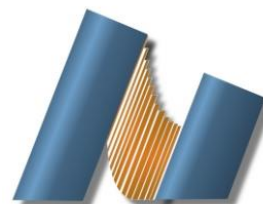




**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**



**LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA**  
**NANOCATÁLISIS AMBIENTAL**

**CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO Y CONVERSIÓN A TRAVÉS DE**  
**REFORMADO SECO DE METANO SOBRE NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>**

**TESIS**  
**QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:**  
**LICENCIADA EN NANOTECNOLOGÍA**

**PRESENTA:**  
**ARIADNA GONZÁLEZ GARCÍA**

**DIRECTOR DE TESIS**  
**DR. HUGO ALBERTO LARA GARCÍA**  
**DR. JORGE NOÉ DÍAZ DE LEÓN HERNÁNDEZ**

**ENSENADA, BAJA CALIFORNIA MARZO 2020**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.



---

*Ariadna González García*

*A mi madre.  
Por su valentía, su fortaleza y su amor.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al Dr. Hugo Alberto Lara García porque siempre estuvo allí para guiarme y motivarme. Al Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández por todas las enseñanzas que compartió conmigo. A mis compañeros del laboratorio por su compañía y sus saberes. Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea por poner a mi disposición los materiales y equipos de su laboratorio, y por ser una persona ejemplar para mí.

Para la realización de este trabajo se contó con apoyo del proyecto de investigación SENER-CONACYT (251801). El presente trabajo de tesis se realizó en el Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS) del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Finalmente, agradezco el apoyo técnico recibido por parte de la M. en C. Adriana Tejeda, el Dr. Omar Novelo Peralta, el Fis. Roberto Hernández Reyes y el M. en C. Manuel Aguilar Franco en el empleo de distintas técnicas de caracterización en este trabajo.

## RESUMEN

La captura de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es una tecnología crucial para mitigar el cambio climático. En particular, los adsorbentes cerámicos alcalinos son de interés en la captura de  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas porque poseen alta capacidad de sorción, buena estabilidad térmica, amplio rango de temperaturas de operación y buena ciclabilidad. Entre ellos, sobresale el ortosilicato de litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) por su alta capacidad de captura, buena ciclabilidad, baja temperatura de regeneración y alta estabilidad.

La tendencia en la captura de carbono está dirigida a su utilización. En este sentido, el uso de metales de transición como catalizadores en reacciones de transformación de  $\text{CO}_2$  ha sido reportado ampliamente. Dentro de estas reacciones, el proceso de reformado seco de metano llama la atención porque consiste en la transformación de dos gases contaminantes en un producto de valor agregado.

En conjunto, distintos autores acentúan la importancia de diseñar materiales bifuncionales: capaces de capturar el  $\text{CO}_2$  y catalizar su transformación a productos de alto valor. Recientemente se reportó la capacidad de un cerámico alcalino dopado con óxido de níquel para capturar  $\text{CO}_2$  y convertirlo en gas de síntesis por un proceso de reformado de metano.

En este trabajo, se estudiaron los efectos de la adición de óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) al  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  sobre la captura de  $\text{CO}_2$  y sobre dos procesos: (i) el reformado seco de metano y (ii) el doble proceso de captura de  $\text{CO}_2$  y posterior reformado de metano. En el primero, se evaluó la capacidad del material para catalizar la reacción de reformado seco de metano. En el segundo, se evaluó su capacidad bifuncional de actuar primero como captor de  $\text{CO}_2$  y después como catalizador en la reacción de reformado seco de metano.

Para los fines del presente, se prepararon dos lotes de ortosilicato de litio mediante el método de estado sólido. A uno de los lotes no se le realizó ningún tratamiento posterior, mientras que el segundo lote fue sometido a un tratamiento de impregnación húmeda para doparlo con 10% en masa de Ni. Los materiales de los dos lotes fueron etiquetados como  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$ . Estos materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  y microscopía electrónica de barrido. Su capacidad de captura se estudió empleando la técnica de termogravimetría y su actividad catalítica en la reacción de reformado seco de metano se determinó en un reactor de flujo continuo. Algunos de los productos de estas pruebas fueron caracterizados por difracción de Rayos-X y microscopía electrónica de barrido.

Se encontró que la adición de Ni al  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  provocó un incremento en el área específica del material y en función de dicho incremento, mejoró la captura de  $\text{CO}_2$  del material en las distintas condiciones fisicoquímicas estudiadas. Además, se demostró que el material  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$  presenta actividad catalítica en la reacción de reformado seco de metano. Asimismo, se demostró que este material actúa como material bifuncional en el doble proceso de captura de  $\text{CO}_2$  y reformado seco de metano.

**Palabras clave:**  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , Ni, captura de  $\text{CO}_2$ , reformado seco de metano.

# ÍNDICE

Agradecimientos .....	III
Resumen.....	IV
Índice .....	VI
Capítulo 1. Antecedentes .....	1
1.1. Problemática ambiental.....	1
1.1.1. Sistema climático.....	1
1.1.2. Efecto Invernadero Natural.....	3
1.1.3. Efecto Invernadero Reforzado .....	4
1.1.4. Dióxido de carbono.....	6
1.1.5. Evidencias y riesgos del cambio climático .....	7
1.2. Acciones para mitigar el cambio climático.....	7
1.2.1. Acuerdo de París.....	8
1.2.2. Estrategias para estabilizar los gases de efecto invernadero.....	9
1.3. Captura y almacenamiento de carbono .....	10
1.4. Captura de carbono por adsorción .....	12
1.5. Ortosilicato de litio .....	14
1.6. Captura y utilización de carbono .....	17
1.6.1. Reformado Seco de Metano.....	20
1.7. Materiales bifuncionales .....	21
Capítulo 2. Hipótesis y objetivos.....	23
2.1. Hipótesis .....	23
2.2. Objetivos.....	23
2.2.1. Objetivo general.....	23
2.2.2. Objetivos particulares .....	23
Capítulo 3. Metodología .....	25
3.1. Síntesis.....	25
3.1.1. Síntesis de estado sólido .....	25
3.1.2. Impregnación húmeda.....	25
3.2. Caracterización .....	26
3.2.1. Difracción de rayos X (XRD).....	26
3.2.2. Medición de área específica.....	28
3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	29
3.2.4. Termogravimetría .....	30
3.3. Pruebas catalíticas.....	31
Capítulo 4. Resultados y discusión .....	33
4.1. Síntesis y caracterización.....	33
4.2. Evaluación de la captura de carbono .....	38
4.3. Pruebas catalíticas en la reacción de DRM.....	43
4.4. Pruebas catalíticas en el proceso de captura-DRM.....	49
Capítulo 5. Conclusiones .....	53
Referencias.....	55
Apéndices.....	59



# **CAPÍTULO 1.**

## **ANTECEDENTES**

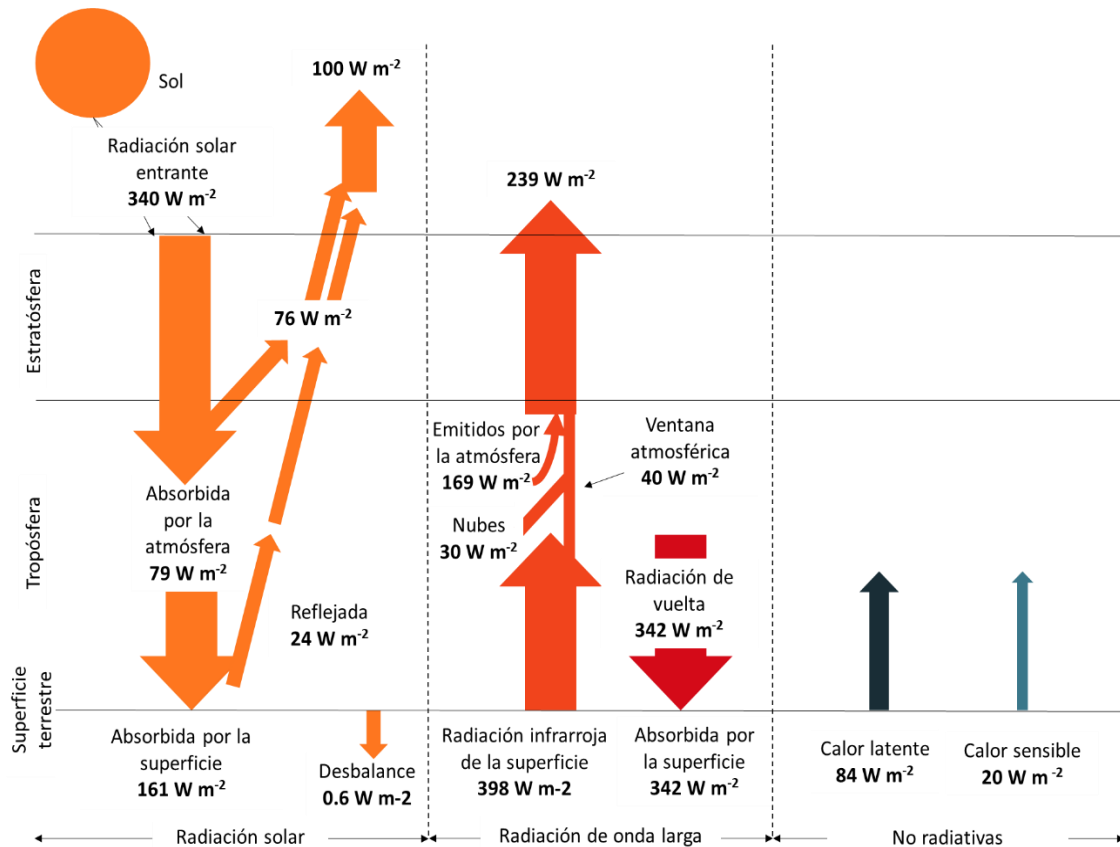
### *1.1. Problemática ambiental*

#### *1.1.1. Sistema climático*

El sistema climático del planeta Tierra posee cinco principales componentes: la atmósfera, la hidrosfera, la criosfera, la litosfera y la biosfera. Cada uno de estos subsistemas son abiertos, interactivos e interconectados por procesos de retroalimentación complejos y una gran variedad de escalas de tiempo. El sistema climático evoluciona en el tiempo bajo la influencia de su propia dinámica interna y por cambios en factores externos que afectan el comportamiento global, llamados también “fuerzas” (Ussiri & Lal, 2017).

Así, la radiación solar es el principal mecanismo de fuerza del sistema climático ya que proporciona prácticamente toda la energía que lo controla. En consecuencia, el clima del planeta Tierra está determinado por la cantidad y la distribución de la radiación solar entrante (Trenberth, Fasullo, & Kiehl, 2009). De manera que depende indirectamente de factores como la composición atmosférica y las erupciones volcánicas (Baede *et al.*, 2001).

En consecuencia, un balance de la radiación será útil para elucidar los mecanismos responsables del cambio climático del planeta. En este sentido, en la Figura 1.1 se esquematiza la distribución global de la radiación y de la energía promedio de la Tierra (Ussiri & Lal, 2017).



**Figura 1.1** Balance de la radiación y de la energía promedio global de la Tierra. Adaptado de Ussiri y Lal (2017).

Según se ilustra en la Figura 1.1, la Tierra pierde aproximadamente toda la energía que recibe de la radiación solar en forma de radiación infrarroja. En términos generales, cuando la radiación solar alcanza la atmósfera, cierta parte se refleja inmediatamente de vuelta al espacio; mientras que otra parte sigue uno de los dos caminos siguientes: se absorbe en la atmósfera o se absorbe en la superficie terrestre (Ussiri & Lal, 2017).

Una vez que la radiación solar se absorbe sobre la superficie terrestre, esta se calienta y emite radiación infrarroja de vuelta al espacio. No obstante, no toda esta radiación infrarroja logra atravesar la atmósfera, aproximadamente un 40% de la radiación es atrapada por algunos gases presentes en la atmósfera, estos gases se conocen como gases de efecto

invernadero (GHGs, greenhouse gases) por motivos que serán expuestos a continuación (Ussiri & Lal, 2017).

### *1.1.2. Efecto Invernadero Natural*

En correspondencia con lo anterior, el efecto invernadero natural es un proceso en el que ciertos gases de la atmósfera terrestre absorben cierta fracción de la radiación infrarroja emitida por la superficie y la reemiten hacia todas las direcciones. En consecuencia, estos gases generan que el calor (en forma de radiación infrarroja) se mantenga viajando entre la superficie y la atmósfera, o bien, absorbido en la atmósfera. Este fenómeno se clasifica como “natural” porque estaba presente en el sistema climático del planeta aún antes de la perturbación antropogénica (Ussiri & Lal, 2017).

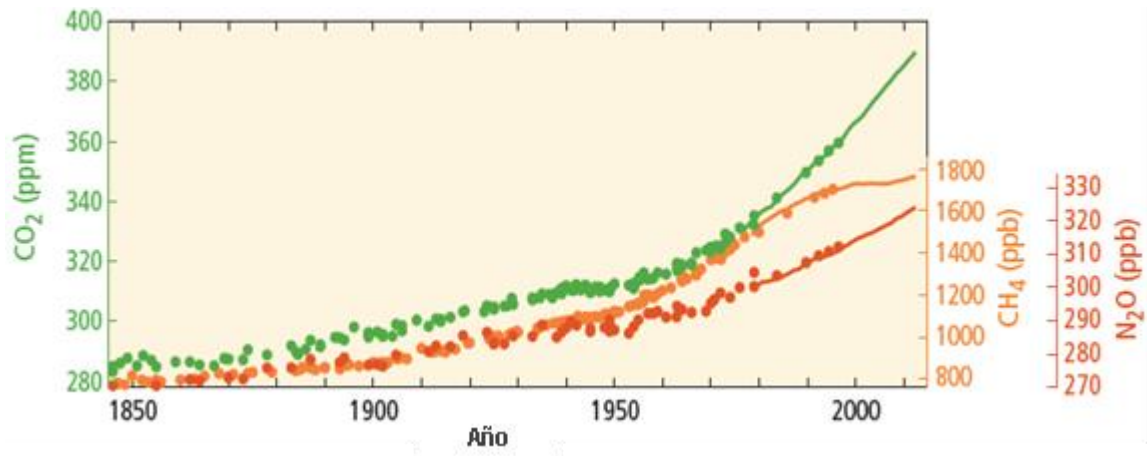
Conjuntamente, los GHGs actúan como una frazada de radiación sobre la superficie, es decir que, los GHGs irradian menos calor hacia el espacio que hacia la superficie, tal como ocurre con una frazada. Esto ocurre porque la cantidad de radiación que un gas emite está en función de su temperatura. Así, los gases en las regiones más altas de la atmósfera (5-10 km de altura) emiten menos radiación que aquellos más cercanos a la superficie (Ussiri & Lal, 2017).

Algunos de los principales gases de efecto invernadero son el vapor de agua (H<sub>2</sub>O (g)), el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el metano (CH<sub>4</sub>) y el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O). Estos gases también son llamados trazas ya que su concentración atmosférica es menor al 1%. Pese a esta baja concentración, su presencia en la atmósfera genera que la temperatura promedio de la

superficie global sea aproximadamente de 14°C y no de -6°C. Por lo que el efecto invernadero natural generó el ambiente propicio para que la vida en el planeta fuera posible (Ussiri & Lal, 2017).

### 1.1.3. Efecto Invernadero Reforzado

Sin embargo, desde 1750 con la Revolución Industrial, las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O han crecido a niveles sin precedentes en los últimos 800,000 años (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014). En la Figura 1.2 se muestra un histórico de las concentraciones atmosféricas de estos gases (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014).



**Figura 1.2.** Concentraciones atmosféricas de CO<sub>2</sub> (verde), CH<sub>4</sub> (naranja) y N<sub>2</sub>O (rojo) determinadas por la información de los núcleos de hielo (puntos) y de mediciones atmosféricas directas (líneas) (ASR5).

El incremento de la Figura 1.2 en las emisiones de ciertos GHGs provocó un desequilibrio en el subsistema atmosférico que a su vez modificó la dinámica interna del

sistema climático global. Por lo tanto, la intervención humana es hoy día el principal factor externo del comportamiento climático global (Ussiri & Lal, 2017).

Es reconocido que las actividades humanas son la causa del incremento en la concentración atmosférica de los GHGs de origen natural (Figura 1.2) y de la introducción a la atmósfera de GHGs artificiales que absorben el calor más potentemente. Algunos de estos gases artificiales son los hidrofluorocarbonos (HFCs), perfluorocarbonos (PFCs) y el hexafluoruro de azufre (HF<sub>6</sub>) (Baede *et al.*, 2001).

En consecuencia, la intervención de la especie humana generó un desequilibrio en la composición de los GHGs presentes en la atmósfera, generando lo que se conoce como Efecto Invernadero Reforzado o Efecto Invernadero Antropogénico. En resumen, la actividad económica de los últimos siglos desencadenó un desbalance energético global y afectó consecuentemente las condiciones térmicas de la Tierra (Ussiri & Lal, 2017).

De tal manera, el Efecto Invernadero Reforzado es la causa del calentamiento global. Asimismo, es el origen de la variación de elementos climáticos como las circulaciones atmosféricas y oceánicas, los ciclos hidrológicos, la dinámica de los glaciares, la productividad de las plantas y la captura terrestre de carbono. Estas variaciones de origen antropogénico son tanto estadísticamente significativas como persistentes por periodos extendidos. Por lo que en conjunto constituyen lo que se conoce como cambio climático (Ussiri & Lal, 2017).

En suma, a pesar de que muchos otros factores influyen el sistema climático, las actividades humanas son la fuerza externa dominante y son responsables de la mayor parte del calentamiento observado en los últimos 50 años (Ussiri & Lal, 2017).

#### *1.1.4. Dióxido de Carbono*

La contribución de cada GHG al Efecto Invernadero Reforzado depende, en gran medida, de dos factores. El primer factor corresponde al intervalo energético en el que el GHG absorbe la radiación infrarroja, mientras que el segundo factor es la rapidez con que la concentración atmosférica del GHG aumenta. Establecido esto, el CO<sub>2</sub> es reconocido como el gas más relevante del Efecto Invernadero Reforzado (Ussiri & Lal, 2017).

