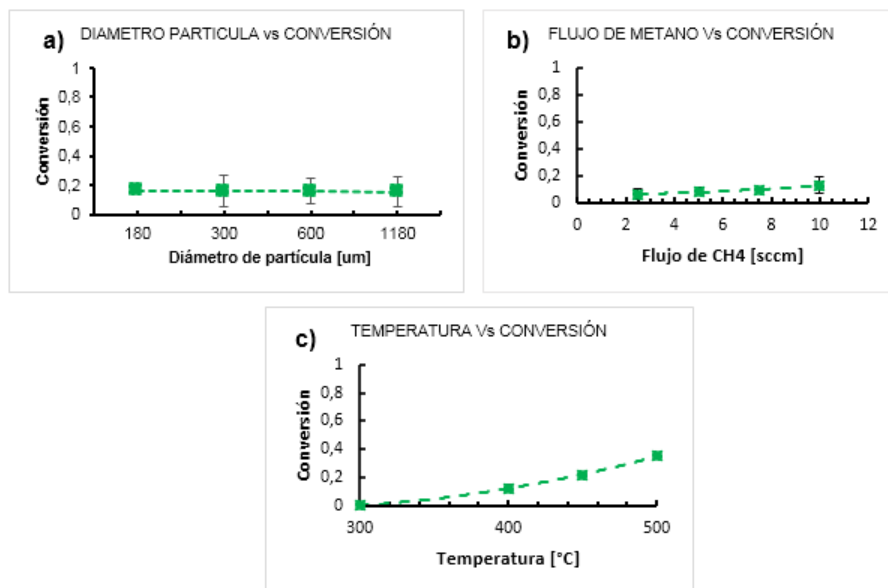


Figura 3. Limitaciones difusionales. a) Transferencia de masa interna, b) Transferencia de masa externa, c) Transferencia de calor.

La Figura 18a) representa el efecto del diámetro de partícula en las limitaciones difusionales de transferencia de masa interna, se puede observar que la conversión permanece constante, descartando así dichas limitaciones. En la Figura 18b) se observó un aumento de la conversión a medida que aumenta el flujo de metano, evidenciando que no hay efecto de dicha variable en las limitaciones de transferencia de masa externa. Por último, la Figura 18c) representa el efecto de la temperatura para el estudio de la difusión de transferencia de calor, en esta se observó que no existen limitaciones debido a que a medida que aumenta la temperatura de reacción va aumentando la conversión del metano.

Debido a que no hay presencia de limitaciones se escogen las condiciones para lo cual se obtiene una mayor conversión de metano (Ver Tabla 3).

Tabla 3.

Condiciones de reacción seleccionadas.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
TEMPERATURA [°C]	500
FLUJO DE METANO [sccm]	10
DIÁMETRO DE PARTÍCULA [μm]	600-1180

Apéndice E. Blancos de reacción

Los blancos de reacción se realizaron bajo las mismas condiciones que las pruebas catalíticas, una vez alcanzados los 500°C esta se mantiene por tres horas.

- Caolín

Aunque la conversión obtenida para el caolín es de 4.2 % (Figura 19), en el cromatograma tomado a 120 min (Figura 20), no se evidenció la presencia de productos, específicamente del CO₂ el cual tiene un tiempo de retención para el detector FID de 7.044 min y para el TCD2 de 3.03 min. Concluyendo así que este valor de conversión se asocia al error del cromatógrafo y por lo tanto el caolín no influye en la actividad del catalizador.

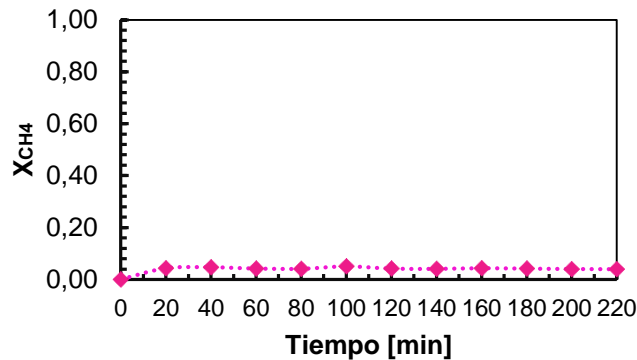


Figura 4. Conversión de metano vs tiempo para reacción con caolín.

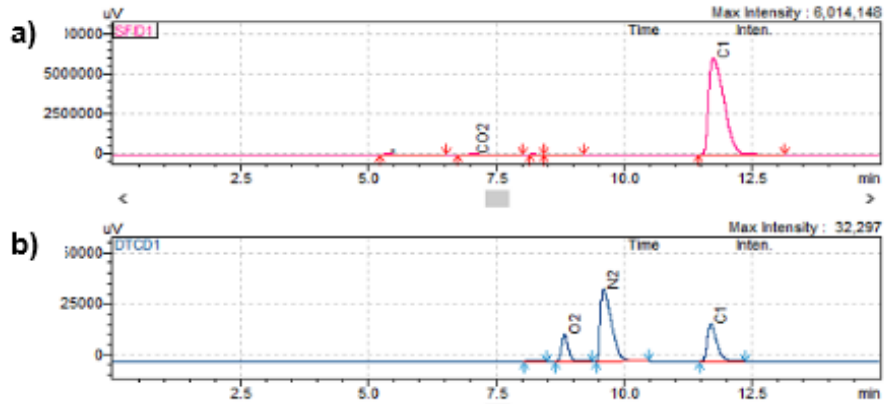


Figura 5. Cromatograma a 120 minutos de reacción Caolín. a) Detector FID1, b) Detector TCD1.

- $\text{Al}(\text{OH})_3$

La conversión obtenida para el Hidróxido de aluminio es de 1.2 % (Figura 21) en el cromatograma tomado a 120 min (Figura 22), no se evidenció la presencia de productos, específicamente del CO_2 el cual tiempo de retención para el detector FID de 7.044 min y para el TCD2 de 3.03 min. Concluyendo así que este valor de conversión se asocia al error del cromatógrafo y por lo tanto el $\text{Al}(\text{OH})_3$ no influye en la actividad del catalizador.

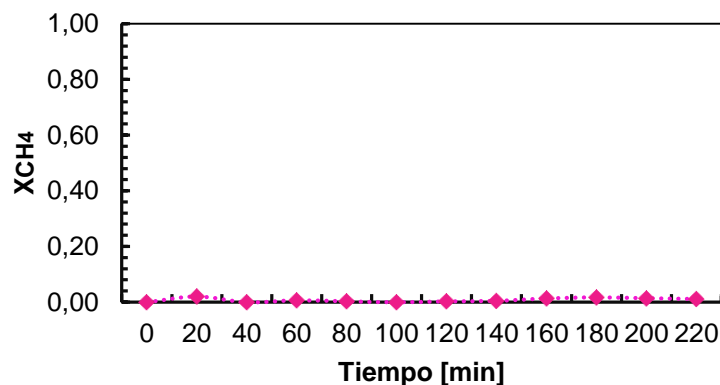


Figura 6. Conversión de metano vs tiempo para reacción con $\text{Al}(\text{OH})_3$.

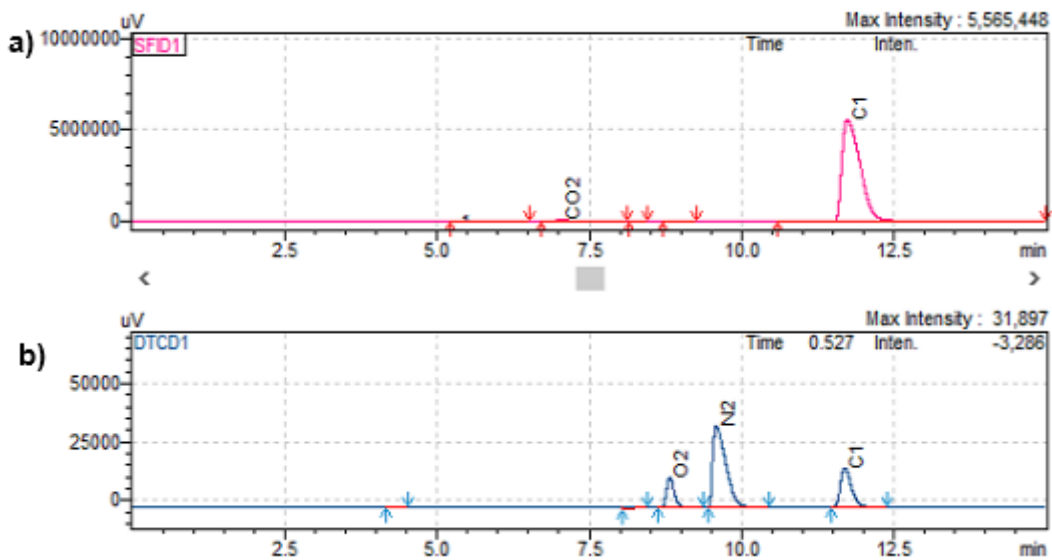


Figura 7. Cromatograma a 120 minutos de reacción $Al(OH)_3$. a) Detector FID1, b) Detector TCD1.