Aunado a lo anterior, se estima que la concentración atmosférica del CO<sub>2</sub> supera en un 44% a su valor preindustrial (Etheridge *et al.*, 1996) Además, el CO<sub>2</sub> absorbe fuertemente radiación infrarroja con longitud de onda de 15 μm. Una longitud de onda relevante porque ocurre cerca del pico de la función de cuerpo negro a temperaturas representativas de la atmósfera y de la superficie terrestre (Zhong & Haigh, 2013). Con base en las premisas anteriores, se afirma que el incremento de CO<sub>2</sub> atmosférico ha contribuido en un 72% al Efecto Invernadero Reforzado. Los siguientes gases en la lista, son el CH<sub>4</sub> y el N<sub>2</sub>O con una contribución de 21% y 7%, respectivamente (Houghton, 2009).

Llegado a este punto, es transcendental resaltar que las principales fuentes antropogénicas de CO<sub>2</sub> son derivadas del uso de combustibles fósiles, la manufactura de cemento, la deforestación y los procesos acelerados de descomposición de materia orgánica (Ussiri & Lal, 2017). En este sentido, se ha demostrado el crecimiento acelerado de estas actividades, por lo que se espera que aun en el año 2100 sigan siendo actividades económicas relevantes. Además, se estima que, aunque se frenará la tasa de crecimiento de estas actividades, sus emisiones seguirían fortaleciendo el cambio climático global (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005).

### *1.1.5. Evidencias y riesgos del cambio climático*

El calentamiento y la acidificación del océano, el derretimiento de los glaciares, la pérdida de masa de las capas de hielo en Groenlandia y la Antártida, los cambios en las tasas de precipitación de las regiones en altitudes medias del hemisferio norte y el crecimiento del nivel del mar incorporan evidencias duras del cambio climático ocasionado por las emisiones antropogénicas de GHGs (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014).

Por su parte, se estima que, si la tasa de emisiones de CO<sub>2</sub> permanece sin cambio, la temperatura promedio de la superficie terrestre incrementará entre 3 °C y 5 °C en el próximo siglo. Un incremento tal de la temperatura no ha sido observado aún en el tiempo transcurrido entre la edad de hielo y la actualidad (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014).

Además, las estimaciones convergen en afirmar que los cambios en la concentración atmosférica de GHGs comprometerán la habitabilidad del planeta, lo que se traduce en inseguridad alimenticia, pérdida de la biodiversidad, cambio abrupto de los ecosistemas, destrucción de la capa de ozono (O<sub>3</sub>) estratosférica e incremento del ozono troposférico (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014).

## *1.2. Acciones para mitigar el cambio climático*

### *1.2.1. Acuerdo de París*

Reconociendo que el cambio climático y sus efectos adversos conciernen a toda la humanidad, la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC, por sus siglas en inglés) entró en vigor el 21 de marzo de 1994 con el objetivo de estabilizar las concentraciones de GHGs hasta un nivel donde se evite la interferencia

perjudicial de la actividad humana sobre el sistema climático del planeta (United Nations Framework Convention, 1992).

Así, la UNFCCC especifica que la estabilización en las concentraciones de GHGs deberá lograrse en un periodo suficiente para permitir que los ecosistemas se adapten al cambio climático y se asegure tanto la producción de alimentos como el avance sostenible del desarrollo económico (United Nations Framework Convention, 1992).

Como resultado, en el 2015 todas las naciones firmaron el Acuerdo de París con base en la UNFCCC. Las naciones acordaron llevar a cabo esfuerzos ambiciosos para combatir el cambio climático y adaptarse a sus efectos. En concreto, se comprometieron a mantener en este siglo el incremento de la temperatura global por debajo de los 2 °C sobre los niveles preindustriales; buscando que la temperatura no crezca más allá de 1.5 °C (Center for Climate and Energy Solutions, 2015).

En el caso particular de México, el país se comprometió a reducir el 50% de sus emisiones de GHGs para el año 2050 con respecto al año 2000. De acuerdo con lo anterior, el país acordó implementar procesos tales como el transporte y almacenamiento de carbono en el sector energético (Cámara de Diputados, 2018).

### *1.2.2. Estrategias para estabilizar los Gases de Efecto Invernadero*

Es reconocido que la estabilización de los gases de efecto invernadero se alcanzará solo cuando exista un equilibrio entre la tasa de su remoción y la tasa de su incorporación a la atmósfera (Intergovernmental Panel on Climate Change., 2005). Desafortunadamente, los sistemas naturales no tienen la capacidad suficiente para remover los GHGs al mismo ritmo



acelerado con el que son emitidos. En consecuencia, es necesario incluir mecanismos artificiales para la remoción de los GHGs (Ussiri & Lal, 2017).

Además, es necesario señalar que no existe una tecnología que individualmente logre descarbonizar la economía global, por el contrario, se requiere diseñar estrategias de descarbonización con tecnologías sinérgicas (Ussiri & Lal, 2017). Estas estrategias deben considerar factores sociales, costos, capacidades, aceptación pública, impacto ambiental y ritmo de introducción de las tecnologías (Ussiri & Lal, 2017).

En síntesis, se propone la aplicación conjunta de las siguientes estrategias: (i) reducir y eliminar eventualmente los combustibles fósiles, (ii) reemplazar los combustibles más intensivos de carbono por combustibles menos intensivos, (iii) reemplazar las tecnologías de combustibles fósiles por alternativas cercanas a carbono cero, (iv) mejorar los sistemas naturales de absorción de carbono y, (v) capturar y almacenar el carbono atmosférico por medio de mecanismos artificiales (Ussiri & Lal, 2017).

### *1.3. Captura y almacenamiento de carbono*

Las opciones que se han planteado para mitigar el cambio climático tienen como objetivo reducir el CO<sub>2</sub> atmosférico a través de mecanismos como la captura de carbono; el uso de combustibles renovables no fósiles; el mejoramiento de la eficiencia energética, entre otros. Entre todos los mecanismos propuestos, solo el secuestro deliberado de carbono ofrece la posibilidad de eliminar directamente el CO<sub>2</sub> atmosférico (Ussiri & Lal, 2017).

La importancia de la captura de carbono es tal que en el año 2005 el Panel Internacional en Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) dedicó un reporte especial al tema. En este informe, la captura y el almacenamiento de CO<sub>2</sub> fue estudiada en el

contexto de otras opciones de mitigación del cambio climático. Este informe no solo demostró que el potencial de la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> es considerable, sino que también expuso que los costos para mitigar el cambio climático pueden disminuirse en comparación con las estrategias donde solo se consideran otras opciones de mitigación del cambio climático. Además, señaló que difícilmente se logrará la estabilización deseada de GHGs si no se considera el mecanismo de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005).

En este mismo informe, se apuntó que la importancia en el futuro de la captura y el almacenamiento de CO<sub>2</sub> dependerá de factores como los incentivos financieros previstos para el despliegue, y de la gestión de los riesgos del almacenamiento (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005).

Partiendo de la premisa anterior, la técnica de captura y el almacenamiento de carbono (CCS, por sus siglas en inglés) busca prevenir la liberación de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, dirigiendo el gas a un depósito viable de carbón (Salvi & Jindal, 2019). De manera que un sistema integral de CCS comprende los siguientes tres procesos: (i) captura y remoción selectiva de CO<sub>2</sub>, (ii) compresión y transporte al sitio de almacenamiento, (iii) almacenamiento en depósitos geológicos y océanos (Salvi & Jindal, 2019).

La CCS puede desarrollarse antes de la combustión (precombustión) mediante el tratamiento del combustible ya sea carbón, petróleo crudo o gas natural; o bien, después a la combustión (postcombustión) mediante la captura y el almacenamiento de los gases efluentes antes de que sean emitidos a la atmósfera (Salvi & Jindal, 2019).

Algunas de las tecnologías más estudiadas para el proceso de captura de carbono (CC) son la captura por absorción, por adsorción y de separación por membrana (Herzog &

Golomb, 2004). La Tabla I.I expone los principales retos y oportunidades de cada una de estas tecnologías de captura (Al-Mamoori, Krishnamurthy, Rownaghi, & Rezaei, 2017).

**Tabla I.I.** Retos y oportunidades de las tecnologías de la captura de carbono.

<b>Tecnología</b>	<b>Retos</b>	<b>Oportunidades</b>
<b>Absorción</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corrosión del equipo</li> <li>• Degradación de las aminas</li> <li>• Requisitos energéticos altos</li> <li>• Penalización energética alta</li> <li>• Impacto ambiental</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejora de las tecnologías de absorción comercialmente viables</li> <li>• Uso de Líquidos Iónicos</li> <li>• Uso de aminas avanzadas</li> </ul>
<b>Membrana</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Uso intensivo de energía para aplicaciones de post-combustión</li> <li>• Costos de fabricación altos</li> <li>• Inadecuada para temperaturas altas</li> <li>• Baja selectividad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Membranas compuestas</li> <li>• Membranas de matriz mixta</li> <li>• Procesos híbridos de membrana y criogenia.</li> </ul>
<b>Adsorción</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja estabilidad a largo plazo frente a las impurezas y la humedad.</li> <li>• Caída de la presión y desgaste del adsorbente</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorbentes compuestos</li> <li>• Adsorbentes estructurados</li> <li>• Ciclos rápidos de cambio</li> <li>• Procesos híbridos de membrana y adsorción por oscilación de presión (PSA)</li> </ul>

La captura por absorción es la tecnología más avanzada, ya se implementa a escala industrial y demuestra alta capacidad de captura. No obstante, como se expone en la Tabla I.I, su penalización energética es alta dados los requisitos energéticos para la regeneración de los solventes utilizados (Markewitz *et al.*, 2012) (White, Strazisar, Granite, Hoffman, & Pennline, 2003). Lo anterior está estrechamente relacionado con el hecho de que los gases efluentes producidos después de la combustión se encuentran a una temperatura de 700-900 K por lo que es necesario invertir energía en enfriarlos si se escoge un método de absorción húmeda (Ochoa-Fernández, Rønning, Grande, & Chen, 2006). De esta manera, el estudio de la captura por adsorción es propuesto con el fin de combatir los inconvenientes de la captura por absorción (Yu, Huang, & Tan, 2012).

#### 1.4. Captura de carbono por adsorción

En este sentido, la adsorción refiere al mecanismo mediante el cual ciertos iones, átomos o moléculas se adhieren a una superficie. Los iones, átomos o moléculas forman una capa llamada adsorbato sobre el material al que se adhieren, conocido como adsorbente. El término adsorción involucra fenómenos tanto de fisisorción (interacción van der Waals) como de quimisorción (enlace covalente) (Ben-Mansour *et al.*, 2016).

Entre las ventajas de la adsorción sobre la absorción como tecnología de captura de carbono, destacan: (i) la reducción de costos energéticos destinados a la regeneración del adsorbente, (ii) el ahorro energético derivado de no requerir disminuir la temperatura del efluente para desarrollar la captura, (iii) la reducción de costos en lo general, (iv) la reducción de la huella ambiental ya que no se emplean amino-solventes, (v) la oportunidad de acoplar la técnica a cualquier planta de poder y (vi) la posibilidad de cubrir un intervalo amplio de condiciones de presión y temperatura (Bui *et al.*, 2018).

La captura por adsorción puede aplicarse en técnicas de postcombustión y de precombustión para procesar flujos de industrias como la de alimentos y bebidas, petroquímica, acero, pulpa y papel, gas natural y cemento; o bien, en la captura directa de CO<sub>2</sub> del aire (Bui *et al.*, 2018). Además, la captura de carbono por adsorción puede ser estable a bajas temperaturas o a altas temperaturas (Bui *et al.*, 2018).

Con respecto a lo anterior, está reconocido que todos los materiales que capturan a altas temperaturas son quimisorbentes, alguno de ellos son hidrotalcitas, óxidos alcalinos y alcalinotérreos, silicatos alcalinos, circonatos y sales dobles. Mientras que, a bajas temperaturas, se emplean los materiales porosos convencionales como lo son materiales a

base de carbón, zeolitas, estructuras metal-orgánicas (MOFs), redes poliméricas porosas (PPNs) y tamices moleculares, todos ellos fisisorbentes; también, se emplean materiales quimisorbentes como las aminas soportadas (Al-Mamoori *et al.*, 2017).

De acuerdo con Pfeiffer los materiales captore de carbono deben de cubrir idealmente los siguientes aspectos: (i) alta selectividad y capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a temperaturas elevadas, (ii) cinéticas adecuadas de sorción/desorción de CO<sub>2</sub>, (iii) buena ciclabilidad en los procesos de sorción/desorción y (iv) buenas propiedades mecánicas e hidrotérmicas (Pfeiffer, 2010).

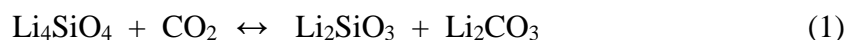
En este sentido, se ha observado que los cerámicos cumplen con estas propiedades ideales. Un cerámico alcalino es un óxido metálico binario, donde al menos uno de los metales es un elemento alcalino. Después de que Nakagawa y Ohashi demostraron que el circonato de litio capturaba CO<sub>2</sub> a altas temperaturas, se han estudiado otros cerámicos alcalinos en la captura a altas temperaturas. Los más estudiados son los circonatos de litio (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Li<sub>6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), los silicatos de litio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) y el metacirconato de sodio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) (Pfeiffer, 2010).

### *1.5. Ortosilicato de litio*

En particular, el ortosilicato de litio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) es uno de los adsorbentes más prometedores. Su alta capacidad de captura, baja temperatura de regeneración (< 750 °C) y su alta estabilidad (Kato, Yoshikawa, & Nakagawa, 2002) lo convierten en un material idóneo en procesos de captura en postcombustión (Seggiani, Puccini, & Vitolo, 2013).

Además, su rendimiento en la adsorción y desorción posibilita diseñar procesos donde se utilicen los residuos caloríficos de alta temperatura, provenientes de las plantas industriales o de generación de energía (J. Liu et al., 2019).

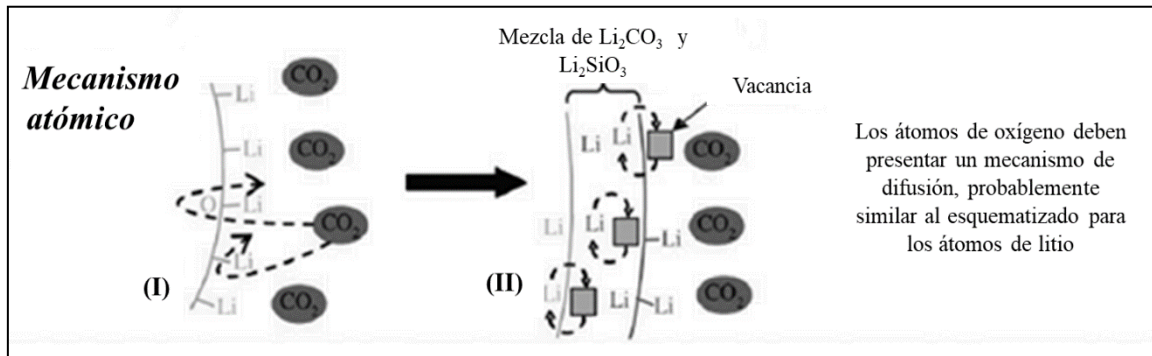
Se ha reportado que el mecanismo de quimisorción de CO<sub>2</sub> en el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ocurre a través de la reacción 1 (Pfeiffer, 2010). A pesar de que el mecanismo de captura del Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> es similar al reportado para los circonatos de litio, se ha demostrado que el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> captura mucho mejor el CO<sub>2</sub> por los siguientes motivos: la captura no es afectada por la presencia de vapor, el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> captura hasta 30 veces más CO<sub>2</sub> y su tasa de sorción es mucho más rápida (Pfeiffer, 2010).



El mecanismo de captura del Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> es similar al reportado para todos los cerámicos de litio. La captura de CO<sub>2</sub> sobre los cerámicos alcalinos constituye una reacción química de ácido-base: mientras que la molécula de CO<sub>2</sub> tiene un carácter muy ácido, los cerámicos alcalinos poseen propiedades básicas (Pfeiffer, 2010).

Asimismo, se ha reportado que la reacción de captura sobre los cerámicos alcalinos ocurre en dos etapas. En una primera etapa, las moléculas de CO<sub>2</sub> se quimisorben sobre la superficie del ortosilicato, formando carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y metasilicato de litio (Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) como óxido residual, la formación de estos productos ocurre congruentemente con la reacción 1. Cuando la capa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> termina de formarse sobre la superficie del Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, la captura de CO<sub>2</sub> continúa mediante un proceso de difusión de los átomos de litio y oxígeno a través de la capa del carbonato. Se ha propuesto que este proceso de difusión ocurre mediante un mecanismo de vacancias, se asume que los átomos de oxígeno se

difunden mediante un mecanismo similar. Una vez que los átomos se han difundido, ocurre la captura de CO<sub>2</sub> en el bulto (Pfeiffer, 2010). La Figura 1.4 ilustra el mecanismo antes descrito.



**Figura 1.4.** Mecanismo de la captura de carbono sobre Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. Adaptado de Pfeiffer (2010).

En congruencia con el mecanismo de la Figura 1.4, la capacidad teórica máxima de captura de CO<sub>2</sub> correspondiente al Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> es de un mol de CO<sub>2</sub> por cada mol del adsorbente, es decir, 36.7% en masa. Sin embargo, la capacidad experimental máxima observada es de 35% en un flujo de CO<sub>2</sub> puro (Seggiani *et al.*, 2013).

Desde el 2002, se han publicado estudios sobre la captura del Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. Así, Seggiani reportó el dopaje del cerámico con vías de mejorar su reactividad a altas temperaturas (Seggiani *et al.*, 2013). Similarmente, Gauer y Heschel, así como Ortiz-Landeros y compañeros de trabajo demostraron que el dopaje en Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> con vacantes o heteroelementos puede mejorar su adsorción de CO<sub>2</sub> a temperaturas moderadas (Gauer & Heschel, 2006). Essaki *et al.* reportaron que las propiedades de adsorción del cerámico están fuertemente afectadas por la temperatura de operación; observando una velocidad de sorción máximo en el intervalo entre 550 °C y 600 °C (K. Essaki, Kato, & Uemoto, 2005; Kenji Essaki, Kato, & Nakagawa, 2006; Kenji Essaki, Nakagawa, Kato, & Uemoto, 2004) (Duan *et al.*, 2013).