- Arena de cuarzo

La conversión obtenida para la arena de cuarzo es de 3.5 % (Figura 23) en el cromatograma tomado a 120 min (Figura 24), no se evidenció la presencia de productos, específicamente del CO_2 el cual tiene un tiempo de retención para el detector FID de 7.044 min y para el TCD2 de 3.03 min. Concluyendo así que este valor de conversión se asocia al error del cromatógrafo y por lo tanto la arena de cuarzo no influye en la actividad del catalizador.

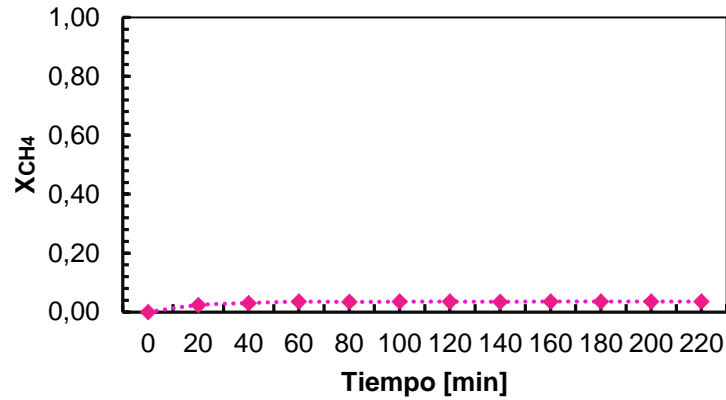


Figura 8. Conversión vs tiempo para reacción con arena de cuarzo.

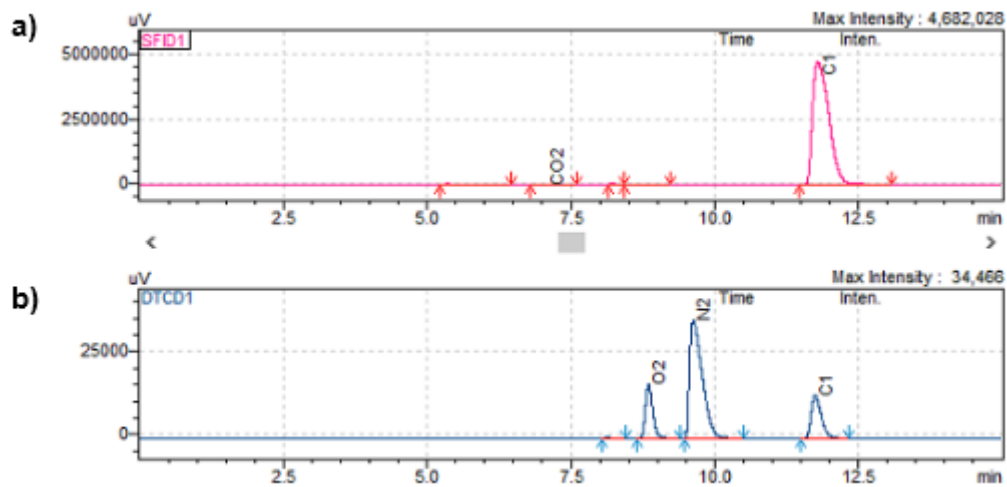


Figura 9. Cromatograma a 120 minutos de reacción arena de cuarzo. a) Detector FID1, b) Detector TCD1.

En la Figura 25 se puede apreciar el comportamiento de la conversión del metano en función del tiempo para el catalizador del polvo obtenido de las baterías y sin tratar, se encontró que a 500 °C el máximo valor de conversión se alcanzó a los 40 min de reacción y se mantuvo constante en 6.4% durante las siguientes 3h.

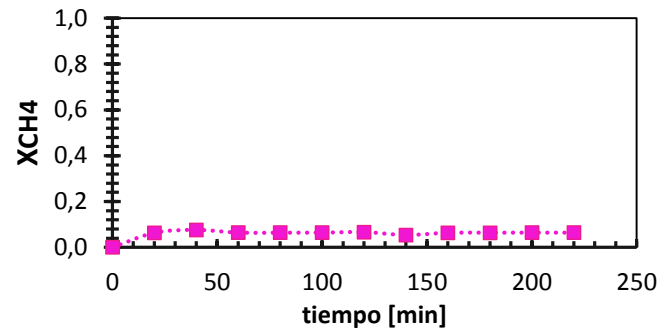


Figura 10. Conversión de metano Vs tiempo para el polvo recuperado de las baterías sin tratamiento.

Apéndice F. Curvas de calibración cromatógrafo.

Las curvas de calibración se realizaron considerando 4 concentraciones diferentes de gases, leyendo sus respectivas áreas en el detector TCD1 debido a la mayor exactitud que este presenta y graficando el área registrada por el cromatógrafo vs la concentración de gas expresada el porcentaje volumétrico, así se obtiene un R^2 de 0.99 (Figura 26).

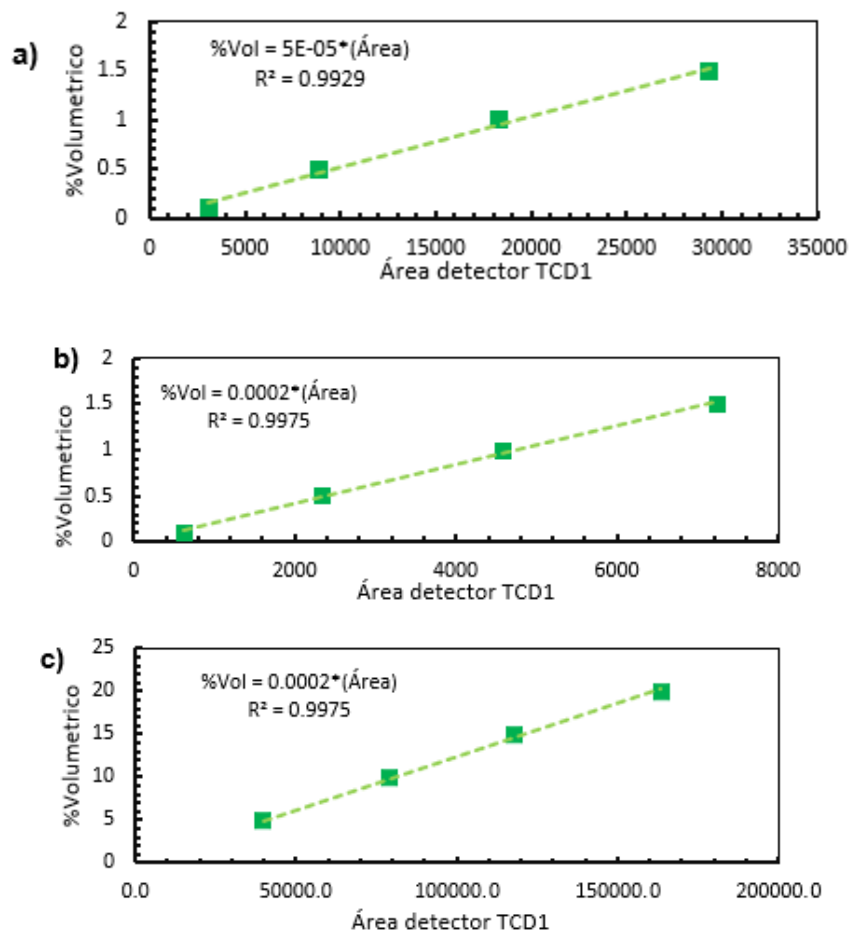


Figura 11. Curvas de Calibración. a) CH₄ b) CO₂ c) O₂

Con las ecuaciones obtenidas de la curva de calibración para cada uno de los compuestos que intervienen en la combustión de metano es posible calcular la relación estequiométrica entre el CO₂ y el CH₄ la cual se presenta en la tabla 4.

Tabla 4.

Cálculos realizados para encontrar la relación CO₂/CH₄ a 120 min de reacción.

Muestra	CH ₄ .					
	CH ₄ -inicial	CO ₂	CH ₄ -inicial*Conversión	%VolCO ₂	%VolCH ₄	CO ₂ /CH ₄
Mn-Ai-400	247639	2952	12381	0.629	0.644	0.98
Mn-Ai-500	160793	1754	7247	0.374	0.377	0.99
Mn-Ni-500	164332	4287	18076	0.913	0.940	0.97
Mn-Ni-400	165920	1912	8296	0.407	0.431	0.94
Mn-Ai-300	229044	3230	12597	0.688	0.655	1.05
Mn-Ar-300	157728	2289	9463	0.488	0.492	0.99
Mn-Ar-400	164462	3954	18090	0.842	0.941	0.90
Mn-Ar-500	157326	1666	6719	0.355	0.349	1.02
Mn-Ni-400	158498	2415	9336	0.514	0.485	1.06

Apéndice G. Cromatograma de reacción a 120 min.