Por su parte, Venegas *et al.* investigaron el efecto del tamaño de partícula sobre la captura del silicato y descubrieron que el tamaño de las partículas repercute en la estabilidad térmica del material durante los ciclos de sorción-desorción de CO<sub>2</sub>, observando que la sublimación de litio tiene lugar en partículas pequeñas (Venegas, Fregoso-Israel, Escamilla, & Pfeiffer, 2007).

No obstante, a la fecha no existe algún informe de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> enfocado en reutilizar el CO<sub>2</sub> capturado convirtiéndolo en productos de valor agregado mediante una transformación química catalizada por el mismo material.

### 1.6. *Captura y utilización de carbono*

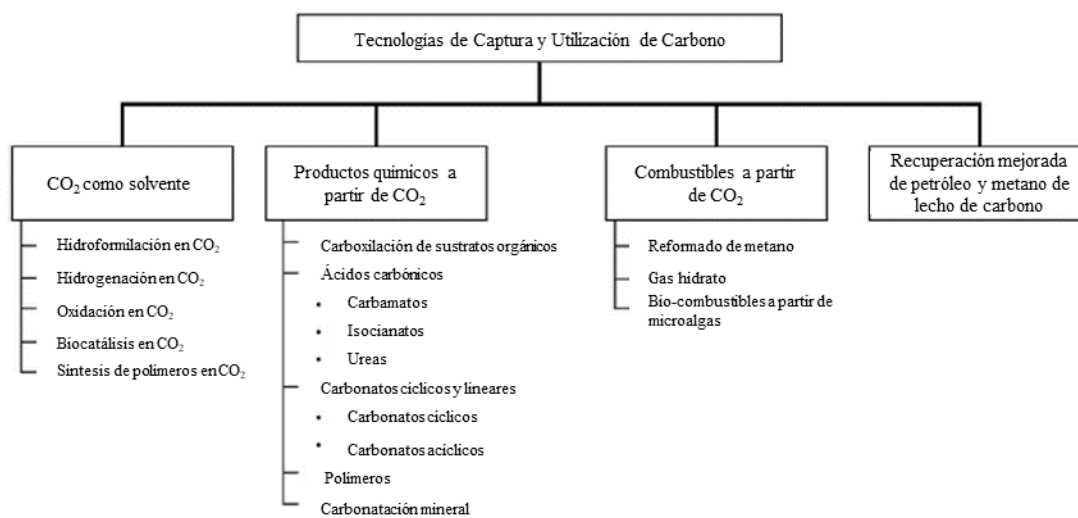
La tecnología de CCS todavía tiene algunas limitaciones por resolver, una de las más relevantes está estrechamente relacionada a las restricciones de los sitios de almacenamiento de carbono. En consecuencia, es necesario encontrar propuestas más sostenibles, de modo que se pueda ofrecer un negocio rentable a las compañías que adapten en sus plantas una tecnología de captura de carbono. Así, una propuesta preponderante consiste en utilizar el CO<sub>2</sub> como una fuente ilimitada de carbono, de manera que pase de ser un GHG a un producto renovable y de valor (Rahman *et al.*, 2017).

De esta manera, la captura y utilización de carbono (CCU, por sus siglas en inglés) es una tecnología que propone la reutilización del CO<sub>2</sub> emitido por las plantas energéticas o industriales en productos de valor agregado. Esta tecnología involucra capturar el CO<sub>2</sub> de fuentes puntuales y utilizarlo en: productos químicos y biológicos o en la inyección bajo



tierra para la recuperación mejorada de petróleo (EOR, por sus siglas en inglés) y el metano de lecho de carbón (ECBM, por sus siglas en inglés). El principal objetivo de la tecnología CCU consiste en lograr una sinergia económica ya sea aprovechando el CO<sub>2</sub> en una vía directa o indirecta (Goel, 2017).

Baena-Morena et al. estructuraron los métodos propuestos de CCU en cuatro diferentes categorías: (i) utilización de CO<sub>2</sub> como solvente, (ii) producción de sustancias químicas a partir de CO<sub>2</sub>, (iii) fabricación de combustibles y, (iv) recuperación mejorada de petróleo (EOR) y de metano en lecho de carbono (ECBM). Así, la Figura 1.5 resume en esta clasificación las tecnologías de CCU más estudiadas (Baena-Moreno *et al.*, 2019).

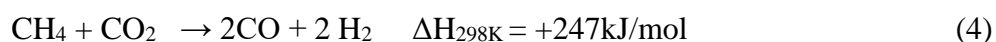
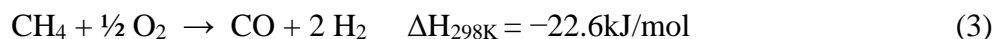
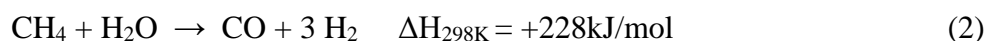


**Figura 1.5.** Tecnologías de captura y utilización de carbono. Traducido de Baena-Moreno *et al.*( 2019).

Aun cuando el proceso de utilización de CO<sub>2</sub> en productos químicos se conoce y emplea desde hace más de un siglo, las tecnologías de CCU están cobrando más relevancia dado el panorama global de cambio climático; intensificando las tendencias de investigación hacia el desarrollo de opciones ingenieriles para la industria energética (Goel, 2017).

Por lo que respecta a los proyectos de captura de CO<sub>2</sub> para la transformación de combustible, se prevé que estos sean capaces de incrementar la inversión temprana en el transporte y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (International Energy Agency, 2017). Aunado a lo anterior, la clasificación de la Figura 1.5 expone tres procesos principales para la conversión de combustibles a partir de CO<sub>2</sub>. El primero de estos procesos corresponde la obtención de gas de síntesis “*syngas*” a partir del reformado de metano; mientras que el segundo refiere a la obtención de hidratos a partir de CO<sub>2</sub>; y el último refiere a la obtención de biocombustibles a partir de microalgas (Baena-Moreno *et al.*, 2019). Por lo general, estos procesos involucran reacciones de reformado, típicamente reformado de hidrocarburos y carbonos o reacciones de hidrogenación (Baena-Moreno *et al.*, 2019).

La obtención de *syngas* a partir del reformado de metano puede desarrollarse por tres vías distintas: reformado de vapor (SRM, por sus siglas en inglés) oxidación parcial (PO, por sus siglas en inglés) y reformado seco (DRM, por sus siglas en inglés; las reacciones 2, 3 y 4 ilustran estos tres procesos, respectivamente (Baena-Moreno *et al.*, 2019).



El proceso de SMR (2) es la tecnología convencional para la producción de hidrógeno a partir de combustibles de hidrocarburos. Aproximadamente el 75% del hidrógeno que se produce se obtiene a partir de este proceso por su alto rendimiento en comparación con las otras dos alternativas (Baena-Moreno *et al.*, 2019).

Las diferencias entre los tres procesos radican en su cinética, su energía de activación, la proporción H<sub>2</sub>/CO del gas producido y el oxidante empleado. En la reacción de SRM se utiliza agua como oxidante (reacción 2), en la de PO se utiliza oxígeno (reacción 3) y en la de DRM se utiliza CO<sub>2</sub> (reacción 3) (Baena-Moreno *et al.*, 2019).

### *1.6.1. Reformado seco de metano*

En correspondencia con lo anterior, la tecnología de DRM es la más prometedora porque utiliza dos GHGs abundantes en la manufactura de un producto útil y de gran importancia industrial, al mismo tiempo se plantea como una opción para reducir las emisiones netas de estos gases a la atmósfera (Baena-Moreno *et al.*, 2019).

El uso de catalizadores en el DRM es de gran importancia para maximizar la producción de syngas. Los catalizadores no solo aumentan la velocidad de la reacción, sino que también reducen la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción. Dentro de los numerosos materiales que pueden ser usados como catalizadores, se ha encontrado que los metales nobles muestran un rendimiento prometedor en términos de conversión y selectividad hacia la formación de syngas, el rutenio y el rodio son metales nobles particularmente activos en el DRM. Por su parte, el níquel, también ha demostrado actividad en esta reacción y, como metal de transición, es prometedor por su bajo costo y su abundancia. En términos comerciales, el níquel es un catalizador que se emplea con regularidad. No obstante, se ha reportado una desactivación a largo plazo en este metal asociada a la formación de coque (Goel, 2017).

Muchos autores han concluido que la reacción principal y más deseada de DRM está favorecida termodinámicamente arriba de los 730 °C, aunque para alcanzar proporciones

$H_2/CO = 1:1$  en el syngas con una mínima formación de coque y una alimentación de  $CO_2/CH_4 = 1$ , se requieren temperaturas mayores a  $900^\circ C$ . A esta temperatura las reacciones secundarias responsables de la formación de coque no son favorecidas, excepto por la reacción de descomposición de metano que es endotérmica. La máxima formación de carbono ocurre usualmente a temperaturas entre  $100$  y  $300^\circ C$ , que se favorecen por una alimentación de  $CO_2/CH_4$  superior a la unidad, dada la presencia de  $H_2$  (Baena-Moreno *et al.*, 2019).

A pesar del gran potencial ambiental del DRM, este proceso no puede considerarse como maduro industrialmente. Desventajas como los altos requisitos energéticos de la reacción y la rápida formación de coque, convierten al DRM en un proceso poco práctico que requiere de desarrollos adicionales. Para abordar estas dificultades, se ha propuesto el uso de materiales con dos funciones, una función como catalizador y otra como captor de carbono con el objetivo de eliminar el  $CO_2$  remanente o reducir los procesos de desactivación por depósito de coque en la superficie (Mendoza-Nieto, 2018).

### *1.7. Materiales bifuncionales*

En los últimos años, se han reportado estudios donde se utilizaron catalizadores bifuncionales (capaces de capturar  $CO_2$  y favorecer la reacción deseada) en procesos de SMR y DMR. En este sentido, Dewoolkar & Vaidya doparon con níquel una hidrotalcita y la promovieron con Ce y Zr. Posteriormente, demostraron la actividad bifuncional de la hidrotalcita (dopada y promovida) en un proceso de SESMR (reformado de vapor de metano promovido por sorción). Demostraron que la alta área superficial del material y su basicidad fueron factores importantes en la inhibición tanto de la formación de coque como de

reacciones no deseadas. Además, la estabilidad cíclica del material promovido mejoró respecto a la hidrotalcita sin promoción (Dewoolkar & Vaidya, 2017). Similarmente, Radfarnia & Iliuta utilizaron un material de CaO-Zr/Ni para capturar dióxido de carbono y producir hidrógeno por medio de la reacción de SESMR (Radfarnia & Iliuta, 2014).

Por su parte, Liu y sus colaboradores soportaron nanopartículas de níquel sobre un material zeolítico, exponiendo que el material con las nanopartículas soportadas demostró una actividad bifuncional en la sorción de CO<sub>2</sub> y en la catálisis de la reacción de conversión con CO<sub>2</sub> de alquinos terminales en ácidos propiólicos (Liu, Ma, Niu, Yang, & Cheng, 2015).

Por lo que respecta al DRM, la utilización de materiales bifuncionales ha sido reportada con menos frecuencias que en el proceso de SRM. Sin embargo, se han obtenido resultados interesantes en los estudios dedicados a este tema. Por ejemplo, Mendoza-Nieto y sus colaboradores doparon con níquel al circonato de sodio y encontraron un incremento considerable en la actividad catalítica del circonato de sodio, no sólo porque se logró producir más hidrógeno sino también porque ocurrió a temperaturas drásticamente reducidas (Mendoza-Nieto *et al.*, 2018).

## **CAPÍTULO 2.**

### **HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

#### *2.1 Hipótesis*

La adición de níquel en la superficie del ortosilicato de litio modificará sus propiedades composicionales y texturales, de manera que cambiará la capacidad de quimisorción de dióxido de carbono del material. La adición de níquel promoverá la actividad catalítica del material en los procesos de (i) reformado seco de metano y (ii) captura de carbono sucedida por reformado seco de metano.

#### *2.2 Objetivos*

##### *2.2.1 Objetivo general*

Determinar los efectos generados por la adición de níquel en el ortosilicato de litio en (i) distintas condiciones fisicoquímicas de captura de dióxido de carbono, (ii) la reacción de reformado seco de metano y (iii) el doble proceso de captura de dióxido de carbono sucedida por la reacción de reformado seco de metano.

##### *2.2.2 Objetivos particulares*

- Sintetizar el ortosilicato de litio mediante el método de estado sólido.
- Adicionar una carga de 10% en masa de níquel sobre el ortosilicato de litio efectuando el método de impregnación húmeda.
- Caracterizar las propiedades estructurales y microestructurales de los dos materiales sintetizados.

- Determinar los efectos generados sobre la captura de dióxido de carbono por la adición de níquel en el ortosilicato de litio utilizando la técnica de termogravimetría bajo diferentes condiciones fisicoquímicas:
  - a) Pruebas dinámicas de 30 a 800 °C en una atmósfera saturada de dióxido de carbono.
  - b) Pruebas isotérmicas entre 550 y 675 °C en una atmósfera saturada de dióxido de carbono.
- Determinar los efectos generados por la adición de níquel en el ortosilicato de litio sobre la actividad catalítica del material en el reformado seco de metano, desarrollando:
  - a) Pruebas dinámicas de 200 a 800 °C en un flujo con una mezcla 1:1 de dióxido de carbono y metano, balanceado con nitrógeno.
  - b) Pruebas isotérmicas a altas temperaturas (600 - 800 °C) en un flujo con una mezcla 1:1 de dióxido de carbono y metano, balanceado con nitrógeno.
- Determinar las condiciones idóneas de temperatura para realizar procesos de captura de dióxido de carbono-desorción de dióxido de carbono-reformado seco de metano en el ortosilicato de litio adicionado con la adición de níquel.

## **CAPÍTULO 3.**

### **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

#### *3.1. Síntesis*

##### *3.1.1. Síntesis de estado sólido*

El método de síntesis de estado sólido es el más antiguo y simple entre los métodos de preparación de sólidos inorgánicos. Consiste en mezclar los reactivos en forma de polvo y calentarlos posteriormente durante un tiempo prolongado (West, 2014). Las reacciones de estado sólido son lentas porque la mezcla de los polvos suele permanecer heterogénea en un nivel atómico incluso después de la molienda, de manera que los procesos difusivos constituyen el paso limitante de este tipo de reacciones. En consecuencia, es necesario desarrollar tratamientos a altas temperaturas para facilitar la movilidad de los átomos (West, 2014).

En el presente, se sintetizó el ortosilicato de litio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) por el método de estado sólido, usando como precursores óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ , grado analítico, Aldrich) y óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ , 97%, Aldrich). Puesto que el litio tiende a sublimarse, se utilizó un 10% de exceso en masa de  $\text{Li}_2\text{O}$ . De esta manera, la reacción se llevó a cabo con una proporción Li: Si de 4.1:1. Los polvos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{O}$  se mezclaron mecánicamente y se sometieron a un tratamiento térmico a 800 °C durante 6 horas.

##### *3.1.2. Impregnación húmeda*

Por otra parte, la impregnación húmeda es un método convencional para la síntesis de catalizadores sólidos soportados (Carballo, 2002). Este método consiste en sumergir el soporte en un exceso de la solución que contiene el metal a cargar, así, la carga sobre el



soporte será equivalente a la suma entre la cantidad de solución ocluida en los poros y la adsorbida en la superficie de los poros (Scatterfield, 1996). En correspondencia, en un material no poroso, la carga será equivalente a la cantidad adsorbida sobre su superficie.

Después de la síntesis de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , se depositó óxido de níquel (NiO) sobre el silicato por medio del método de impregnación húmeda. Para ello, se utilizó una proporción en masa de Ni:  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  de 1:10. El precursor empleado fue nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Aldrich), mismo que fue disuelto en una solución acuosa. Al cabo de lo cual, se realizó la impregnación del ortosilicato de litio. La impregnación se llevó a cabo utilizando una proporción de 1 mL de solución por 1 g de silicato. Se obtuvo un producto sólido después de un tratamiento térmico a 600 °C durante 3 horas. En lo posterior, el material obtenido con la carga de níquel será designado como NiO- $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

## 3.2. Caracterización

### 3.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de caracterización por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es comúnmente rápida y no destructiva. Esta técnica se usa ampliamente para el análisis de materiales monocristalinos y policristalinos. Es la técnica por excelencia que otorga información sobre las fases cristalinas presentes en una muestra (Smith, 1992).

Como su nombre lo indica, la técnica fundamenta sus principios en el fenómeno de difracción; por lo que para entender la técnica es necesario abordar primero este fenómeno. La difracción es un fenómeno ondulatorio que ocurre cuando la radiación electromagnética es esparcida al interactuar con un arreglo periódico de “rendijas”. La condición para que esto ocurra es que los espacios entre los centros de esparcimiento sean del mismo orden de

magnitud que la longitud de onda de la radiación. En el caso de una red cristalina, estos centros están constituidos por los sitios de red (Smith, 1992).

Una vez que la radiación es dispersada por los sitios de red del cristal, ocurre en mayor medida una interferencia destructiva de los rayos resultantes, generando su cancelación. De esta manera, solo en algunas direcciones características ocurre un reforzamiento de los rayos, cuyo resultado es un haz fuerte de rayos X. La condición para que ocurra una interferencia constructiva se expresa matemáticamente por la ecuación 5, mejor conocida como la ley de Bragg. Así, la interferencia constructiva ocurre solo cuando el ángulo de incidencia y el ángulo de difracción,  $\theta$ , satisfacen la condición:

$$n\lambda = d \sin 2\theta \quad (5)$$

donde  $n$  es cualquier número entero positivo,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos y  $d$  es el espacio perpendicular entre los planos de la red (Smith, 1992)..

En correspondencia con lo anterior, durante el desarrollo del método de difracción de rayos X, la muestra se expone a un haz monocromático de fotones, algunos de los cuales interactúan con la muestra y generan la radiación característica esparcida de rayos X. Posteriormente, se utiliza un detector de fotones para cuantificar la intensidad del haz de rayos X a lo largo de los ángulos  $2\theta$ . Obteniendo un patrón que relaciona la intensidad del haz contra el ángulo  $2\theta$ . Así, es posible afirmar que el patrón de difracción es la huella dactilar de un material cristalino (Smith, 1992).

Por otra parte, las intensidades de los haces salientes dependen del tipo de átomos en el cristal y de su arreglo en la celda unitaria. Puesto que los cristales reales poseen átomos con nubes de electrones, el esparcimiento generado de los saltos electrónicos de la celda unitaria es resultado de efectos de interferencia complejos que fortalecen ciertos haces y debilitan otros (Smith, 1992).

Aunado a lo anterior, en el presente se caracterizaron estructuralmente las muestras  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$  empleando la técnica de difracción de rayos X, los patrones de difracción se tomaron en el intervalo  $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  con una velocidad del goniómetro de  $1.16^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$ , usando un difractor Siemens D5000 acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobalto ( $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$ ). Los compuestos se identificaron convencionalmente usando la Base Abierta de Datos de Cristalografía (COD, por sus siglas en inglés).

### 3.2.2. *Medición de área específica*

En un proceso de catálisis heterogénea, la reactividad de un material está estrechamente relacionada con el área de su superficie. En ello, radica la importancia de los métodos de medición del área específica de un sólido. En este sentido, la adsorción de nitrógeno es un método para estimar el área específica de un sólido mediante la fisisorción de un gas inerte. El área de la muestra se calcula utilizando el volumen de gas adsorbido y el diámetro promedio de la molécula de gas usada como adsorbato (Yates, 1992).

Clásicamente, las mediciones se llevan a cabo utilizando una muestra desgasificada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido a la cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas de  $\text{N}_2$ . El modelo más utilizado para determinar el área de las muestras es el conocido como modelo Brunauer Emmet Teller (BET) (Yates, 1992).

Después de la caracterización estructural por difracción de rayos X, se procedió a determinar las propiedades texturales de las muestras  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$ . Para ello, se

llevó a cabo la técnica de adsorción/de  $N_2$ . Posteriormente, el área específica de las muestras se determinó a partir de los resultados de la técnica de adsorción/desorción de  $N_2$  empleando el modelo BET. La adsorción/desorción de  $N_2$  se desarrolló en el equipo de la marca Bel-Japan modelo Minisorp II, a una temperatura de 77K. Previamente, la muestra fue desgasificada a en una atmósfera de vacío durante 12 horas.

### 3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) utiliza un haz enfocado de electrones acelerados para determinar la topografía, morfología y composición de los materiales (Sharma, Verma, Khan, Kumar, & Khan, 2018).

Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, esta emite señales de electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés), electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés), fotones (rayos-X) y luz visible (catodoluminiscencia). Según el tipo de señal que se analice se puede obtener distintos tipos de información de la muestra. Así, los electrones secundarios brindan información sobre la morfología y la topografía de la muestra, los electrones retrodispersados señalan el contraste en muestras con una composición de múltiples fases y los rayos X brindan información sobre la composición elemental (Sharma *et al.*, 2018)

Posterior a la caracterización por difracción de rayos X y la evaluación de las propiedades texturales por adsorción de  $N_2$ , se procedió a estudiar la microestructura de los materiales  $Li_4SiO_4$  y  $NiO-Li_4SiO_4$  por medio de microscopía SEM. Con la intención de distinguir la presencia de las fases cristalinas, algunas de las imágenes obtenidas se formaron a partir de la señal de electrones dispersados. Para ello, se empleó un microscopio JEOL

JMS-7800F de emisión de campo con una diferencia de potencial de 10 kV. Previo al análisis, las muestras se depositaron en una cinta de carbono.

#### *3.2.4. Termogravimetría*

La termogravimetría (TG) es una técnica utilizada para determinar los cambios en la masa de una muestra con respecto a la temperatura: la muestra se coloca dentro de un horno y los cambios en su masa se monitorean por medio de una termobalanza. Las aplicaciones más comunes de esta técnica son el estudio de la descomposición y la estabilidad térmica de un material. No obstante, existen muchas reacciones que involucran un cambio de masa, tales como, la deshidratación, la desorción, la descomposición y la oxidación; por lo que la aplicación de la técnica puede extenderse ampliamente (Leng, 2013).

La técnica de TG determina el cambio de masa de una muestra en función de la temperatura en el modo dinámico o en función del tiempo en el modo isotérmico. De tal manera, las curvas TG se grafican como el cambio de masa expresado en porcentaje contra la temperatura o el tiempo (Leng, 2013).

Una vez que las muestras fueron caracterizadas estructural y microestructuralmente, se desarrollaron las pruebas de la captura de dióxido de carbono en una termobalanza Q500HR de TA Instruments. Las muestras  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$  se trataron dinámicamente de 30 a 800 °C con una tasa de calentamiento de 5 °C/min. Conjuntamente, se desarrollaron experimentos isotérmicos a temperaturas entre 550 °C y 675 °C. Todas estas pruebas se desarrollaron usando ~30 mg de muestra y un flujo de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ , Praxair grade 3.0) de 60 mL/min. Después del análisis isotérmico de captura de  $\text{CO}_2$ , algunos materiales se caracterizaron nuevamente por XRD y SEM.

### 3.3 Pruebas catalíticas

Después del análisis de captura de CO<sub>2</sub>, se evaluó el rendimiento catalítico de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> en la reacción de reformado de metano seco (DMR) utilizando 200 mg de muestra en un reactor catalítico Bel-Rea de Bel-Japón. El proceso DMR se realizó de 200 a 900 °C (con una rampa de calentamiento de 2 °C/min) usando 60 mL/min de una mezcla de gases compuesta de 5 mL/min de CH<sub>4</sub> (Praxair grado 5.0), 5 ml / min de CO<sub>2</sub> (Praxair grado 3.0) y 50 ml de N<sub>2</sub> (Praxair grado 4.8). Usando la misma proporción de mezcla de gases, se realizaron experimentos isotérmicos a 700 °C, 725 °C, 750 °C y 775 °C.

También se realizaron experimentos con captura previa de CO<sub>2</sub>. Primero, las muestras se carbonataron isotérmicamente a 675 °C durante 3 horas, utilizando 60 mL min de una mezcla de gases compuesta de 5 mL/min CO<sub>2</sub> y 55 mL/min de N<sub>2</sub>. La mezcla de gases se cambió (cuando se logró la estabilización a 725 °C) a una composición de 5 mL/min de CH<sub>4</sub> y 55 ml de N<sub>2</sub> durante 3 h. Se realizaron experimentos similares, pero manteniendo la temperatura a 675 °C, calentando a 750 °C y calentando hasta 775 °C. Finalmente, el rendimiento catalítico de NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> en la reacción de descomposición de metano se estudió dinámicamente de 200 a 900 °C utilizando una composición de gas de 5 mL/min de CH<sub>4</sub> y 55 mL/min de N<sub>2</sub>.

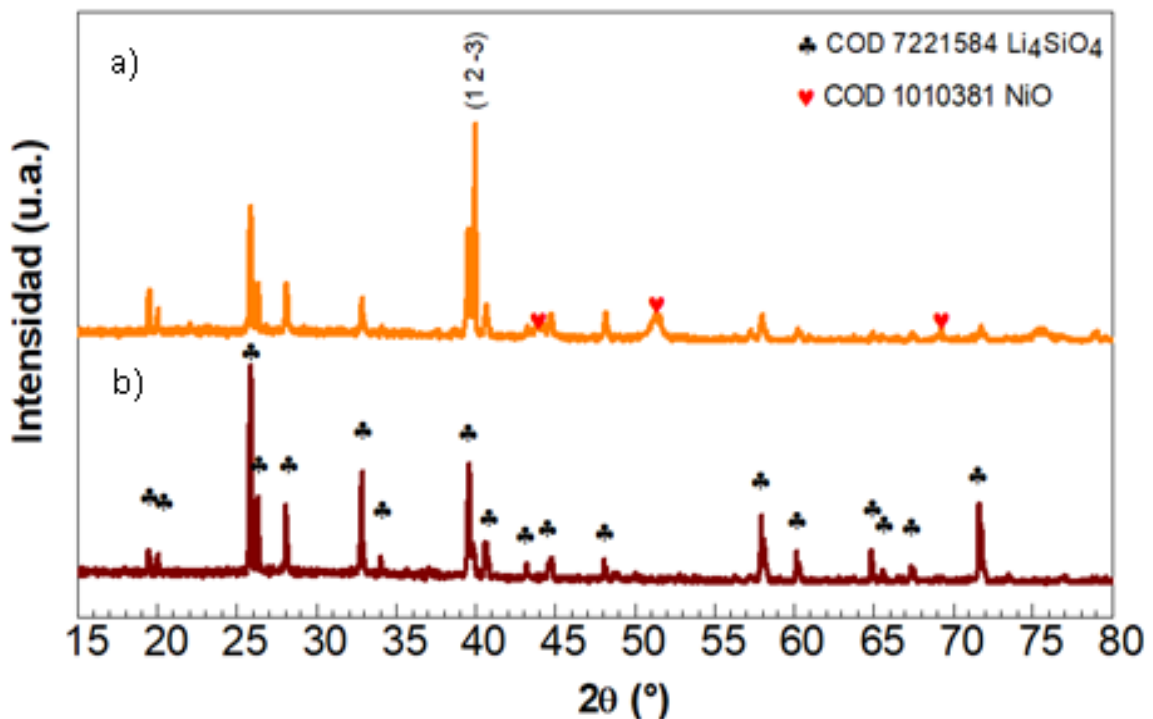
Los productos de la reacción se analizaron cada 30 °C hasta 900 °C (experimentos dinámicos), o cada 12.1 min (experimentos isotérmicos), utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 con una columna Carbonex-1000. Después de los experimentos isotérmicos de DMR, algunos productos se caracterizaron nuevamente por XRD y SEM.

## CAPÍTULO 4.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Síntesis y caracterización de las muestras $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ y $\text{NiO} - \text{Li}_4\text{SiO}_4$

La Figura 4.1 expone los patrones de difracción de las muestras  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{NiO} - \text{Li}_4\text{SiO}_4$ . En correspondencia con lo esperado, el patrón de difracción de la muestra etiquetada como  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  presentó las reflexiones características del ortosilicato de litio. El patrón de difracción del ortosilicato de litio se encuentra en la base de datos COD (Crystallography Open Database) con el código 7221584 (Grasso *et al.*, 2018).



**Figura 4.1.** Diffractogramas de las muestras (a)  $\text{NiO} - \text{Li}_4\text{SiO}_4$  y (b)  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$

Otros silicatos de litio diferentes a  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  pueden ser obtenidos mediante la síntesis de estado sólido al mezclar en distintas proporciones óxido de litio  $\text{Li}_2\text{O}$  y óxido de silicio  $\text{SiO}_2$  (Duan *et al.*, 2013). En el patrón de difracción de la muestra  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  no se observaron reflexiones características de otros silicatos de litio o de los reactivos empleados durante la

síntesis del material. Por lo tanto, se considera que el ortosilicato de litio en la muestra  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  se encuentra puro.

Por otra parte, el patrón de difracción del material  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$  también presentó las reflexiones correspondientes a la estructura cristalina del ortosilicato de litio. Sin embargo, las intensidades relativas de estas reflexiones no corresponden totalmente a las del patrón de la muestra  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . La reflexión que mejor ilustra lo anterior corresponde al plano (1 2 -3). Este cambio en las intensidades relativas del patrón se adjudica a una reorientación preferencial de los cristales causada por el método de impregnación.

Además de los cambios en la estructura cristalina del ortosilicato de litio observados en el patrón de la muestra  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$ , se presentaron reflexiones a  $43.6^\circ$  y  $50.8^\circ$  en la escala  $2\theta$ , estas reflexiones son propias del óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ), cuyo patrón está indexado en el COD con el código 1010381 (Thomassen, 1940).

Aunado a lo anterior, se desarrolló un refinamiento de Rietveld sobre los dos patrones de difracción de la Figura 4.1, se obtuvieron los parámetros y el volumen de celda de la Tabla IV.I. En el Apéndice B se exponen las imágenes correspondientes a este refinamiento.

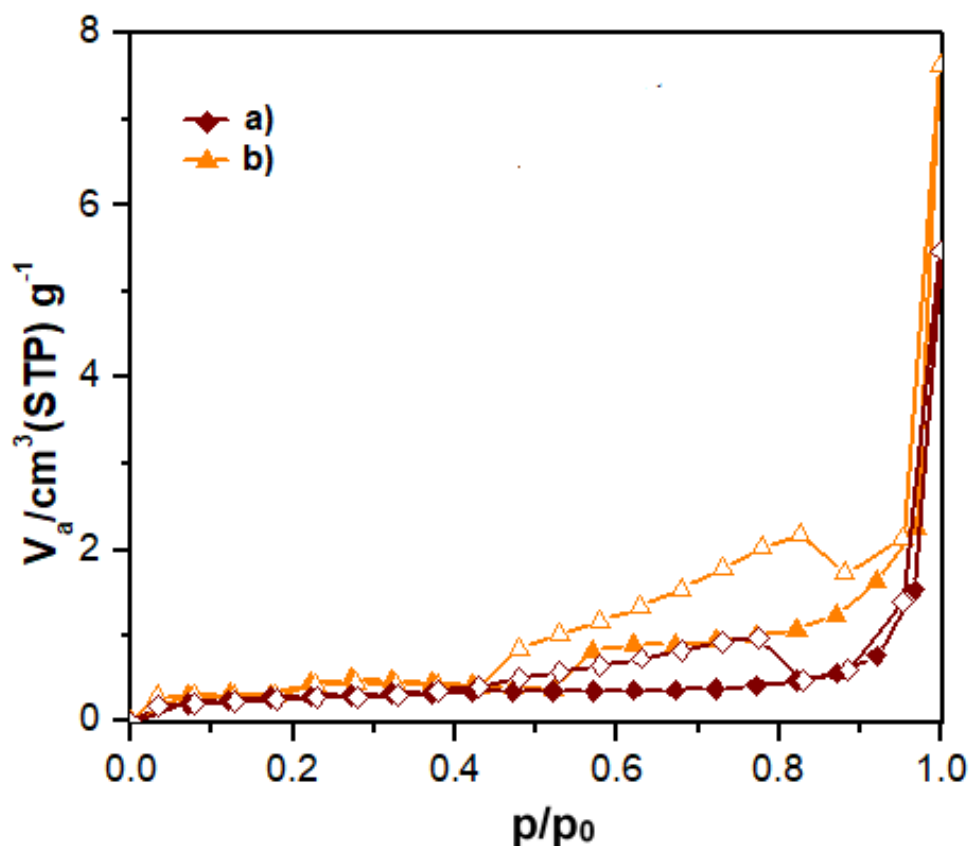
**Tabla IV. I.** Parámetros de celda de las muestras (a)  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y (b)  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$

Muestra	Parámetros de celda						Volumen de la celda ( $\text{\AA}^3$ )
	a ( $\text{\AA}$ )	b ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )	$\alpha$ ( $^\circ$ )	$\beta$ ( $^\circ$ )	$\gamma$ ( $^\circ$ )	
a	11.55	6.10	16.72	90.00	98.98	90.00	1162.89
b	11.56	6.10	16.72	90.00	99.09	90.00	1163.80

Los cambios en los parámetros de celda de la Tabla IV.I son mínimos, por lo que se infiere que el  $\text{NiO}$  se mantuvo en la superficie del ortosilicato. Después de la caracterización estructural, los materiales fueron caracterizados microestructuralmente por medio de la técnica de fisisorción de  $\text{N}_2$  para determinar sus propiedades texturales. En este sentido, la



Figura 4.2 ilustra las isotermas de adsorción y desorción de  $N_2$  sobre la superficie los materiales  $Li_4SiO_4$  y  $NiO-Li_4SiO_4$ .



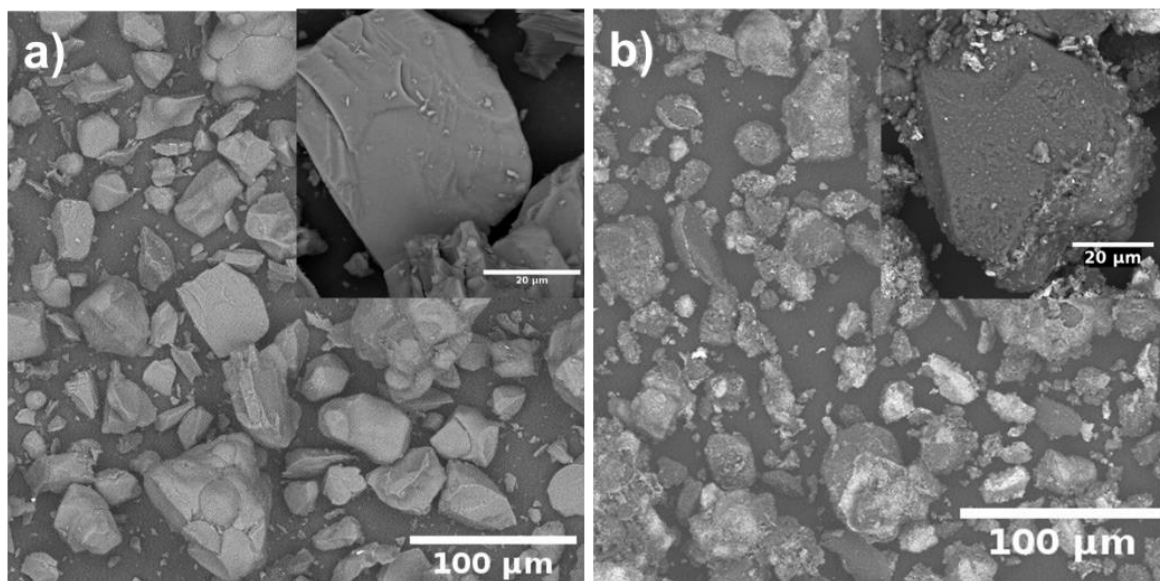
**Figura 4.2.** Isotermas de adsorción (símbolos rellenos) y desorción (símbolos vacíos) de  $N_2$  sobre los materiales (a)  $NiO-Li_4SiO_4$  y (b)  $Li_4SiO_4$

De acuerdo con la clasificación de IUPAC, los materiales  $Li_4SiO_4$  y  $NiO-Li_4SiO_4$  presentaron isotermas del tipo II y no exhibieron una histéresis significativa, hecho que se asocia a materiales no porosos (Lowell, Shields, Thomas, & Thommes, 2004).