La Figura 27 muestra un cromatograma específicamente del catalizador Mn-Ni-500 a 120 min de reacción, del cual se puede concluir que la combustión fue completa debido a que no se evidencia la presencia de CO en ninguno de los detectores del cromatógrafo.

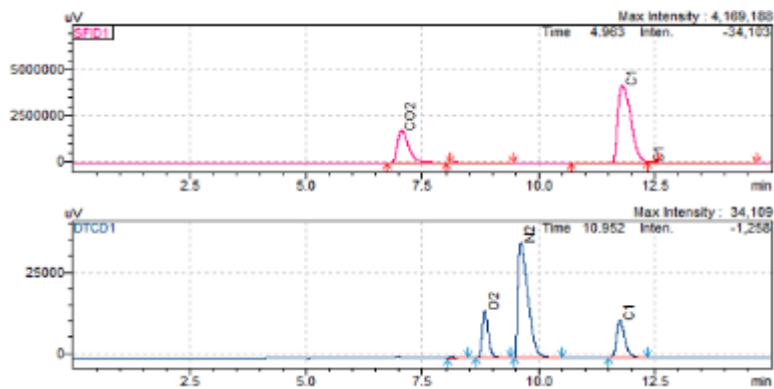


Figura 12. Cromatograma obtenido a 120 min para la muestra. a) Detector FID b) Detector TCD

1.

Apéndice H. Propiedades texturales de cada catalizador.

Tabla 5.

Propiedades texturales de los catalizadores conformados.

Muestra	Área [m ² /g]	Diámetro [nm]	Volumen [cm ³ /g]
Mn-Ni-300-1	21.9	20	0.06
Mn-Ni-300-2	22.0	21	0.06
Mn-Ai-300-1	20.4	19	0.06
Mn-Ai-300-2	18.6	18	0.06
Mn-Ar-300-1	23.3	20	0.07
Mn-Ar-300-2	22.6	19	0.07
Mn-Ai-400-1	14.5	22	0.07
Mn-Ai-400-2	14.2	23	0.07
Mn-Ar-400-1	15.9	24	0.08
Mn-Ar-400-2	15.5	23	0.07
Mn-Ni-400-1	15.6	22	0.06
Mn-Ni-400-2	16.2	22	0.07
Mn-Ai-500-1	14.4	23	0.07
Mn-Ai-500-2	13.8	23	0.07
Mn-Ni-500-1	17.0	22	0.07
Mn-Ni-500-2	17.4	21	0.06
Mn-Ar-500-1	16.4	23	0.08
Mn-Ar-500-2	16.0	23	0.07

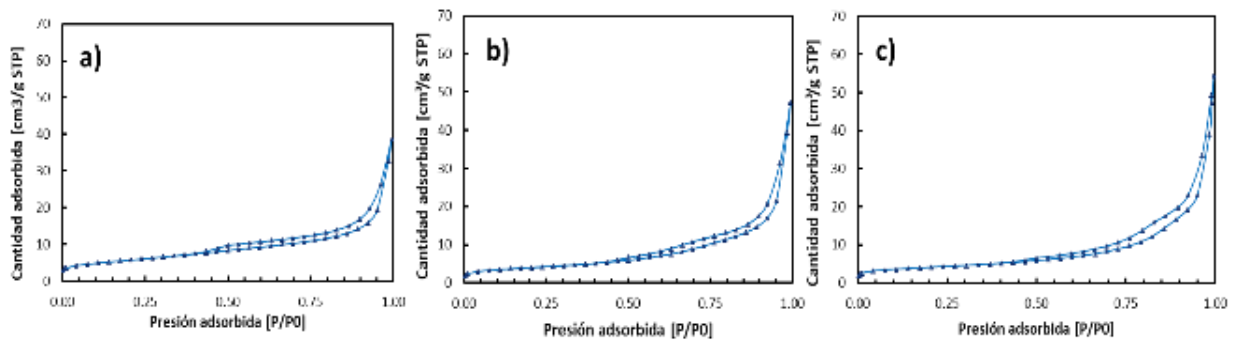
Apéndice I. Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Figura 13. Isotermas de adsorción-desorción de N₂. a) Mn-Ai-300, b) Mn-Ai-400, c) Mn-Ai-500.

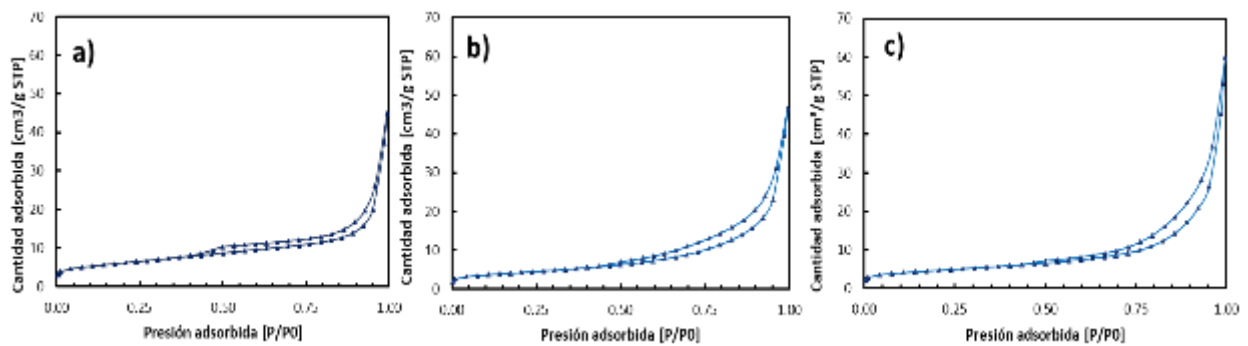


Figura 14. Isotermas de adsorción-desorción de N₂. a) Mn-Ni-300, b) Mn-Ni-400, c) Mn-Ni-500.

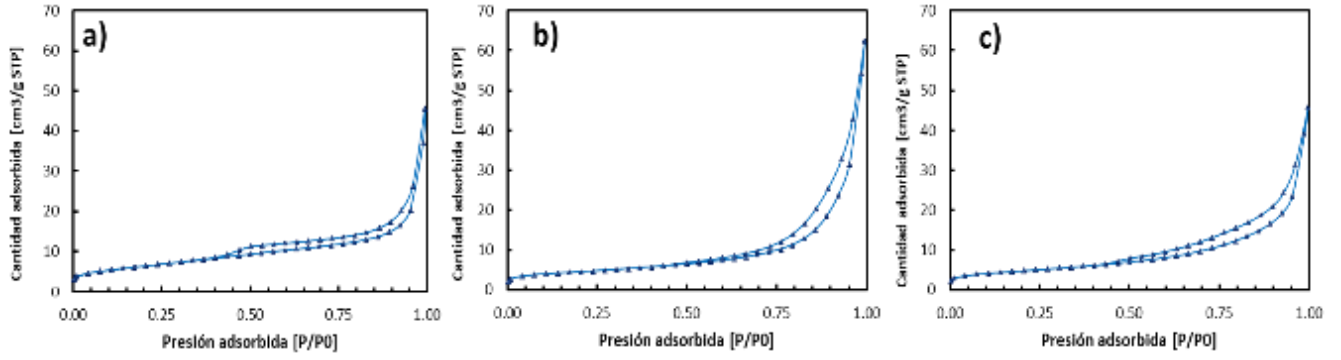


Figura 15. Isothermas de adsorción-desorción de N₂. a) Mn-Ar-300, b) Mn-Ar-400, c) Mn-Ar-500.

Apéndice J. Análisis Estadístico.

- Área superficial

Se presentan los resultados de los experimentos para el área superficial de los catalizadores (Tabla 6).

Tabla 6.

Tabla de contingencia, área superficial

ÁREA SUPERFICIAL [m^2/g]								
GASES	TEMPERATURA						SUMA	PROMEDIOS
	300		400		500			
Argón	23	23	16	16	16	16	110	18
Nitrógeno	22	22	16	16	17	17	110	18
Aire	20	19	14	14	14	14	96	16
SUMA	129		92		95			
PROMEDIO	21		15		16			
SUMA RÉPLICAS	46		31		32			
	44		32		34			
	39		29		28			
PROMEDIO RÉPLICAS	23		16		16			
	22		16		17		SUMA	PROMEDIO
	19		14		14		316	18

Valores ANOVA obtenidos donde SS (Suma de cuadrados), MS (Media de la suma de cuadrados), F (estadístico F de Fisher). El Valor-p fue calculado con la función de EXCEL DISTR.F.CD (F , Grados de libertad1; grados de libertad2). (Tabla 7)

Se consideró un error tipo I (α) = 0.01.

Tabla 7.