Los valores de área específica obtenidos mediante el modelo BET fueron de  $1.04 \text{ m}^2/\text{g}$  para la muestra  $Li_4SiO_4$  y de  $1.72 \text{ m}^2/\text{g}$  para la muestra  $NiO-Li_4SiO_4$ . Estos valores son congruentes con el método de preparación de los materiales. Asimismo, el valor de área específica del  $Li_4SiO_4$  concuerda correctamente con los valores reportados previamente (Venegas *et al.*, 2007). La diferencia en el área específica de ambas muestras fue de  $0.68$

m<sup>2</sup>/g Por lo tanto, es posible afirmar que la carga de NiO sobre Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> no modificó significativamente sus propiedades texturales. No obstante, un aumento de 0.68 m<sup>2</sup>/g en el área específica podría traducirse en un aumento ligero en la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> del material en cuestión (Venegas et al., 2007).

Por su parte, el análisis por microscopía electrónica de barrido hizo posible afinar la caracterización microestructural de los materiales. De tal manera, la Figura 4.3 agrupa algunas de las micrografías obtenidas para las muestras Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. Estas micrografías fueron tomadas mediante un análisis de electrones retrodispersados, de manera que es posible observar la distribución de las fases presentes en cada muestra en función del contraste de las imágenes.



**Figura 4.3.** Micrografías tomadas con electrones retrodispersados de las muestras (a) Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y (b) NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

Establecido lo anterior, en las micrografías de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (Figura 4.3a) se observa un brillo homogéneo a lo largo de toda la muestra. Este resultado era esperado ya que en la difracción de rayos X (Figura 4.1) la muestra solo exhibió la presencia de una fase cristalina.

En sentido opuesto, en las micrografías de la muestra NiO- Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (Figura 4.3b) se presentan dos fases con brillos notoriamente distintos. En consecuencia, se calculó el valor

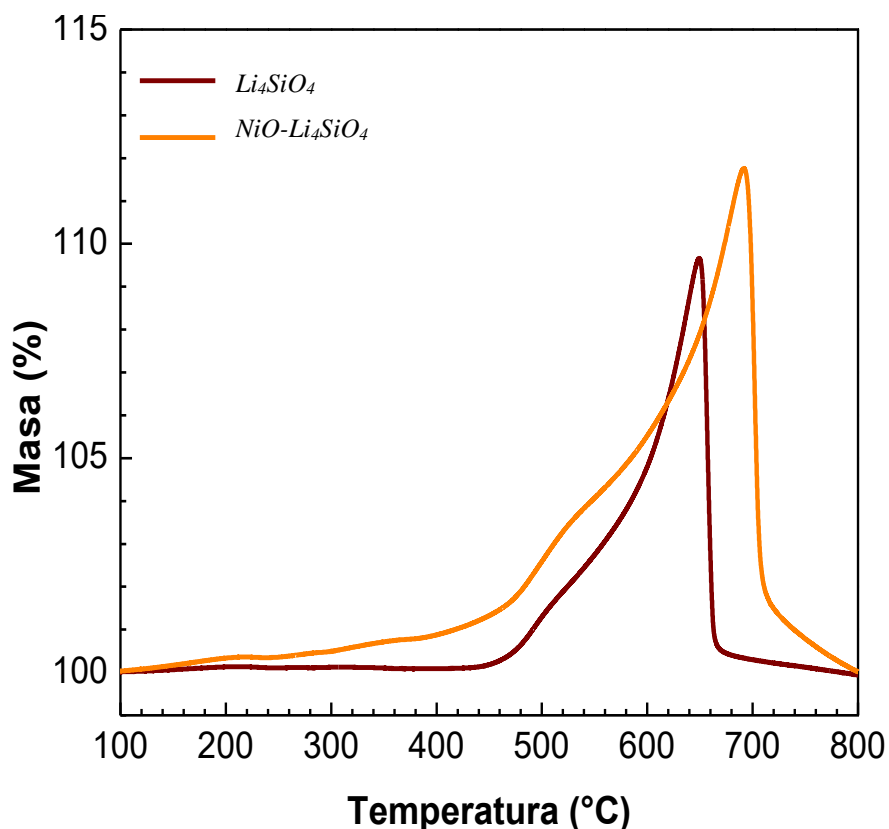
del coeficiente de electrones retrodispersados ( $\eta$ ) empleando la relación de Casting para los compuestos  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{NiO}$  con los valores  $\bar{Z}$  respectivos de 13.92 y 26.55. Así, el coeficiente  $\eta$  calculado para  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  fue de 0.188 y para  $\text{NiO}$  fue de 0.30 (Howell *et al.*, 1998); por lo que la fase del óxido de níquel aparece en las micrografías con más brillo que la fase del ortosilicato de litio. Aunado a lo anterior, en las micrografías de la Figura 4.3b es posible observar que la fase de óxido de níquel se encuentra distribuida de manera heterogénea sobre la superficie del ortosilicato de litio. Además, el hecho de que se presente el contraste de la Figura 4.3b permite afirmar que el  $\text{NiO}$  permaneció en la superficie del material cerámico.

Por otra parte, es posible afirmar que las partículas poseen una distribución de tamaños amplia según lo que se observa en la Figura 3.4. En este sentido, la muestra de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  presentó partículas con diámetros entre 12 y 72  $\mu\text{m}$ , con una longitud promedio de  $34 \mu\text{m} \pm 13.7$ . Mientras que las partículas de la muestra  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$  exhibieron diámetros entre 3 y 66  $\mu\text{m}$ , con una longitud promedio de  $18 \mu\text{m} \pm 10.5$ . Dicha reducción en la longitud de las partículas elucidó que el proceso de impregnación de  $\text{NiO}$  sobre  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , modificó de forma poco significativa la microestructura del ortosilicato. Asimismo, es posible asociar la reducción del tamaño de las partículas en la muestra  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$  al incremento del área específica observado en la Figura 4.2.

## 4.2 Evaluación de la captura de $\text{CO}_2$

Una vez que los materiales  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$  fueron caracterizados, se probaron dinámicamente en un intervalo de temperaturas de 30 a 800  $^\circ\text{C}$  bajo un flujo de  $\text{CO}_2$  en una termobalanza. Los termogramas de esta prueba se exponen en la Figura 4.4. En esta figura

los dos materiales exhiben un perfil bimodal similar, este resultado es compatible con los perfiles de captura de CO<sub>2</sub> reportados para los cerámicos de litio (Pfeiffer, 2010).



**Figura 4.4.** Dinámicos de captura de CO<sub>2</sub> en las muestras (a)  $Li_4SiO_4$  y (b)  $NiO-Li_4SiO_4$

En la Figura 4.4 se observa que la muestra  $Li_4SiO_4$  comienza a capturar CO<sub>2</sub> a una temperatura aproximada de 435 °C, terminando el proceso a 650 °C. Alrededor de 530 °C, en el término de la primera etapa de captura (limitada por la quimisorción), la muestra capturó un 2.24% en masa. Mientras que al cabo del segundo proceso (limitado por la difusión) su máximo de captura fue de 9.66% en masa. Este último valor corresponde a un 26.32% de eficiencia en comparación con el valor teórico máximo de 36.7% de capacidad de sorción. A temperaturas mayores de 650 °C, la muestra comienza el proceso de desorción en un solo paso. Estos resultados concuerdan con los reportes previos del material (Gauer & Heschel, 2006; Kato *et al.*, 2002; Venegas *et al.*, 2007)

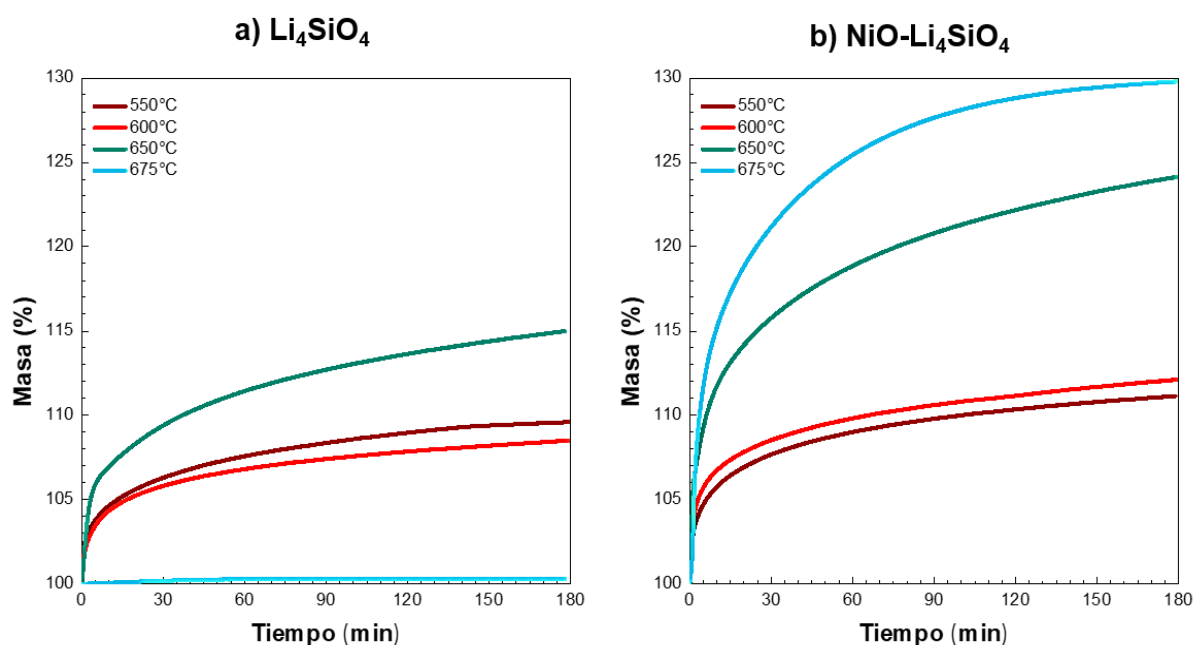
Mientras tanto, la muestra NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> comenzó un proceso de adsorción superficial alrededor de los 150 °C con un cambio marcado en la pendiente de la curva a 435 °C. A aproximadamente 530 °C, terminó su primera etapa de captura (limitada por la quimisorción), capturando un 3.71% en masa. En la segunda etapa (limitada por la difusión), su máximo de captura no ocurrió a 650 °C como en la muestra sin NiO, sino que tuvo lugar aproximadamente a 690 °C. A esta temperatura, el porcentaje en el incremento de masa fue de 11.75% lo que corresponde a un 32% de eficiencia en la captura de CO<sub>2</sub>. Por último, la muestra comenzó el proceso de desorción en un solo paso después de los 690 °C.

En suma, se observaron dos principales diferencias en los perfiles de captura de la Figura 4.4. La primera diferencia radica en el aumento de 6% en la eficiencia de la sorción de CO<sub>2</sub> en la muestra NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> respecto a la muestra Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. Es probable que el incremento en el área específica de la muestra NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sea el factor responsable de dicho favorecimiento hacia la captura; puesto que la muestra NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> demostró un comportamiento más reactivo tanto a bajas como a altas temperaturas (Venegas et al., 2007).

La segunda diferencia consiste en que el proceso de desorción se recorrió hacia temperaturas más altas en la muestra de NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. Dado que este resultado se manifiesta en la captura volumétrica de la muestra, se asume que la adición de NiO a Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> genera que el movimiento de los iones de litio sea más endotérmico en NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> que en Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. Este corrimiento hacia altas temperaturas puede beneficiar procesos de reformado seco de metano donde exista una captura previa. Lo anterior se afirma puesto que el reformado ocurre a altas temperaturas (Goel, 2017) y, por lo tanto, se requiere que la desorción de CO<sub>2</sub> también ocurra a altas temperaturas.

En resumen, la Figura 4.4 demuestra que el tratamiento de impregnación húmeda no afectó la capacidad de captura del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  presente en la muestra  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$ . Por el contrario, la captura fue favorecida superficial y volumétricamente después del tratamiento.

Después de la evaluación dinámica de los materiales  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$  en la captura de  $\text{CO}_2$ , se procedió a estudiar su comportamiento bajo condiciones isotérmicas. Las pruebas isotérmicas se realizaron a 550, 600, 650 y 675 °C. Así, la Figura 4.5 presenta las isotermas de captura de  $\text{CO}_2$  de los materiales  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$ .



**Figura 4.5** Isotermas de la adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre las muestras (a)  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y (b)  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$

El material  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  capturó 9.5% en masa a una temperatura de 550 °C después de tres horas. Mientras que a 600 °C capturó 8.5%, esta disminución en la captura se ha reportado en otros cerámicos de litio y se asocia a la presencia de una fase cerámica secundaria de metasilicato de litio  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  que dificulta la difusión de los átomos de litio y de oxígeno (Ortiz-Landeros, Ávalos-Rendón, Gómez-Yáñez & Pfeiffer, 2011). Además, el material demostró una captura máxima a 650 °C, donde después de tres horas presentó un incremento de 15% en masa, valor que corresponde a una eficiencia de 40.87%. Finalmente,

a 675 °C no se observó un incremento en la masa de la muestra durante las tres horas de la prueba, por lo que se afirma que a esta temperatura tiene lugar el proceso de desorción de CO<sub>2</sub> sobre la muestra Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

Por su parte, en el material NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, la capacidad de captura de los materiales incrementó en función de la temperatura. De manera que a 675 °C se observó un máximo de captura de 29.8% en masa, lo que corresponde a una eficiencia de 81.2%. Este valor es el doble de lo observado en la muestra sin NiO a 650 °C. Este incremento en la capacidad de captura del material NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> respecto al material Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> fue persistente en todas las condiciones fisicoquímicas. Conjuntamente, todas las isotermas de la Figura 4.5 se ajustaron al modelo de doble exponencial de la ecuación 6 (Venegas et al., 2007):

$$y = A \exp^{-k_1x} + B \exp^{-k_2x} + C \quad (6)$$

donde y es el porcentaje en masa de CO<sub>2</sub> adsorbido, x es el tiempo, k<sub>1</sub> y k<sub>2</sub> son constantes cinéticas de adsorción/desorción, A, B, y C son factores pre-exponenciales. En el Apéndice B se presentan las curvas correspondientes a este ajuste. Los valores de las constantes exponenciales se presentan en la Tabla IV. II.

**Tabla IV. II.** Parámetros cinéticos calculados a partir de las isotermas de captura de la Figura 4.5

<i>Muestra</i>	<i>Temperatura</i>	<i>k<sub>1</sub></i>	<i>k<sub>2</sub></i>	<i>R</i>
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	550	0.20	0.013	0.999
	600	0.18	0.012	0.999
	650	0.38	0.013	0.999
NiO-Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	550	0.24	0.014	0.998
	600	0.32	0.013	0.998
	650	0.26	0.013	0.999
	675	0.33	0.023	0.999

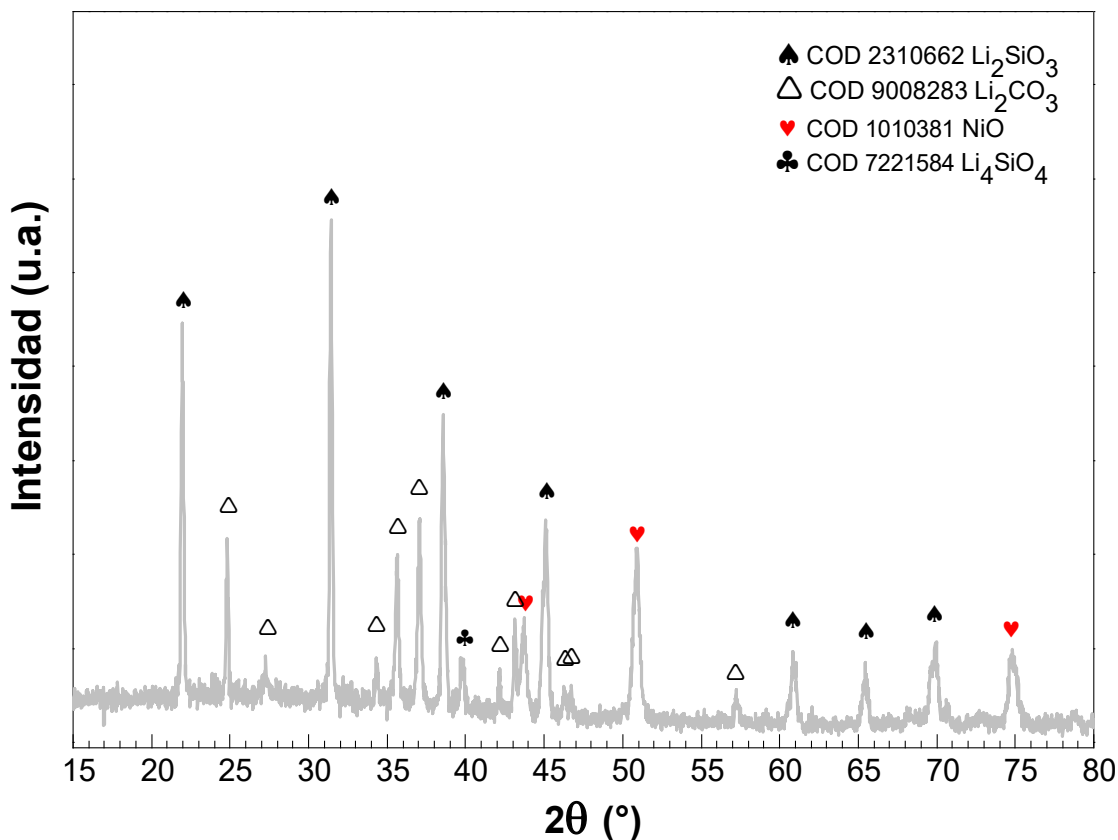
A partir de los valores de R enlistados en la Tabla IV.II, se afirma que la captura de  $\text{CO}_2$  sobre los materiales  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$  ocurre con en dos procesos, tal como ha sido reportado en trabajos previos (Pfeiffer, 2010). Asimismo, puesto que los valores de  $k_1$  que corresponden al proceso inicial de quimisorción, son 10 veces mayores a los valores de  $k_2$  que corresponden al proceso secundario de difusión de litio, se afirma que el paso limitante de la reacción global de carbonatación es precisamente el que involucra la difusión de los átomos de litio. Esta afirmación es congruente con las observaciones reportadas previamente (Pfeiffer, 2010). Por otro lado, es notable que los valores de las constantes exponenciales  $k_1$  y  $k_2$  son mayores en la muestra  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$ , este hecho ratifica que la cinética en la captura de carbono es mejorada por la adición de Ni.