Resultados ANOVA, Diámetro de partícula

	SS	MS	F	Valor-p	Significativo
Temperatura	139.34	69.67	336.20	2.9E-11	SI
Gas	21.86	10.93	52.74	1.1E-06	SI
Interacción	3.60	3.60	17.35	1.3E-03	SI
Error	2.49	0.21			
Total	167.28				

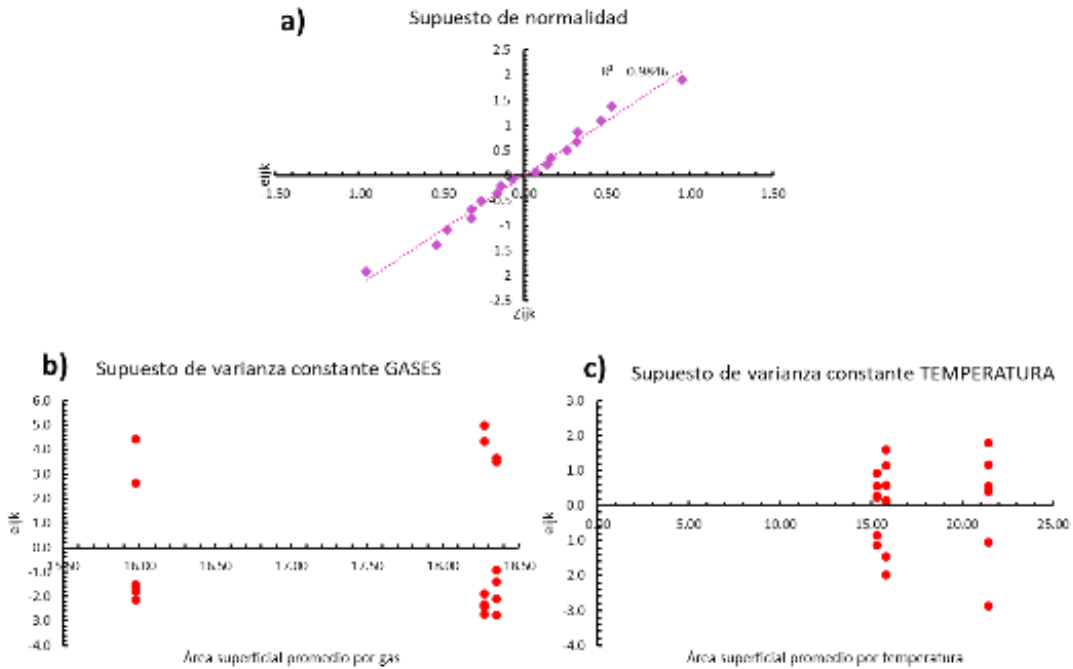


Figura 16. Supuestos fundamentales- área BET: a) Supuesto de normalidad; b) Supuesto de varianza constante para GAS; c) Supuesto de varianza constante para la temperatura.

Tabla 8.

Prueba Tukey, Área superficial

Interacción	N	diferencia	q _{2,12}	LSD	
Ar-N2	6	-0.076	3.080	0.572	iguales
Ar-Aire	6	2.299	3.080	0.572	diferentes
N2-Aire	6	2.375	3.080	0.572	diferentes
Interacción	N	diferencia	q _{2,12}	LSD	
300-400	6	6.136	3.080	0.572	diferentes
300-500	6	5.636	3.080	0.572	diferentes
400-500	6	-0.500	3.080	0.572	iguales

- Diámetro de partícula

Se presentan los resultados de los experimentos para el diámetro de partícula de los catalizadores (Tabla 9).

Tabla 9.

Tabla de contingencia, Diámetro de partícula

DIÁMETRO DE PARTÍCULA [nm]											
GASES	TEMPERATURA						SUMA	PROMEDIOS			
		300		400		500					
	Argón	20.1	19.3	24.3	23.4	23.4			23.4	133.9	22.3
	Nitrógeno	20.1	21.7	22.5	22.5	22.5			21.7	130.9	21.8
Aire	19.3	18.6	22.5	23.3	23.4	23.4	130.5	21.8			
SUMA	119.0		138.6		137.8						
PROMEDIOS	19.8		23.1		23.0						
SUMA RÉPLICAS	39.4		47.7		46.8						
	41.7		45.0		44.2						
	37.9		45.8		46.8						
PROMEDIO RÉPLICAS	19.7		23.9		23.4						
	20.9		22.5		22.1		SUMA	PROMEDIO			
	19.0		22.9		23.4		395.3	22.0			

Valores ANOVA obtenidos donde SS (Suma de cuadrados), MS (Media de la suma de cuadrados), F (estadístico F de Fisher). El Valor-p fue calculado con la función de EXCEL DISTR.F.CD (F , Grados de libertad1; grados de libertad2). (Tabla 10)

Se consideró un error tipo I (α) = 0.01.

Tabla 10.

Resultados ANOVA, Diámetro de partícula

	SS	MS	F	Valor-p	Significativo
Temperatura	40.85	20.43	84.53	8.5E-08	SI
Gas	1.12	0.56	2.31	1.4E-01	NO
Interacción	6.73	6.73	27.83	2.0E-04	SI
Error	2.90	0.24			
Total	51.60				

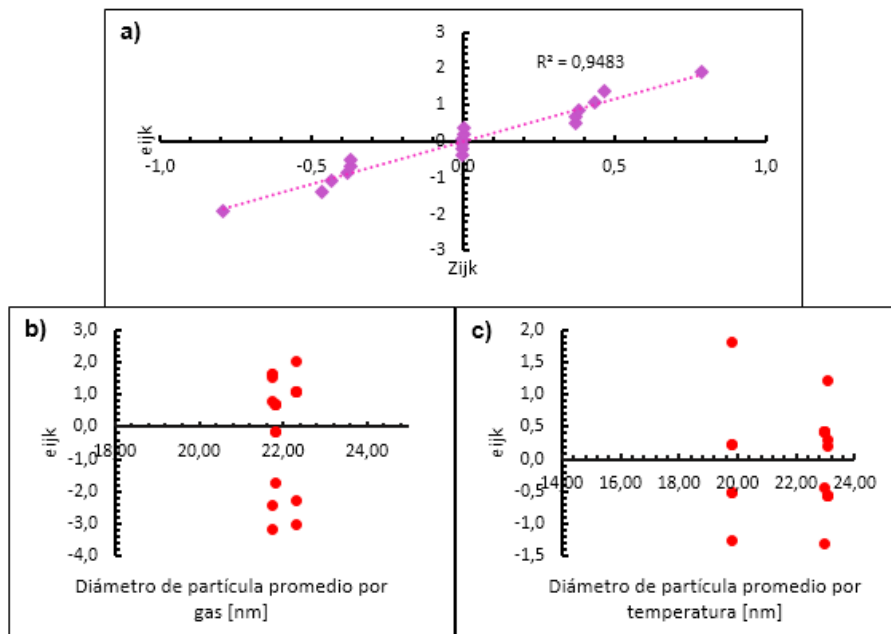


Figura 17. Supuestos fundamentales- diámetro de partícula: a) Supuesto de normalidad; b) Supuesto de varianza constante para Gas; c) Supuesto de varianza constante para la temperatura

Tabla 11.

Prueba Tukey, Diámetro de partícula

Interacción	N	diferencia	q _{2,12}	LSD	
Ar-N ₂	6	0.5	3.08	0.618	iguales
Ar-Aire	6	0.5	3.08	0.618	iguales
N ₂ -Aire	6	0.1	3.08	0.618	iguales
Interacción	N	diferencia	q _{2,12}	LSD	
300-400	6	-3.3	3.08	0.618	diferentes
300-500	6	-3.1	3.08	0.618	diferentes
400-500	6	0.1	3.08	0.618	iguales

- Volumen de poro

Se presentan los resultados de los experimentos para el volumen de poro de los catalizadores

(Tabla 12).

Tabla 12.

Tabla de contingencia, Volumen de poro

VOLUMEN DE PORO [cm^3/g]									
GASES	TEMPERATURA							SUMA	PROMEDIOS
		300°C		400°C		500°C			
	Argón	0.07	0.07	0.08	0.07	0.08	0.07	0.43	0.07
	Nitrógeno	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.06	0.37	0.06
Aire	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.41	0.07	
SUMA	0.37		0.43		0.41				
PROMEDIOS	0.06		0.07		0.07				
SUMA RÉPLICAS	0.13		0.15		0.15				
	0.12		0.13		0.13				
	0.12		0.14		0.14				
PROMEDIO RÉPLICAS	0.07		0.08		0.07				
	0.06		0.07		0.06		SUMA	PROMEDIO	
	0.06		0.07		0.07		1.21	0.07	

Valores ANOVA obtenidos donde SS (Suma de cuadrados), MS (Media de la suma de cuadrados), F (estadístico F de Fisher). El Valor-p fue calculado con la función de EXCEL DISTR.F.CD (F , Grados de libertad1; grados de libertad2). (Tabla 13)

Se consideró un error tipo I (α) = 0.01.

Tabla 13.