Puesto que la quimisorción de  $\text{CO}_2$  fue mayor sobre el material cargado con níquel en todas las condiciones fisicoquímicas; y no se observó ningún proceso de desorción a  $675^\circ\text{C}$  sobre  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$ , se confirma que el intervalo de temperaturas de quimisorción de  $\text{CO}_2$  aumenta después de la deposición de Ni sobre la superficie de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . En suma, la adición de NiO sobre la superficie del  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  aumenta al doble la eficiencia de captura, cambia el intervalo de temperaturas a las cuales se lleva a cabo la quimisorción haciéndolo más amplio y aumenta la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de desorción.



Después de los experimentos isotérmicos, los productos se caracterizaron por DRX.

La Figura 4.6 muestra los patrones de difracción del producto de NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> obtenido a 675 °C.



*Figura 4.6. Patrón XRD del producto de la captura de CO<sub>2</sub> a 675 °C sobre la muestra NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>*

El patrón demostró la formación de carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y metasilicato de litio (Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). Además, se representaron las fases de NiO y Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y no se observaron otras fases que contengan níquel, lo que significa que el mecanismo de captura de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> reportado en trabajos anteriores (Gauer & Heschel, 2006; Kato et al., 2002; Pfeiffer, 2010; Venegas et al., 2007) permanece sin que el NiO participe en el proceso.

### 4.3. Pruebas catalíticas en la reacción de DRM

Después del análisis de la captura de CO<sub>2</sub>, las muestras Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> se analizaron como material activo para la reacción de reformado seco de metano (DRM). De tal manera, la Figura 4.7 expone la evolución de los gases reactivos y los gases productos en la reacción de DRM en función de la temperatura empleando como catalizadores las muestras Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

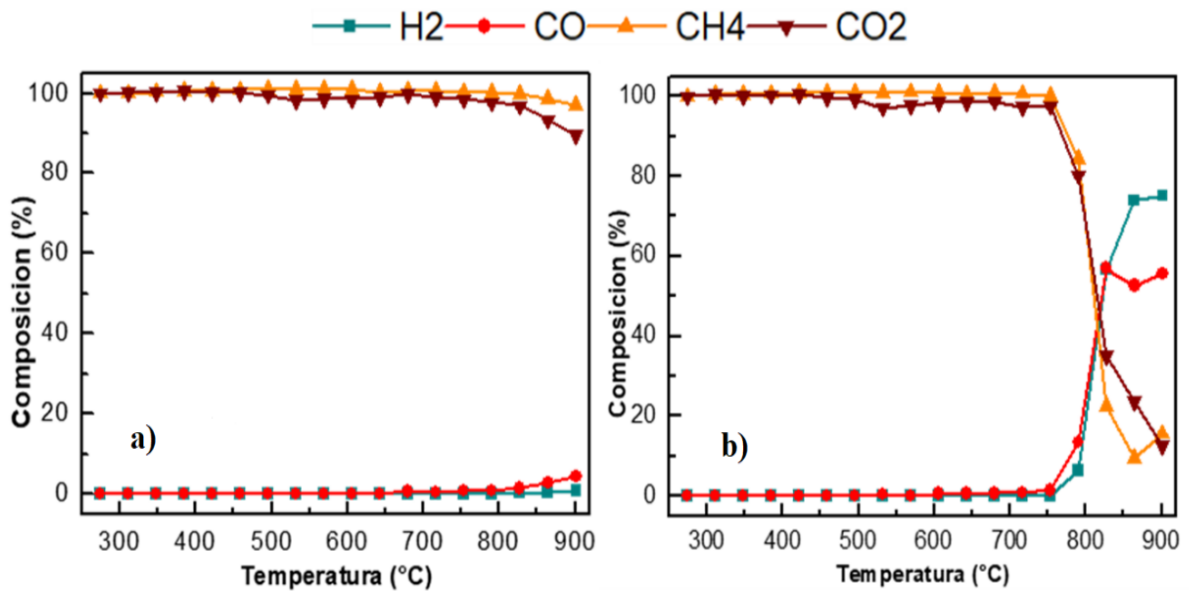


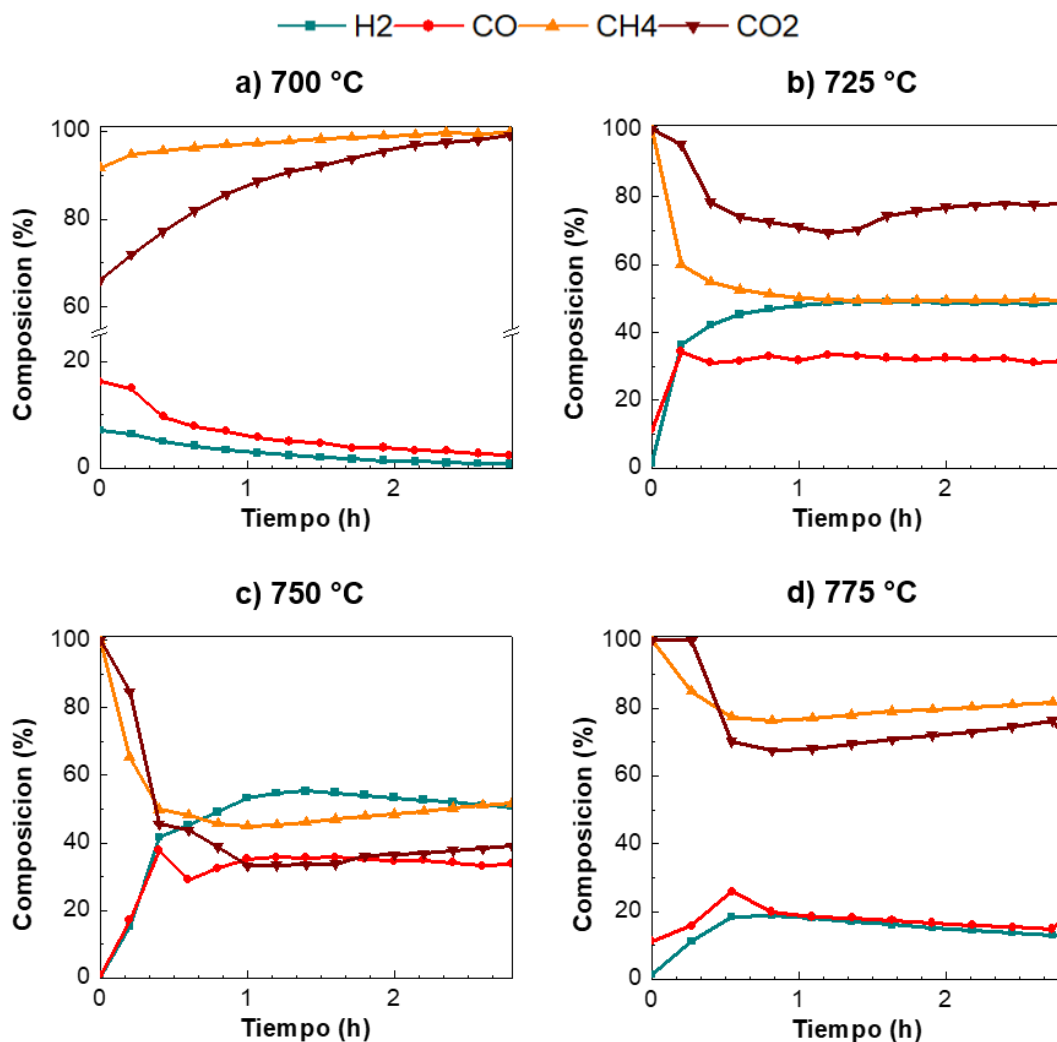
Figura 4.7. Pruebas dinámicas del DRM con las muestras (a) Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y (b) NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

Según lo que se observa en la Figura 4.7a el ortosilicato de litio no presenta actividad en la producción de H<sub>2</sub> mediante DRM. Este resultado es diferente del obtenido por Mendoza-Nieto y sus colaboradores para el circonato de sodio (Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>), donde se demostró que el cerámico alcalino es capaz de producir hasta un 10% de hidrógeno a temperaturas superiores a 785 °C; en este trabajo, la actividad del Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> se asoció a un proceso de oxidación parcial que tuvo lugar gracias a la liberación de oxígenos desde la red del cerámico alcalino. En correspondencia, se sugiere que el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> no permite la liberación de los átomos de oxígeno.

En sentido opuesto, la muestra NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sí exhibió actividad catalítica en la producción de H<sub>2</sub> mediante el proceso DRM. Esta producción se detectó desde una temperatura de 750 °C e incrementó de manera exponencial con el cambio de temperatura, alcanzando un máximo a 860 °C donde se observó una eficiencia de 75%. Después de esa temperatura, la producción de H<sub>2</sub> permaneció estable. Este resultado es comparativamente mayor al de otros cerámicos cargados con Ni reportados en trabajos previos: Cruz-Hernández y sus colaboradores reportaron una producción de 47% para el material Ni-CaO, mientras que Mendoza-Nieto y sus colaboradores reportaron un 25% de producción usando el material Ni-Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> como catalizador (Cruz-Hernández, Mendoza-Nieto, & Pfeiffer, 2017) (Mendoza-Nieto *et al.*, 2018).

Por lo que respecta a la proporción H<sub>2</sub>/CO, se observó una relación inferior a 1 a temperatura menores de 800 °C, por lo que se puede asegurar que antes de 800 °C ocurren reacciones no deseables como el desplazamiento del gas de agua (WGS, por sus siglas en inglés) ) (Mendoza-Nieto *et al.*, 2018). Mientras tanto, en el intervalo entre 800 y 828 °C se observa una proporción unitaria de H<sub>2</sub>/CO, por lo que se afirma que las reacciones no deseadas no se favorecen en este intervalo de temperatura. Por último, después de 828 °C se observa que la relación H<sub>2</sub>/CO supera a la unidad, demostrando una buena selectividad del catalizador NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> para la producción de H<sub>2</sub>.

Una vez que se obtuvieron los resultados dinámicos de la Figura 4.7, se procedió a analizar la conversión catalítica de producción de hidrógeno por medio de la reacción de DRM en condiciones isotérmicas. En este sentido, se realizaron experimentos en el intervalo de 700 a 775 °C. Las pruebas isotérmicas se desarrollaron en un tiempo de reacción de 3h y se utilizó la misma mezcla de gases de la Figura 4.7. No obstante, en esta ocasión solo se probó la actividad del material NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ya que el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> no demostró actividad en condiciones dinámicas. De esta forma, la Figura 4.8 expone la evolución de los gases reactivos (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) y los gases productos (CO, H<sub>2</sub>) en la reacción de DMR en función del tiempo, empleando como catalizador la muestra NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

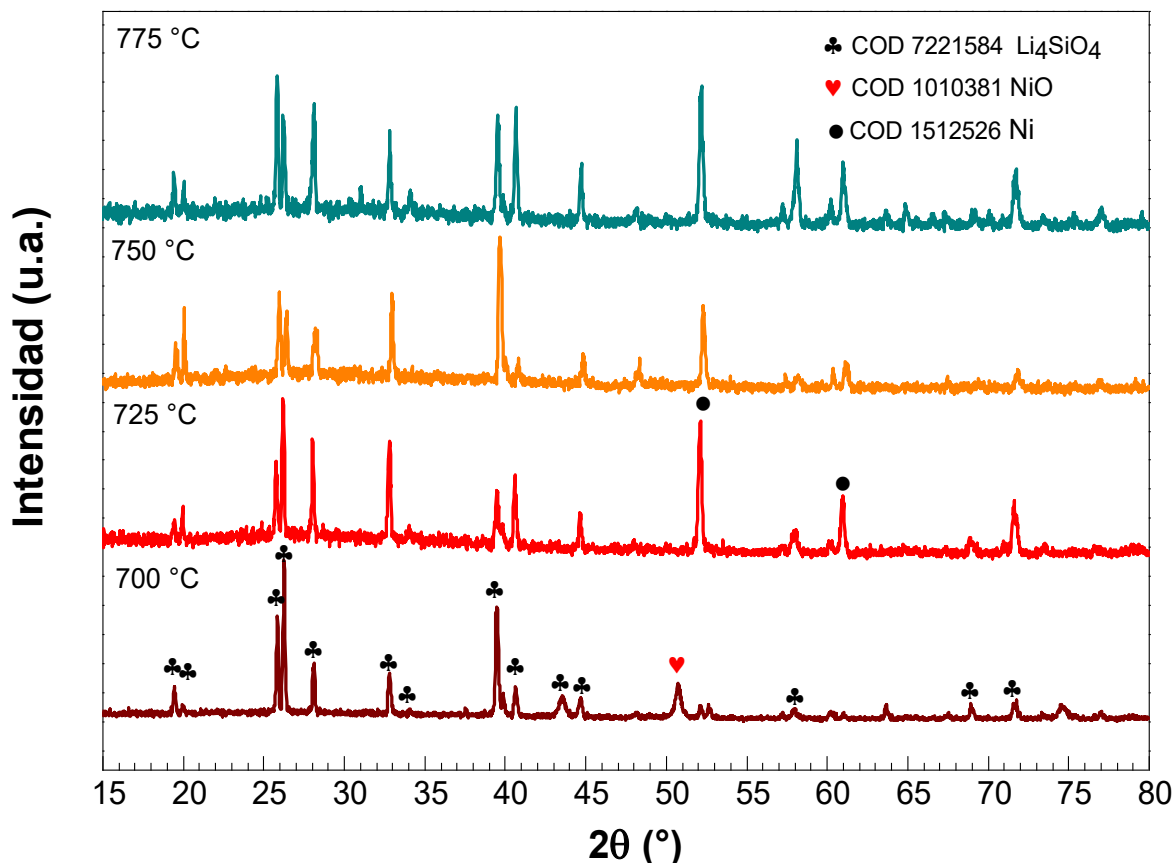


**Figura 4.8.** Pruebas isotérmicas del DMR con la muestra NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

Según se ilustra en la figura 4.8, la reacción de DMR no ocurre a 700 °C donde se distingue una disminución de aproximadamente 18% en la composición de H<sub>2</sub> y de aproximadamente 10% en la composición de CO presente en los gases efluentes. Mientras tanto, a 775 °C la reacción ocurre con 18% de eficiencia en la producción de H<sub>2</sub> dentro de la primera media hora y disminuye a un ritmo constante hasta llegar a 12% en la tercera hora. Estas conversiones son considerables y superan a algunos reportadas en la literatura (Mendoza-Nieto *et al*, 2018). No obstante, el comportamiento más interesante del catalizador ocurre a 725 °C y a 750 °C. Es notable, por ejemplo, que en estas temperaturas la producción de H<sub>2</sub> creció exponencialmente en los primeros 30 minutos de reacción.

A 725 °C, la conversión de H<sub>2</sub> presenta un máximo de eficiencia de 49% a los 90 minutos de comenzada la reacción y se mantiene prácticamente constante el resto del tiempo. Mientras que, a 750 °C, se alcanza también a 90 minutos, un máximo de 55% de eficiencia, decreciendo hasta 50% al cabo de 180 minutos de reacción; por lo tanto, es válido afirmar que la producción de hidrógeno es estable bajo estas condiciones en un tiempo de 3h. Además, en estas dos temperaturas, la relación H<sub>2</sub>/CO fue siempre igual o mayor a 1, mostrando una alta selectividad a la producción de hidrógeno y la ausencia de reacciones no deseables. Con el fin de determinar la composición de los productos de las isothermas de la

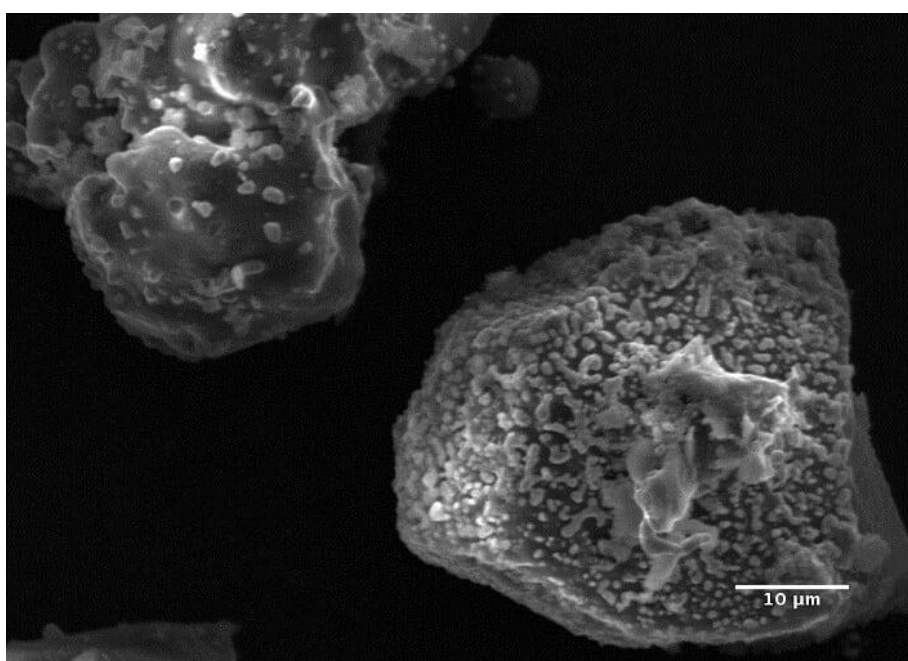
Figura 4.8, se realizó un análisis por XRD de los mismos, la Figura 4.9 expone los patrones de difracción obtenidos.



*Figura 4.9. Patrones de difracción de las isotermas de DRM*

En la Figura 4.9 se observa que el patrón de difracción de la muestra NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> no se modificó en la prueba isotérmica de DRM realizada a 700 °C, este es el resultado esperado puesto que los gases no reaccionaron y la temperatura de descomposición de la muestra ocurre por arriba de los 900 °C. Por lo que respecta al resto de los productos, la Figura 4.9 demostró que el silicato de litio permanece estable después del proceso DRM; mientras que la fase de NiO se reduce in situ hacia Ni durante el proceso, esto se explica por el contenido de H<sub>2</sub> en los gases que participan en el proceso.

La reducción de NiO a Ni metálico probablemente ocurre en los primeros 25 minutos de la reacción, donde el comportamiento catalítico es pobre y aumenta en función del tiempo. Se espera entonces que después de este tiempo todo el NiO se haya reducido, manteniendo la conversión estable. Aunque el material fue modificado en el transcurso de la reacción, este cambio de fases no se considera desfavorable ya que está reportado que el Ni metálico presenta mayor actividad catalítica en la reacción de DRM en comparación con el NiO (Das, Sengupta, Patel, & Bordoloi, 2017). Después de la caracterización por XRD, el producto del proceso de DRM a 750 °C se examinó microestructuralmente por microscopía SEM. La Figura 4.10 presenta una micrografía correspondiente a esta caracterización con electrones retrodispersados.



*Figura 4.10. Micrografías del producto isotérmico de DRM a 750 °C*

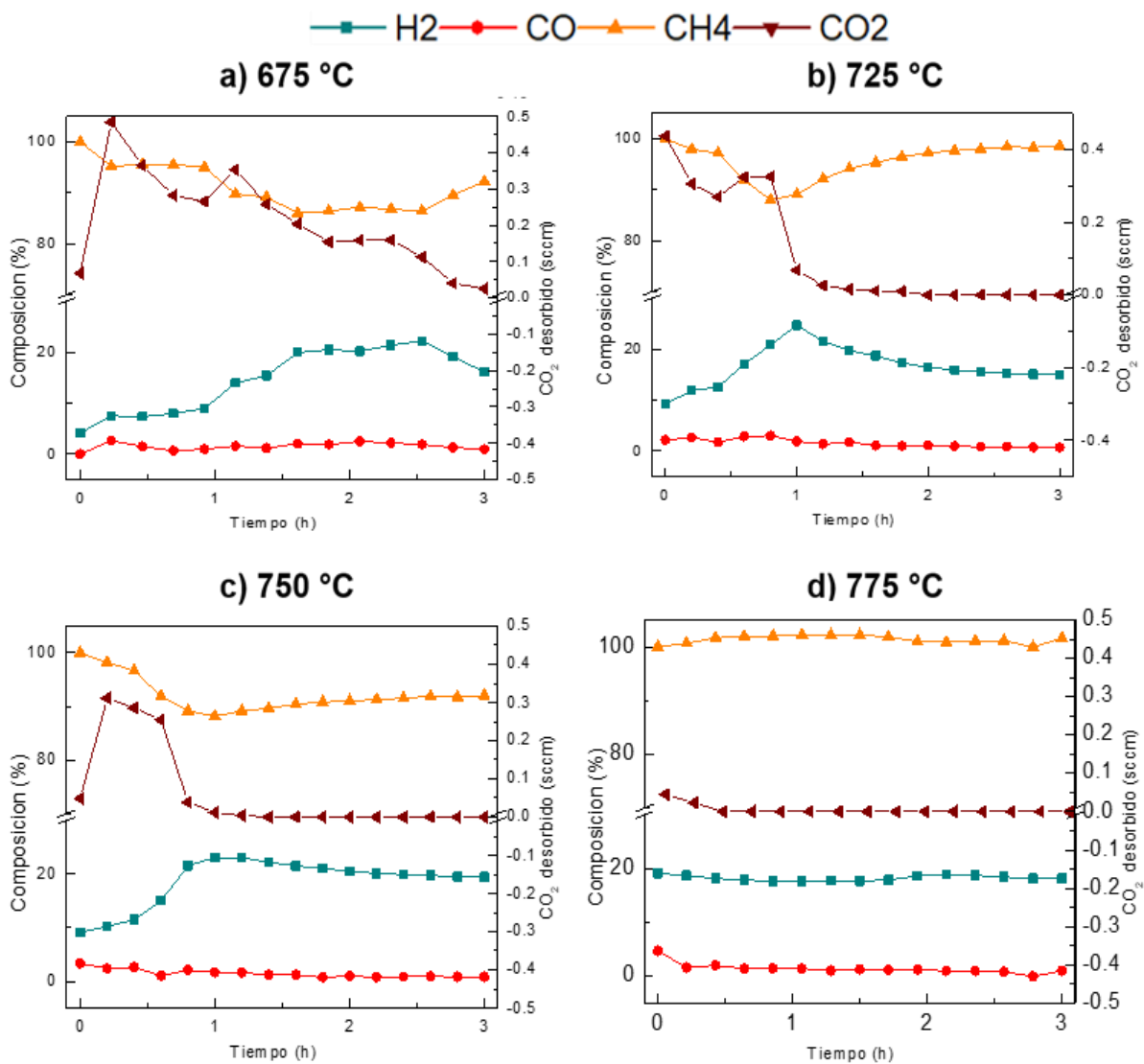
En la Figura 4.10 es evidente que las partículas de Ni de alrededor de 200 a 500 nm se dispersaron por toda la superficie de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  después del proceso de DRM, la catálisis observada en el proceso se asocia a estas partículas.

Aunque el NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> presenta un área superficial muy por debajo de los catalizadores convencionales para la reacción DRM, su actividad catalítica en la conversión de metano y dióxido de carbono es considerablemente alta. Algunos catalizadores prometedores que también contienen níquel como metal activo y poseen un área superficial alta (Ni/CeO<sub>2</sub> con un área específica de 14 m<sup>2</sup>/g y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un área de 123 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo) han exhibido conversiones de estos gases de alrededor de 80% en el intervalo de temperaturas entre 700 y 800 °C (Zhang, Liu, Xu, & Sun, 2018). Mientras tanto, el NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> presentó una conversión de aproximadamente 70% en condiciones isotérmicas a 750°C.

#### *4.4. Pruebas catalíticas en el proceso de captura-DRM*

Finalmente, se estudió la capacidad del material NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> para actuar como captor de CO<sub>2</sub> y como catalizador de DRM con el CO<sub>2</sub> previamente adsorbido, en un proceso de dos etapas. Para realizar este estudio, el material se carbonató a 675 °C durante 3 horas con un flujo 5 mL/min de CO<sub>2</sub> y 55 mL/min de N<sub>2</sub>. Posteriormente se sometió a un flujo de 5 mL/min de CH<sub>4</sub> y 55 mL/min de N<sub>2</sub> a cuatro temperaturas distintas (675, 725, 750 y 775 °C) durante 3 horas. En este sentido, la Figura 4.11 muestra la evolución de los gases (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y CO) en función del tiempo cuando el gas reactivo se desplazó de CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>.





**Figura 4.11.** Pruebas catalíticas del proceso de captura-DRM sobre NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

En la Figura 4.11, la composición de CO<sub>2</sub> en la mezcla de gases disminuye de forma lineal a 675 °C y a 750 °C. Mientras que a 725 °C se observa una caída repentina después de la primera hora de reacción; en tanto, a 775 °C la caída se observa desde los primeros 30 minutos de la reacción. Es decir que, en el intervalo entre 675 y 750 °C la desorción de CO<sub>2</sub> por parte del carbonato de litio Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ocurre controladamente, mientras que a 775 °C el proceso de desorción es abrupto.

Además, se observa que a 675 °C, 725 °C y 750 °C la producción de H<sub>2</sub> guarda cierta relación con el consumo del CO<sub>2</sub> desorbido por el carbonato de litio Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. En estas tres temperaturas, la producción aumentó en función del tiempo y se estabilizó a aproximadamente 20% después de tres horas de reacción. No obstante, es importante señalar que la estabilización en la producción de hidrógeno a 725 °C y 750 °C no corresponde con la cantidad de CO<sub>2</sub> disponible para la reacción. Lo anterior, es un indicio de que otras reacciones están ocurriendo.

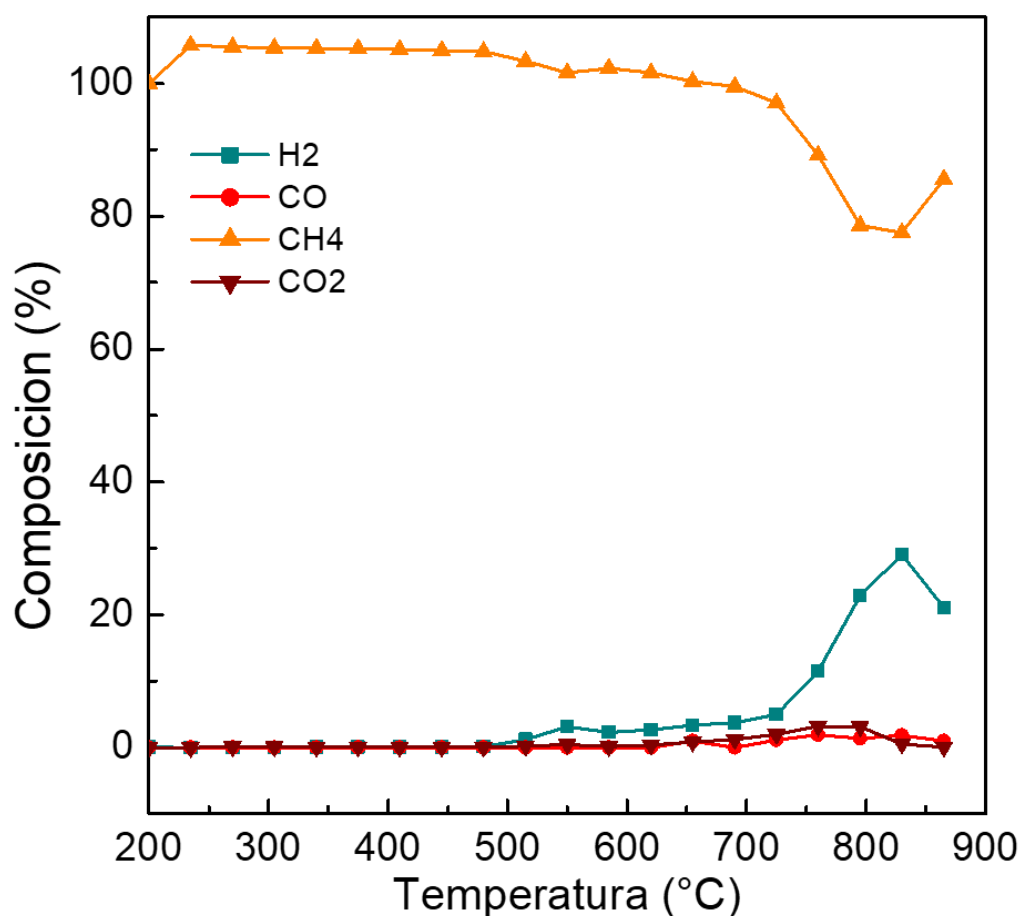
A partir de la Figura 4.11, se afirma que, a las temperaturas por debajo de 775 °C, cuando el gas reactivo se cambió a CH<sub>4</sub>, el CO<sub>2</sub> (previamente adsorbido) comenzó a ser desorbido del carbonato de litio y estuvo disponible para ser un gas reactivo y participar en la reacción de reformado seco de metano. A 775 °C la desorción ocurre rápidamente, limitando la disponibilidad del CO<sub>2</sub> para llevar a cabo el reformado seco de metano.

Como ya se mencionó, es evidente que la producción de hidrógeno no corresponde con la cantidad de CO<sub>2</sub> disponible para llevar a cabo la reacción. Por lo tanto, esta producción se debe a la existencia de otras reacciones como la descomposición catalítica de metano.

Para probar esta aseveración, se realizó un experimento de descomposición dinámica de metano de 200 a 900 °C, utilizando la misma cantidad de catalizador y una mezcla de gases de 5 mL/min de CH<sub>4</sub> y 55 mL/min N<sub>2</sub>. La Figura 4.12 muestra la evolución dinámica de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CO a partir de la descomposición catalítica de metano sobre NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

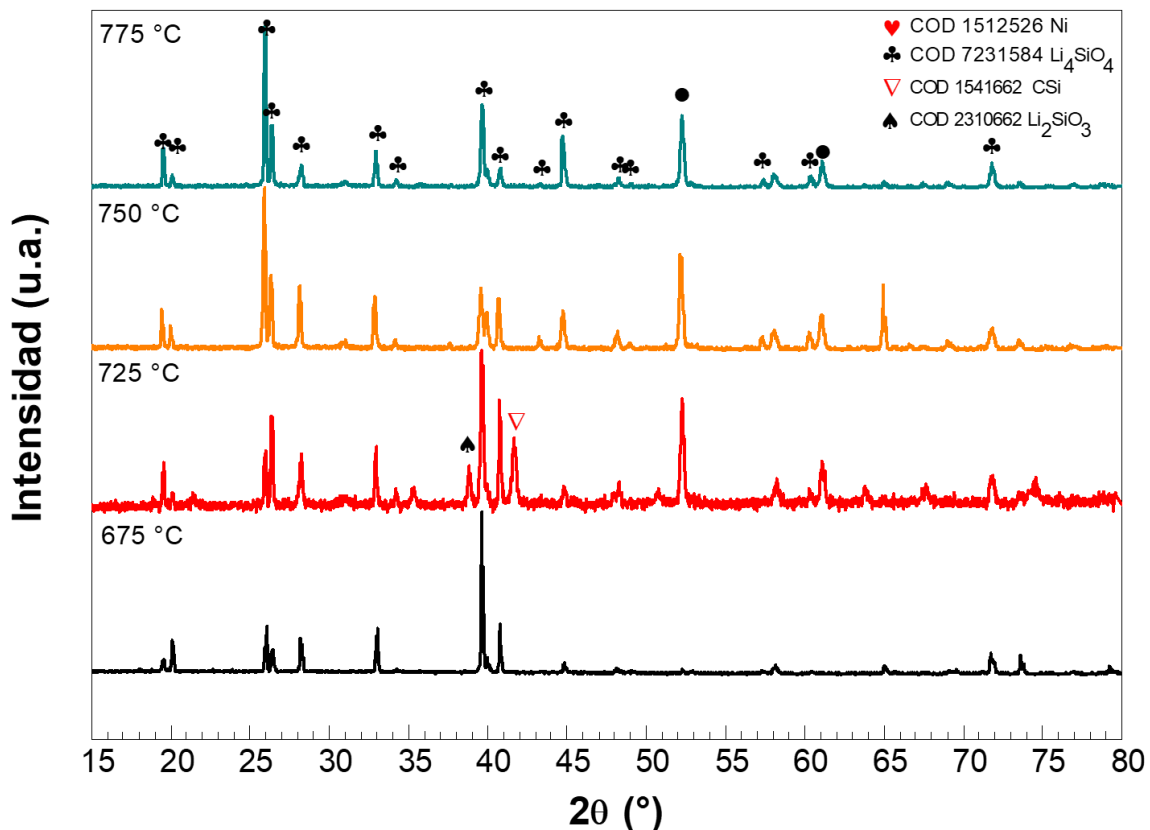
En la Figura 4.12, se detectó una producción de hidrógeno de aproximadamente 5% a partir de 650 °C, observando que permaneció prácticamente sin cambios hasta 750 °C. Después de esta temperatura, la producción de hidrógeno aumentó exponencialmente en función de la temperatura, alcanzando un máximo a 830 °C, donde la eficiencia fue del 29%.

En temperaturas superiores, la conversión comenzó a disminuir probablemente debido a la formación de coque sobre la superficie debido a que no se detectó CO ni CO<sub>2</sub> en todo el intervalo de temperatura de la prueba dinámica, hecho que se traduce en la deposición del carbono producido por la descomposición del metano sobre la superficie del catalizador.



*Figura 4.12. Evolución dinámica de la descomposición catalítica de metano sobre NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>*

En consecuencia, el experimento de la Figura 4.12 confirma que parte del hidrógeno observado en el proceso bifuncional (captura y conversión de carbono) se produce por dos reacciones catalíticas, reformado seco de metano y descomposición de metano. Por último, los productos de las pruebas del doble proceso de captura-DRM se caracterizaron por difracción de Rayos X. Así, la Figura 4.13 expone los patrones de difracción de rayos X correspondientes a esta caracterización



*.Figura 4. 13 Patrones de difracción de los productos del proceso de captura-DRM*

En la Figura 4.13 es notable que después del doble proceso de captura-reformado, los patrones de difracción exhibieron las fases de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y Ni metálico en todas las temperaturas. Por lo que se afirma que el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  es regenerado a través del doble proceso, mientras que el NiO es reducido a Ni metálico como sucedió también en el proceso de DRM de la Figura 4.8. Esta reducción es esperada por la cantidad de  $\text{H}_2$  presente en la mezcla de gases que tiene contacto con el material. La reducción del Ni se asoció previamente a la actividad catalítica del material.

## CAPÍTULO 5.

### CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se demostró que el material NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> es bifuncional en la captura de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas y en la catálisis de la reacción de reformado seco de metano. El ortosilicato de litio Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> se sintetizó por el método de estado sólido. El compuesto con níquel NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> se obtuvo mediante un tratamiento de impregnación húmeda. Se comprobó la presencia de las fases esperadas NiO y Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> mediante difracción de rayos-X. Además, se determinaron los parámetros de celda de las dos muestras desarrollando un refinamiento Reitveld. Por medio de la adsorción/desorción de N<sub>2</sub> y el modelo BET se determinó el área específica de las muestras, cuyos valores fueron de 1.04 m<sup>2</sup>/g para la muestra de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y de 1.72 m<sup>2</sup>/g. Con base en los resultados de XRD, SEM y adsorción/desorción de N<sub>2</sub>, se determinó que la impregnación con Ni modificó la estructura del Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, ocurriendo una reorientación preferencial de los cristales; además, la impregnación modificó el ortosilicato microestructuralmente.

Mientras tanto, las pruebas termogravimétricas de captura de carbono permitieron determinar que los cambios microestructurales generados por la impregnación de Ni sobre Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> mejoraron las capacidades de captura del material. La captura aumento al doble, la cinética se mejoró y la desorción se movió a mayores temperaturas lo cual es conveniente para el proceso de captura-conversión.

En tanto, las pruebas catalíticas demostraron que el Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> es un sólido inerte en la reacción de reformado seco de metano. Asimismo, comprobaron que la impregnación con NiO permite que el material actúe como catalizador en la producción de hidrógeno vía el reformado seco de metano, convirtiendo hasta un 70% de metano en gas de síntesis. Además, se demostró que esta conversión es estable después de 3 horas de reacción y es altamente

selectiva para la producción de hidrógeno. Encontrando una temperatura óptima de reacción a 750 °C donde la producción isotérmica de hidrógeno es de aproximadamente 50%.