Resultados ANOVA, Volumen de poro

	SS	MS	F	Valor-p	Significativo
Temperatura	3.E-04	2.E-04	4.58	3.3E-02	NO
Gas	3.E-04	2.E-04	4.81	2.9E-02	NO
Interacción	2.E-05	2.E-05	0.65	4.4E-01	NO
Error	4.E-04	3.E-05			
Total	1.E-03				

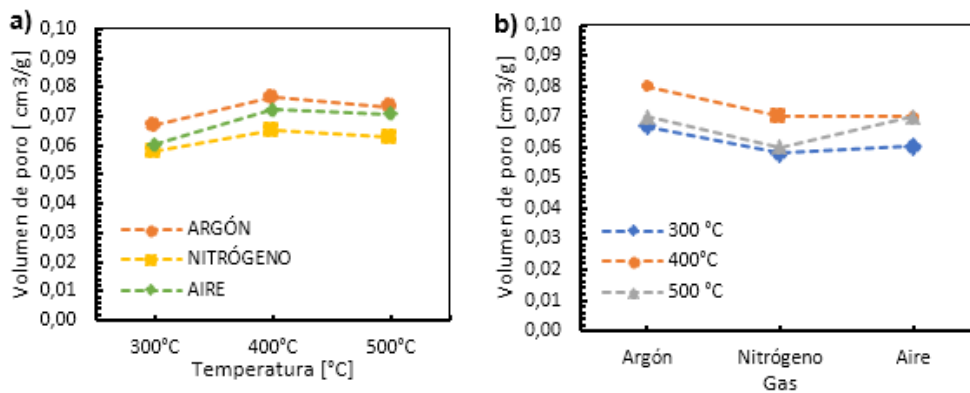


Figura 18. Gráficas de interacción para el volumen de poro: a) Gráfica de interacción GasxTemperatura; b) Gráfica de interacción TemperaturaxGas.

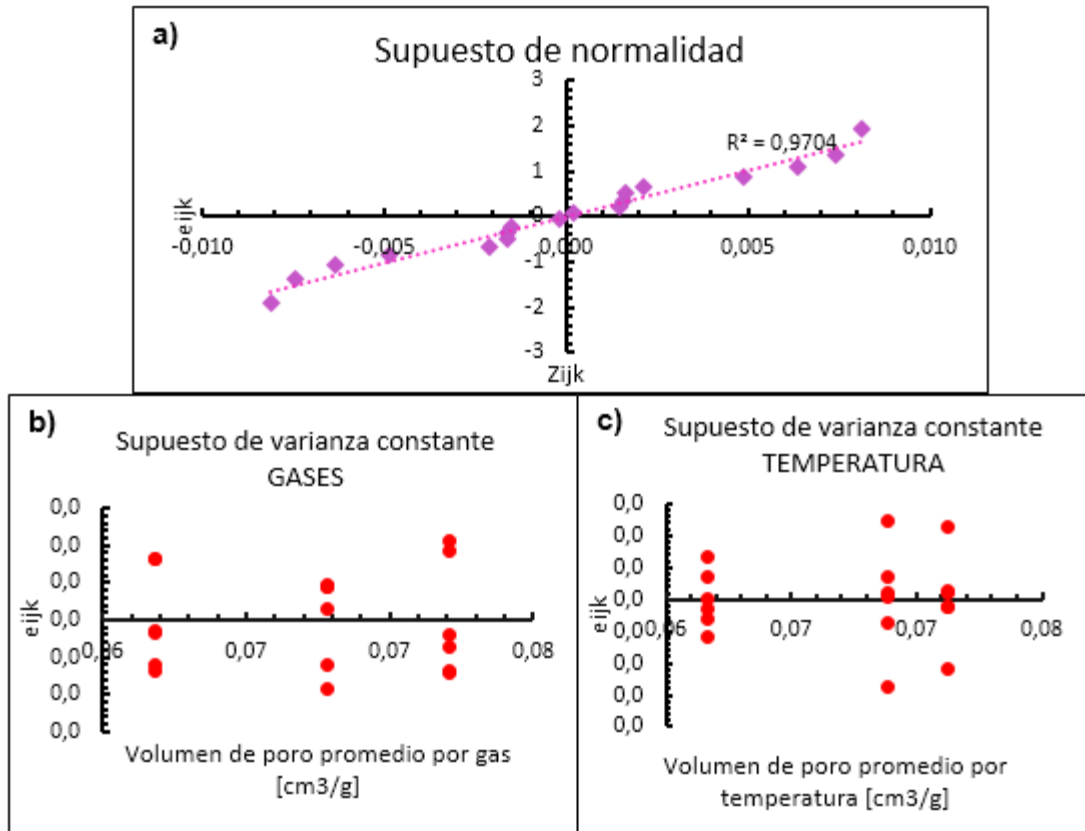


Figura 19. Supuestos fundamentales- volumen de poro: a) Supuesto de normalidad; b) Supuesto de varianza constante para Gas; c) Supuesto de varianza constante para la temperatura.

- Porcentaje atómico de manganeso

Se presentan los resultados de los experimentos para el porcentaje atómico de manganeso de los catalizadores (Tabla 14).

Tabla 14.

Tabla de contingencia, porcentaje atómico de Manganeso

%Atómico de Mn									
GASES	TEMPERATURA							SUMA	PROMEDIOS
	300°C		400°C		500°C				
Argón	2.70	2.61	4.26	4.31	4.86	4.94	23.68	3.95	
Nitrógeno	2.46	2.73	3.72	3.37	4.56	4.26	21.10	3.52	
Aire	2.49	2.60	3.08	3.15	3.45	3.42	18.19	3.03	
SUMA	15.59		21.89		25.49				
PROMEDIOS	2.60		3.65		4.25				
SUMA RÉPLICAS	5.31		8.57		9.80				
	5.19		7.09		8.82				
	5.09		6.23		6.87				
PROMEDIO RÉPLICAS	2.66		4.29		4.90				
	2.60		3.55		4.41		SUMA	PROMEDIO	
	2.55		3.12		3.44		62.97	3.50	

Los valores ANOVA obtenidos donde SS (Suma de cuadrados), MS (Media de la suma de cuadrados), F (estadístico F de Fisher). El Valor-p fue calculado con la función de EXCEL DISTR.F.CD (F , Grados de libertad1; grados de libertad2). (Tabla 15)

Se consideró un error tipo I (α) = 0.01.

Tabla 15.

Resultados ANOVA, Porcentaje atómico de manganeso

	SS	MS	F	Valor-p	Significativo
Temperatura	8.37	4.18	313.58	4.38E-11	SI
Gas	2.51	1.26	94.21	4.61E-08	SI
Interacción	1.12	1.12	84.15	9.02E-07	SI
Error	0.16	0.01			
Total	12.17				

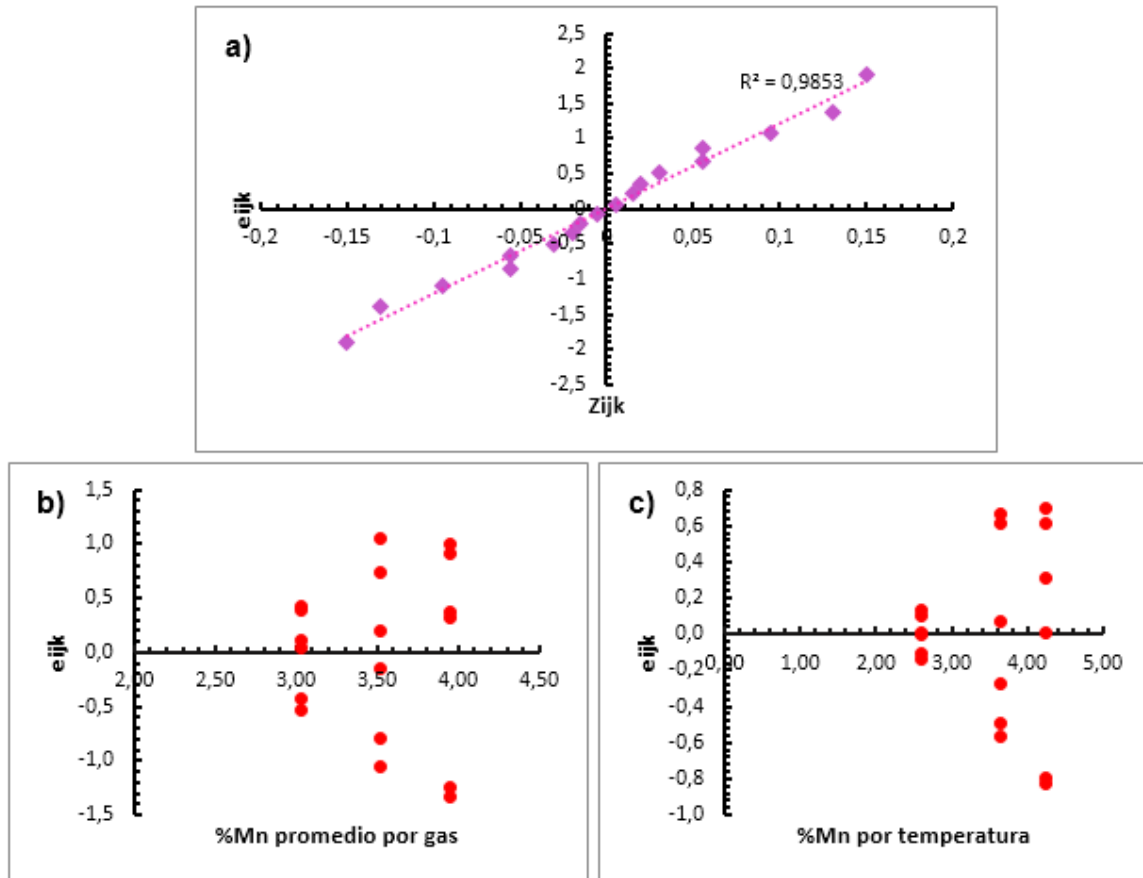


Figura 20. Supuestos fundamentales-% Mn: a) Supuesto de normalidad; b) Supuesto de varianza constante para Gas; c) Supuesto de varianza constante para la temperatura.

- Conversión de metano

Se presentan los resultados de los experimentos para conversión de metano (Tabla 16)

Tabla 16.

Tabla de contingencia, conversión de metano.

%Atómico de Mn									
GASES	TEMPERATURA						SUMA	PROMEDIOS	
	300		400		500				
	Argón	0.06	0.08	0.10	0.13	0.10	0.16	0.63	0.11
	Nitrógeno	0.06	0.09	0.13	0.11	0.16	0.12	0.67	0.11
Aire	0.07	0.05	0.07	0.07	0.10	0.06	0.42	0.07	
SUMA	0.41		0.61		0.70				
PROMEDIOS	0.07		0.10		0.12				
SUMA RÉPLICAS	0.14		0.23		0.26				
	0.15		0.24		0.28				
	0.12		0.14		0.16				
PROMEDIO RÉPLICAS	0.07		0.12		0.13				
	0.08		0.12		0.14		SUMA	PROMEDIO	
	0.06		0.07		0.08		1.72	0.10	

Valores ANOVA obtenidos donde SS (Suma de cuadrados), MS (Media de la suma de cuadrados), F (estadístico F de Fisher). El Valor-p fue calculado con la función de EXCEL DISTR.F.CD (F, Grados de libertad1; grados de libertad2). (Tabla 17)

Se consideró un error tipo I (α) = 0.01.

Tabla 17.

Resultados ANOVA, conversión de metano.

	SS	MS	F	Valor-p	Significativo
Temperatura	7.E-03	4.E-03	9.E+00	4.11E-03	SI
Gas	6.E-03	3.E-03	7.E+00	8.20E-03	SI
Interacción	1.E-03	1.E-03	3.E+00	9.00E-02	NO
Error	5.E-03	4.E-04			
Total	2.E-02				

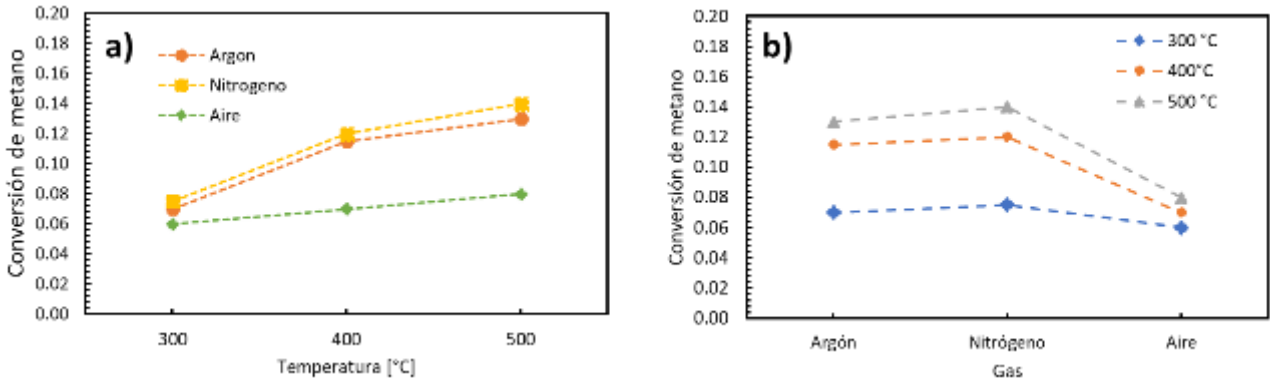


Figura 21. Gráficas de interacción para la conversión de metano: a) Gráfica de interacción GasxTemperatura; b) Gráfica de interacción TemperaturaxGas.

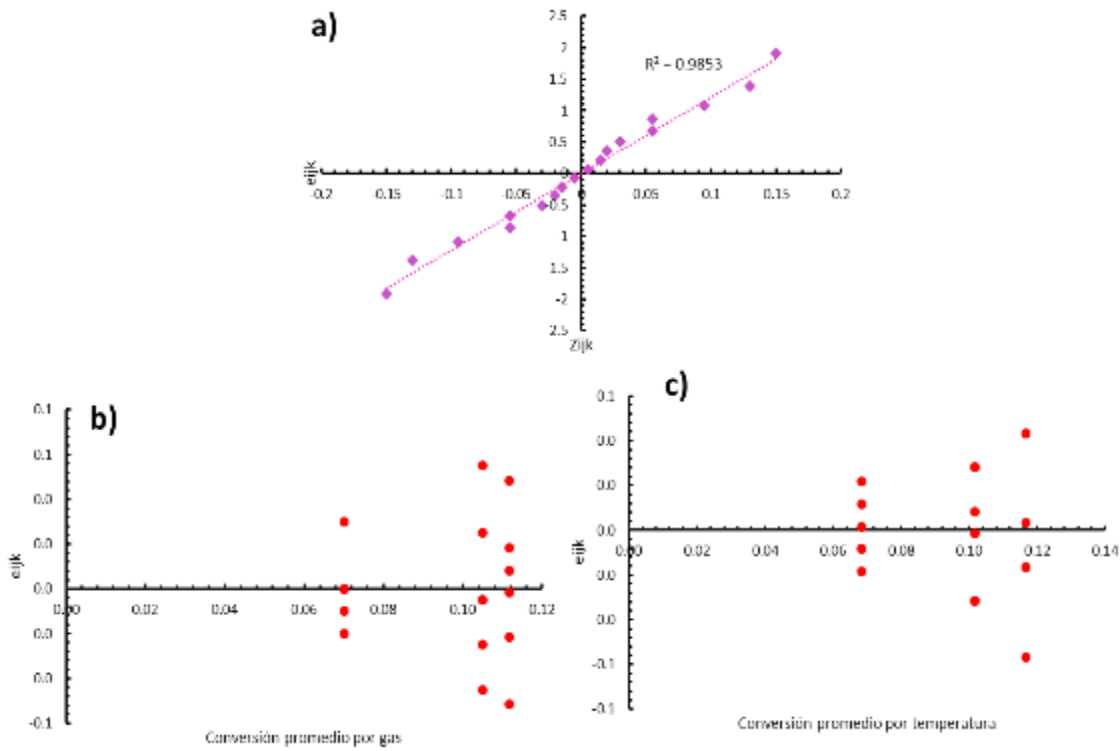


Figura 22. Supuestos fundamentales-Conversion de metano: a) Supuesto de normalidad; b) Supuesto de varianza constante para Gas; c) Supuesto de varianza constante para la temperatura.

Apéndice K. Distribuciones de tamaño de poro.

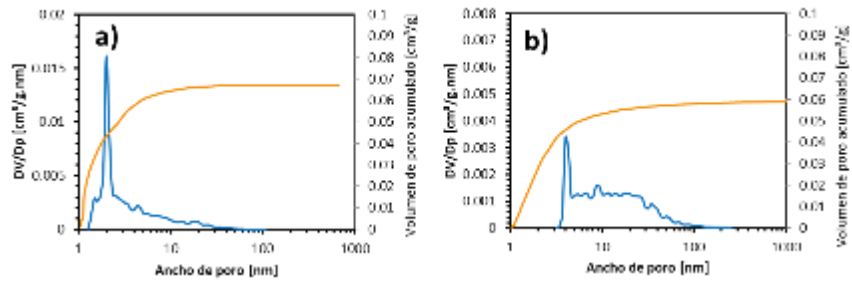


Figura 23. Distribución de tamaño de poro. a) Polvo recuperado de baterías, b) Caolín

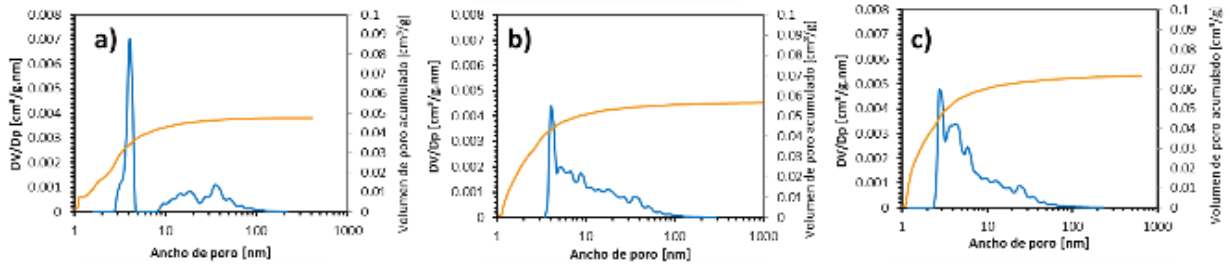


Figura 24. Distribución de tamaño de poro. a) Mn-Ai-300, b) Mn-Ai-400, c) Mn-Ai-500.