Además, se encontró que el material NiO-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> es capaz de capturar CO<sub>2</sub>, desorberlo en presencia de CH<sub>4</sub> y convertirlo en H<sub>2</sub> isotérmicamente a 675 °C. No obstante, la eficiencia en este doble proceso fue considerablemente menor en comparación con el proceso de reformado seco de metano. Esto se debe a que el proceso de reformado en seco se lleva a cabo a temperaturas más altas que el proceso de desorción de CO<sub>2</sub>. Se demostró que la producción de hidrógeno en el doble proceso se debe a dos reacciones, el reformado seco de metano utilizando el CO<sub>2</sub> previamente quimisorbido y la descomposición catalítica del metano.

Finalmente, si se desea una mejor eficiencia en el proceso de dos pasos, el proceso de desorción debe cambiarse a temperaturas más altas o el proceso de reformado seco de metano a temperaturas más bajas utilizando metales nobles en lugar de metales de transición. Sin embargo, este primer trabajo mostró resultados prometedores para usar Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> como captor y soporte para la producción catalítica de hidrógeno. Dando lugar a la utilización de estos materiales para las tecnologías de captura y conversión de CO<sub>2</sub>.

## REFERENCIAS

- Al-Mamoori, A., Krishnamurthy, A., Rownaghi, A. A., & Rezaei, F. (2017). Carbon Capture and Utilization Update. *Energy Technology*, 5(6), 834–849. <https://doi.org/10.1002/ente.201600747>
- Baena-Moreno, F. M., Rodríguez-Galán, M., Vega, F., Alonso-Fariñas, B., Vilches Arenas, L. F., & Navarrete, B. (2019). Carbon capture and utilization technologies: a literature review and recent advances. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 41(12), 1403–1433. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1548518>
- Ben-Mansour, R., Habib, M. A., Bamidele, O. E., Basha, M., Qasem, N. A. A., Peedikakkal, A., ... Ali, M. (2016). Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations - A review. *Applied Energy*, 161, 225–255. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.011>
- Bui, M., Adjiman, C. S., Bardow, A., Anthony, E. J., Boston, A., Brown, S., Mac Dowell, N. (2018). Carbon capture and storage (CCS): The way forward. *Energy and Environmental Science*, 11(5), 1062–1176. <https://doi.org/10.1039/c7ee02342a>
- Cámara de Diputados. (2018). Ley General De Cambio Climático. *Dof 13-07-2018*, 1–58. Recuperado de [http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/LGCC\\_130718.pdf](http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/LGCC_130718.pdf)
- Carballo, L. M. (2002). Preparación de Catalizadores Sólidos. En *Introducción a la Catálisis Heterogénea* (pp. 171–218). Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería.
- Center for Climate and Energy Solutions. (2015). Outcomes of the U.N. Climate Change Conferene in Paris. *21st Session of the Conference of the Parties to the United Nations Framework Convention on Climate Change (COP 21)*, (December), 1–5. Recuperado de <http://www.c2es.org/international/negotiations/cop21-paris/summary>
- Cruz-Hernández, A., Mendoza-Nieto, J. A., & Pfeiffer, H. (2017). NiO–CaO materials as promising catalysts for hydrogen production through carbon dioxide capture and subsequent dry methane reforming. *Journal of Energy Chemistry*, 26(5), 942–947. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.07.002>
- Das, S., Sengupta, M., Patel, J., & Bordoloi, A. (2017). A study of the synergy between support surface properties and catalyst deactivation for CO<sub>2</sub> reforming over supported Ni nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, 545, 113–126. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.044>
- Dewoolkar, K. D., & Vaidya, P. D. (2017). Tailored Ce- and Zr-doped Ni/hydrotalcite materials for superior sorption-enhanced steam methane reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(34), 21762–21774. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.235>
- Duan, Y., Pfeiffer, H., Li, B., Romero-ibarra, I. C., Sorescu, D. C., Luebke, D. R., & Halley, J. W. (2013). CO<sub>2</sub> capture properties of lithium silicates with different ratios of Li<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>: an ab initio thermodynamic and experimental approach †, 13538–13558. <https://doi.org/10.1039/c3cp51659h>

- Essaki, K., Kato, M., & Uemoto, H. (2005). Influence of temperature and CO<sub>2</sub> concentration on the CO<sub>2</sub> absorption properties of lithium silicate pellets. *Journal of Materials Science*, 40(18), 5017–5019. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1812-3>
- Essaki, Kenji, Kato, M., & Nakagawa, K. (2006). CO<sub>2</sub> removal at high temperature using packed bed of lithium silicate pellets. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114(1333), 739–742. <https://doi.org/10.2109/jcersj.114.739>
- Essaki, Kenji, Nakagawa, K., Kato, M., & Uemoto, H. (2004). CO<sub>2</sub> absorption by lithium silicate at room temperature. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 37(6), 772–777. <https://doi.org/10.1252/jcej.37.772>
- Etheridge, D. M., Steele, L. P., Langenfelds, R. L., Francey, R. J., Barnola, J. M., & Morgan, V. I. (1996). Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO<sub>2</sub> over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 101(D2), 4115–4128. <https://doi.org/10.1029/95JD03410>
- Gauer, C., & Heschel, W. (2006). Doped lithium orthosilicate for absorption of carbon dioxide. *Journal of Materials Science*, 41(8), 2405–2409. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-7070-1>
- Goel, M. (2017). *Carbon Utilization Prize*. (M. Goel & M. Sudhakar, Eds.). Singapur: Springer Nature Singapur. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-3352-0>
- Grasso, M. L., Blanco, M. V., Cova, F., González, J. A., Arneodo Larochette, P., & Gennari, F. C. (2018). Evaluation of the formation and carbon dioxide capture by Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> using: In situ synchrotron powder X-ray diffraction studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(41), 26570–26579. <https://doi.org/10.1039/c8cp03611j>
- Herzog, H., & Golomb, D. (2004). Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use. *Encyclopedia of Energy*, 1, 277–287. <https://doi.org/10.1016/b0-12-176480-x/00422-8>
- Houghton, J. (2009). *Global Warming. The complete Briefing* (4th ed.). Cambridge University Press.
- Howell, P. G. T., Davy, K. M. W., & Boyde, A. (1998). Mean atomic number and backscattered electron coefficient calculations for some materials with low mean atomic number. *Scanning*, 20(1), 35–40. <https://doi.org/10.1002/sca.1998.4950200105>
- Intergovernmental Panel on Climate Change. (2005). *The IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. (B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, & L. Meyer, Eds.), *ECOS 2006 - Proceedings of the 19th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Intergovernmental Panel on Climate Change. (2014). *Summary for policymakers*. (The Core Writing Team, L. Meyer, & R. K. Pachauri, Eds.), *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Geneva: IPCC. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139177245.003>
- International Energy Agency. (2017). Energy Technology Perspectives 2017 - Executive Summary. *International Energy Agency (IEA) Publications*, 371.



[https://doi.org/10.1787/energy\\_tech-2014-en](https://doi.org/10.1787/energy_tech-2014-en)

- Kato, M., Yoshikawa, S., & Nakagawa, K. (2002). Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations. *Journal of Materials Science Letters*, 21(6), 485–487. <https://doi.org/10.1023/A:1015338808533>
- Leng, Y. (2013). Thermogravimetry. En *Materials Characterization. Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods* (2a ed., pp. 353–365). Weinheim: Wiley-VCH.
- Liu, J., Wang, Z., Wang, Z., Song, J., Li, G., Xu, Q., ... Lu, X. (2019). Alkali carbonates promote CO<sub>2</sub> capture by sodium orthosilicate. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(24), 13135–13143. <https://doi.org/10.1039/c9cp01306g>
- Liu, X.-H., Ma, J.-G., Niu, Z., Yang, G.-M., & Cheng, P. (2015). An efficient nanoscale heterogeneous catalyst for the capture and conversion of carbon dioxide at ambient pressure. *Angewandte Chemie - International Edition*, 54(3), 988–991. <https://doi.org/10.1002/anie.201409103>
- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., & Thommes, M. (2004). *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. <https://doi.org/10.5860/choice.42-5288>
- Markewitz, P., Kuckshinrichs, W., Leitner, W., Linssen, J., Zapp, P., Bongartz, R., ... Müller, T. E. (2012). Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO<sub>2</sub>. *Energy and Environmental Science*, 5(6), 7281–7305. <https://doi.org/10.1039/c2ee03403d>
- Mendoza-Nieto, J. A., Tehuacanero-Cuapa, S., Arenas-Alatorre, J., & Pfeiffer, H. (2018). Nickel-doped sodium zirconate catalysts for carbon dioxide storage and hydrogen production through dry methane reforming process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224(October 2017), 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.050>
- Ochoa-Fernández, E., Rønning, M., Grande, T., & Chen, D. (2006). Synthesis and CO<sub>2</sub> capture properties of nanocrystalline lithium zirconate. *Chemistry of Materials*, 18(25), 6037–6046. <https://doi.org/10.1021/cm061515d>
- Ortiz-Landeros, J., Ávalos-Rendón, T. L., Gómez-Yáñez, C., & Pfeiffer, H. (2012). Analysis and perspectives concerning CO<sub>2</sub> chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 108, 647–655. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2063-y>
- Pfeiffer, H. (2010). Advances on alkaline ceramics as possible CO<sub>2</sub> captors. *ACS Symposium Series*, 1056, 233–253. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1056.ch015>
- Radfarnia, H. R., & Iliuta, M. C. (2014). Hydrogen production by sorption-enhanced steam methane reforming process using CaO-Zr/Ni bifunctional sorbent-catalyst. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 86, 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.10.014>
- Rahman, F. A., Aziz, M. M. A., Saidur, R., Bakar, W. A. W. A., Hainin, M. R., Putrajaya,

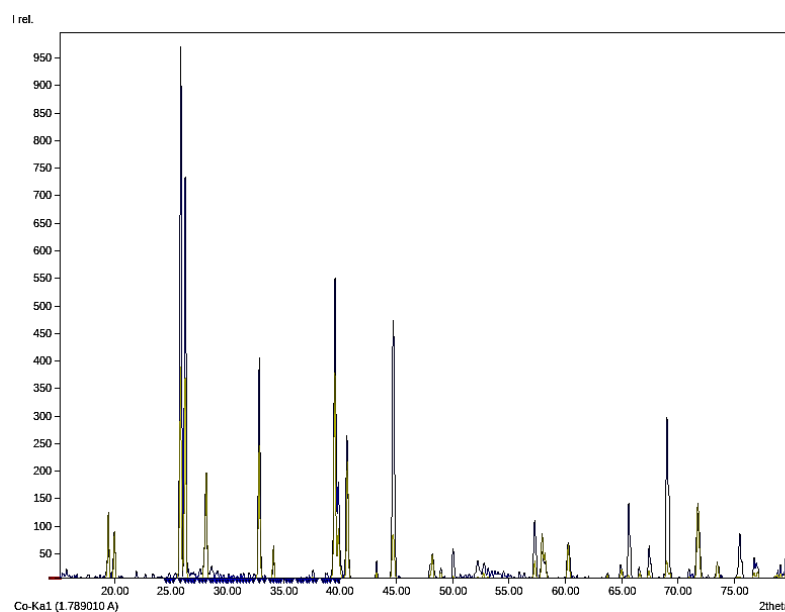
- R., & Hassan, N. A. (2017). Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71(January), 112–126. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.011>
- Salvi, B. L., & Jindal, S. (2019). Recent developments and challenges ahead in carbon capture and sequestration technologies. *SN Applied Sciences*, 1(8), 1–20. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0909-2>
- Seggiani, M., Puccini, M., & Vitolo, S. (2013). Alkali promoted lithium orthosilicate for CO<sub>2</sub> capture at high temperature and low concentration. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17, 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.04.009>
- Sharma, S. K., Verma, D. S., Khan, L. U., Kumar, S., & Khan, S. B. (2018). *Handbook of Materials Characterization. Handbook of Materials Characterization.* <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2>
- Smith, D. K. (1992). Introduction to Diffraction Methods. *ASM Handbook*.
- Thomassen, L. (1940). An X-Ray Investigation of the System Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO. *Journal of the American Chemical Society*, 62(5), 1134–1136. <https://doi.org/10.1021/ja01862a037>
- Trenberth, K. E., Fasullo, J. T., & Kiehl, J. (2009). Earth's global energy budget. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 90(3), 311–323. <https://doi.org/10.1175/2008BAMS2634.1>
- United Nations Framework Convention. (1992), 62220.
- Ussiri, D., & Lal, R. (2017). *Carbon Sequestration for Climate Change Mitigation and Adaptation*. Springer International Publishing AG.
- Venegas, M. J., Fregoso-Israel, E., Escamilla, R., & Pfeiffer, H. (2007). Kinetic and reaction mechanism of CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: Study of the particle size effect. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(8), 2407–2412. <https://doi.org/10.1021/ie061259e>
- West, A. (2014). *Solid state chemistry and its applications by A. R. West.* <https://doi.org/10.1107/s0108768185002476>
- White, C. M., Strazisar, B. R., Granite, E. J., Hoffman, J. S., & Pennline, H. W. (2003). Separation and capture of CO<sub>2</sub> from large stationary sources and sequestration in geological formations—coalbeds and deep saline aquifers. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 53(6), 645–715. <https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466206>
- Yates, D. J. C. (1992). Physical and Chemical Adsorption. Measurement of Solid Surface Area. En C. A. Evans, R. C. Brundle, & S. Wilson (Eds.), *Encyclopedia of Materials Characterization: surfaces, interfaces, thin films* (pp. 736–744). Greenwich: Manning Publications Co.
- Yu, C. H., Huang, C. H., & Tan, C. S. (2012). A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(5), 745–769. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132>
- Zhang, G., Liu, J., Xu, Y., & Sun, Y. (2018). A review of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010–2017). *International Journal of*

*Hydrogen Energy*, 43(32), 15030–15054.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.091>

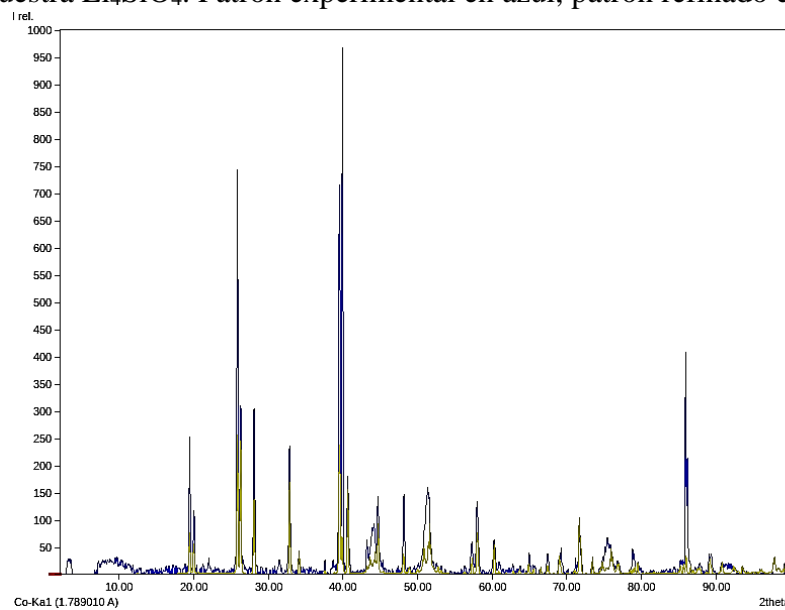
Zhong, W., & Haigh, J. D. (2013). The greenhouse effect and carbon dioxide. *Weather*, 68(4), 100–105. <https://doi.org/10.1002/wea.2072>

## APÉNDICES

### APÉNDICE A



**Figura A-1.** Refinamiento de Rietveld del patrón de difracción de Rayos X obtenido para la muestra  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . Patrón experimental en azul, patrón refinado en verde



**Figura A-2.** Refinamiento de Rietveld del patrón de difracción de Rayos X obtenido para la muestra  $\text{NiO-Li}_4\text{SiO}_4$ . Patrón experimental en azul, patrón refinado en verde

## APÉNDICE B

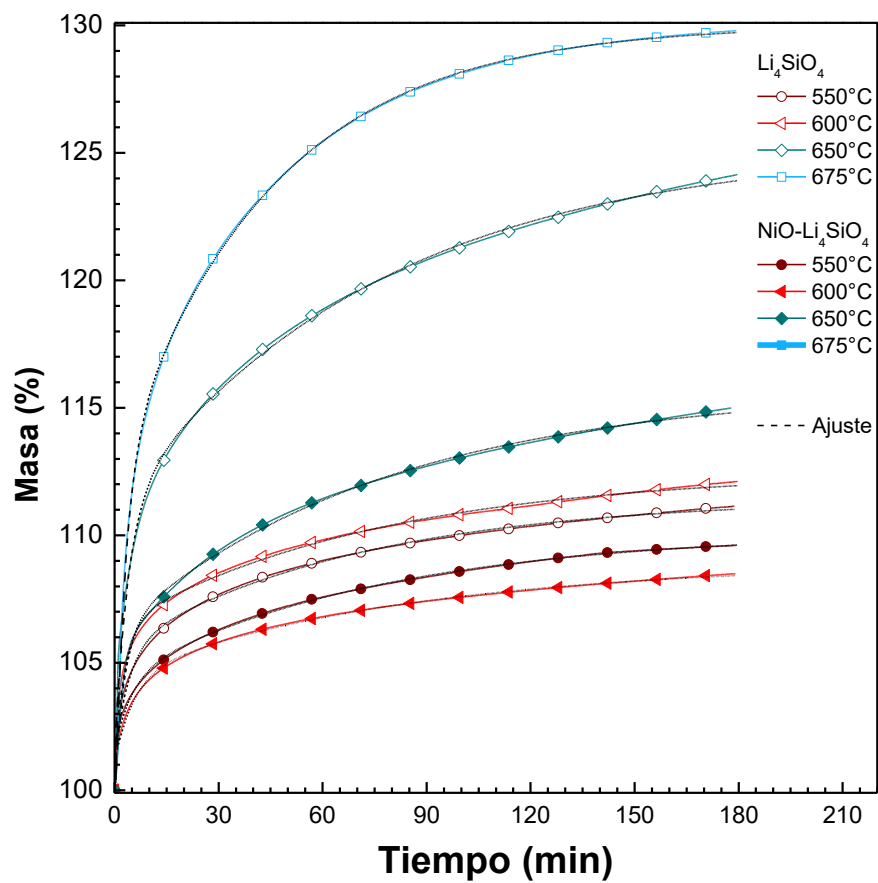


Figura A-3. Ajuste de doble exponencial de las isotermas de captura de carbono