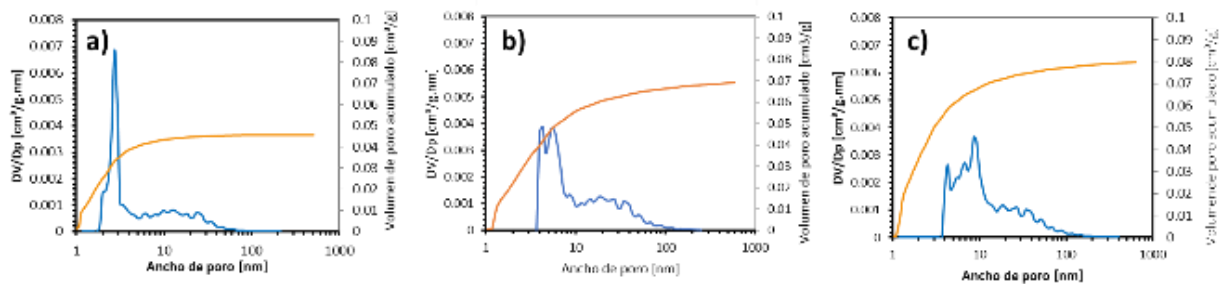


Figura 25. Distribución de tamaño de poro. a) Mn-Ni-300, b) Mn-Ni-400, c) Mn-Ni-500.

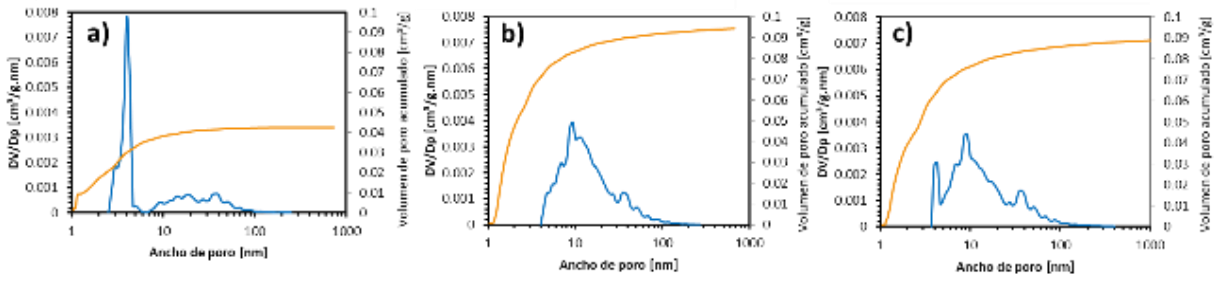


Figura 26. Distribución de tamaño de poro. a) Mn-Ar-300, b) Mn-Ar-400, c) Mn-Ar-500.

Apéndice L. Cuantificación Elemental.

Tabla 18.

Porcentaje atómico de los elementos presentes en los catalizadores.

MUESTRA	C 1s	O 1s	Zn2p1/2	Mn 2p	Cl 2p	Si2p	Al2p
Mn-Ai-400-1	16.17	53.66	1.69	3.08	1.39	8.53	15.47
Mn-Ai-400-2	15.98	54.11	1.66	3.15	1.16	8.24	15.69
Mn-Ai-500-1	14.01	54.87	1.68	3.45	0.43	8.28	17.28
Mn-Ai-500-2	12.58	56.58	1.52	3.42	0.35	8.80	16.74
Mn-Ni-500-1	29.73	34.51	5.24	4.56	2.13	9.04	14.79
Mn-Ni-500-2	29.71	34.30	5.00	4.26	2.23	8.04	14.59
Mn-Ni-300-1	30.99	45.48	1.31	2.46	1.56	7.31	10.90
Mn-Ni-300-2	29.96	45.42	1.70	2.73	1.82	7.19	11.19
Mn-Ai-300-1	33.18	44.00	0.44	2.49	1.91	7.33	10.67
Mn-Ai-300-2	28.57	46.03	1.63	2.60	1.98	7.56	11.63
Mn-Ar-300-1	30.92	45.19	1.60	2.70	1.61	7.50	10.58
Mn-Ar-300-2	27.77	47.46	1.71	2.61	1.88	7.60	10.97
Mn-Ar-400-1	36.11	38.53	4.14	4.26	2.00	5.24	9.71
Mn-Ar-400-2	32.48	41.40	3.26	4.31	1.89	6.33	10.32
Mn-Ar-500-1	37.40	38.94	5.81	4.86	2.12	5.62	10.04
Mn-Ar-500-2	36.38	40.36	1.88	4.94	2.09	5.08	9.28
Mn-Ni-400-1	32.84	41.24	2.92	3.72	2.04	6.45	10.78
Mn-Ni-400-2	39.32	39.88	1.44	3.37	2.14	4.65	9.20

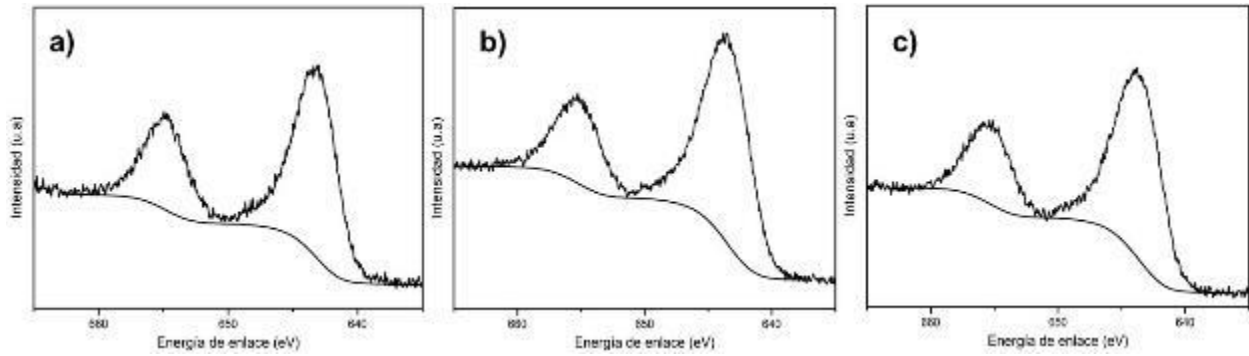
Apéndice M. Espectros XPS en alta resolución del Mn de los catalizadores.

Figura 27. Espectro de alta resolución Mn2p. a) Mn-Ar-300, b) Mn-Ar-400, c) Mn-Ar-500.

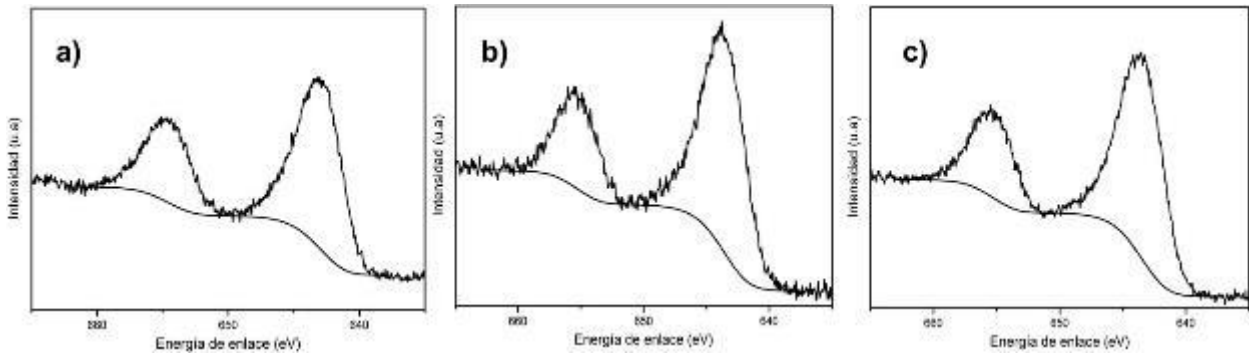


Figura 28. Espectro de alta resolución Mn2p. a) Mn-Ni-300, b) Mn-Ni-400, c) Mn-Ni-500.

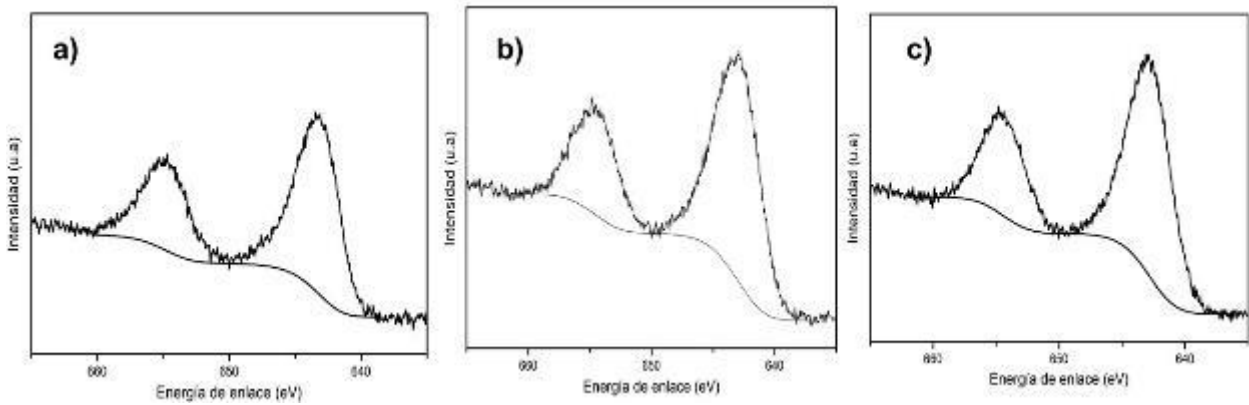


Figura 29. Espectro de alta resolución Mn2p. a) Mn-Ai-300, b) Mn-Ai-400, c) Mn-Ai-500.

Apéndice N. Conversión de metano vs tiempo de reacción

Tabla 19.

Conversiones de Metano obtenidas a 500°C, 101 kPa con un diámetro de partícula de 600-1180

*□m y un flujo de CH₄ de 10 sccm**

	Réplica1			Réplica2		
	300 °C	400 °C	500 °C	300 °C	400 °C	500 °C
Argón	0.08	0.10	0.13	0.06	0.13	0.16
Nitrógeno	0.06	0.13	0.16	0.09	0.11	0.12
Aire	0.07	0.07	0.10	0.05	0.07	0.06

* sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute, por sus siglas en inglés)

En la Figura 48 se presenta el seguimiento de la conversión a lo largo del tiempo una vez se alcanza la temperatura de reacción (500 °C).

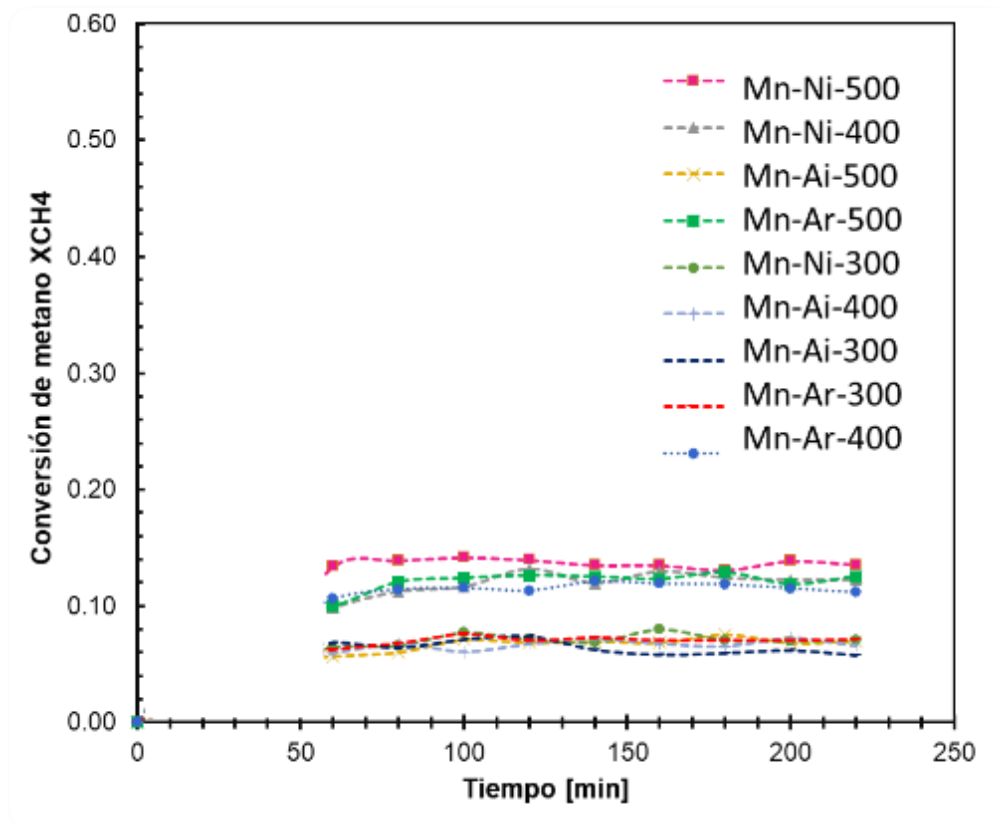


Figura 30. Conversión vs tiempo de reacción para cada catalizador.

Apéndice O. Correlación de las propiedades fisicoquímicas con la conversión de metano.

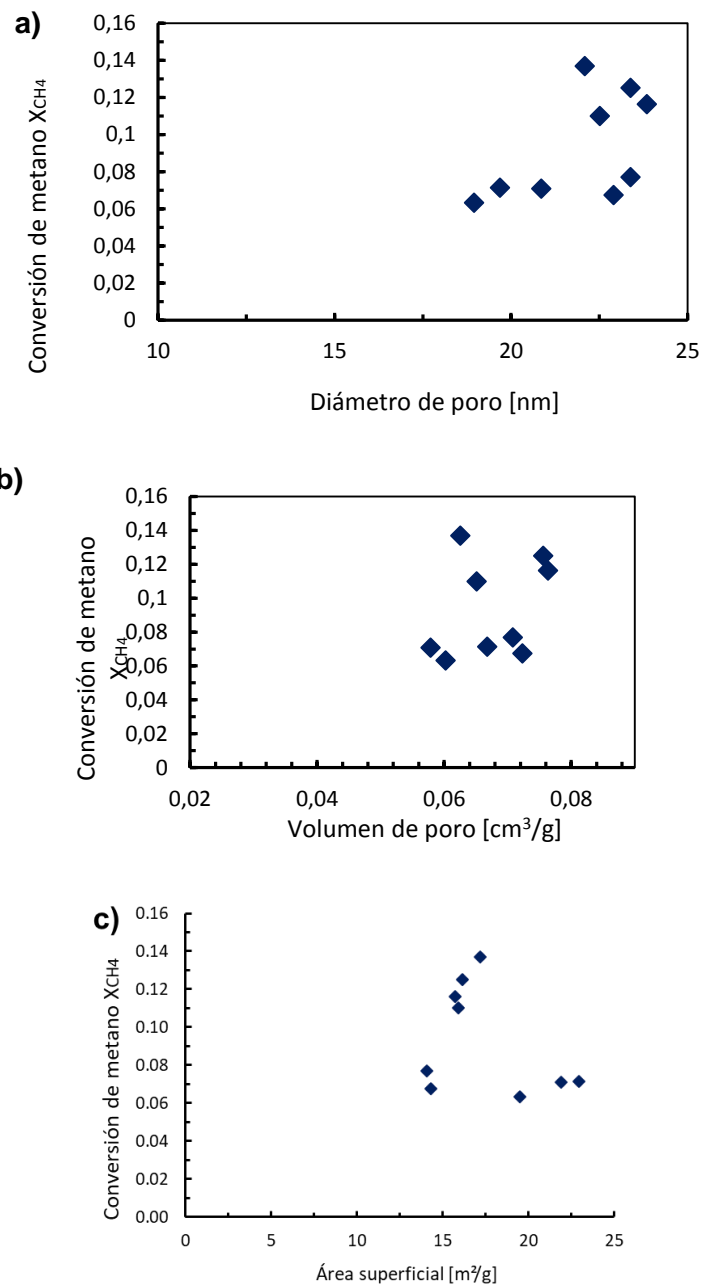


Figura 31. Correlación propiedades texturales Vs conversión. a) Diámetro de poro, b) Volumen de poro, c) Área superficial

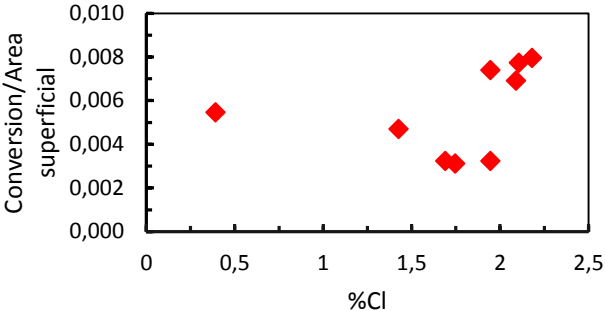


Figura 32. Actividad intrínseca del catalizador Vs porcentaje atómico de Cl.