



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MEXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

***"Síntesis de materiales $M\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}$ y Ni)
para la producción de hidrógeno a través de la
descomposición catalítica de metano"***

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

PRESENTA

CAROLINA GIVAUDAN PÉREZ

TUTOR PRINCIPAL:

DR. JUAN ARTURO MENDOZA NIETO



CDMX.

2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: JOSÉ MARTÍN ENRIQUE CARRETO CORTES

VOCAL: Profesor: MARÍA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

SECRETARIO: Profesor: JUAN ARTURO MENDOZA NIETO

1er. SUPLENTE: Profesor: MARIO ALBERTO MARTINEZ VITELA

2º SUPLENTE: Profesor: TANIA ARIADNA GARCÍA MEJÍA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 111,
POSGRADO DEL EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

DR. JUAN ARTURO MENDOZA NIETO

SUSTENTANTE:

CAROLINA GIVAUDAN PÉREZ

AGRADECIMIENTOS OFICIALES

Este proyecto fue apoyado por el Colegio de Profesores de la Facultad de Química y la sección 024 de AAPAUNAM, mediante la cátedra Gustavo García de la Mora.

Al programa de Apoyo de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT): IA106321

Al programa de Apoyo a la Investigación y Posgrado (PAIP): 5000-91-77

ÍNDICE

ABREVIATURAS	3
RESUMEN	4
INTRODUCCIÓN6
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	7
1.1 Efecto invernadero y calentamiento global	7
1.2. Zirconato de sodio (Na_2ZrO_3)	9
1.3. Descomposición catalítica del metano	12
1.4. Oxidación parcial del metano	13
1.5 Captura de CO_2	15
1.5.1 Adsorción de CO_2	17
CAPÍTULO 2. PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO DE TESIS 22
2.1 OBJETIVOS	22
2.2 HIPÓTESIS23
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	24
3.1 Síntesis por estado sólido	25
3.1.1 Síntesis de los materiales cerámicos25
3.2 Técnicas de caracterización	26
3.2.1 Difracción de rayos X	26
3.2.2 Fisisorción de N_229
3.2.2.1 La isoterma de adsorción30
3.2.2.2 Determinación del área superficial (BET)32
3.2.3 Espectroscopía de infrarrojo (IR)33
3.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)35

3.3 Producción de hidrógeno (H ₂)	38
3.4 Caracterización de los productos sólidos	39
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS ..	40
4.1 Síntesis de los materiales cerámicos	40
4.2 Difracción de rayos X (DRX)	40
4.3 Fisisorción de nitrógeno (N ₂)	42
4.3.1 Características texturales	43
4.4 Espectroscopía infrarroja (IR)	45
4.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	46
4.6 Oxidación parcial de metano	49
4.7 Descomposición catalítica de metano	52
4.8 Análisis Termogravimétrico	55
4.9 Experimentos isotérmicos	58
4.9.1 Isotermas realizados al material dopado con Co	58
4.9.2 Isotermas realizados al material dopado con Fe	60
4.9.3 Isotermas realizados al material dopado con Ni	61
4.10 Experimentos cíclicos	63
4.10.1 Experimentos cíclicos con etapa de regeneración	63
4.10.2 Experimentos cíclicos sin etapa de regeneración.	65
4.11 Caracterización de los productos de los experimentos cíclicos	66
CONCLUSIONES	73
ANEXO A1 Cálculo del área superficial específica. Modelo BET ..	74
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

ABREVIATURAS

GEI: Gases de Efecto Invernadero

DMR: (Dry Methane Reforming) Reformado en seco de metano

SMR: (Steam Methane Reforming) Reformado de etano con vapor

WGSR: (Water Gas Shift Reaction) Reacción de desplazamiento gas-agua

DCM: Descomposición Catalítica de Metano

PEM: (Proton Exchange Membrane) Membrana de intercambio de protones

POM: (Partial Oxidation of Methane) Oxidación Parcial de Metano

CCS: (Carbon Capture and Storage) Captura y almacenamiento de carbono

CCU: (Carbon Capture and Utilisation) Captura y utilización de carbono

DRX: Difracción de Rayos X

IR: (Infrared Spectroscopy) Espectroscopía infrarroja

SEM: (Scanning Electron Microscopy) Microscopia electrónica de barrido

SE: (Secondary Electrons) Electrones secundarios

BSE: (Backscattered Electrons) Electrones retrodispersados

ICDD: (International Centre for Diffraction Data) Centro internacional de datos de difracción

STP: (Standard Temperature and Pressure) Temperatura y presión estándar

Na₂ZrO₃: Zirconato de sodio

Fe-Na₂ZrO₃: Zirconato de sodio dopado con hierro

Co-Na₂ZrO₃: Zirconato de sodio dopado con cobalto

Ni-Na₂ZrO₃: Zirconato de sodio dopado con níquel

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el estudio sistemático de las propiedades fisicoquímicas de materiales cerámicos alcalinos con base en Na_2ZrO_3 y dopados con diferentes metales de transición (Co, Fe y Ni), para la producción de hidrógeno (H_2), mediante la reacción de oxidación parcial de metano (CH_4) y la reacción de descomposición catalítica de metano.

Los cerámicos alcalinos se sintetizaron y caracterizaron estructuralmente por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), fisiorción de nitrógeno, espectroscopía infrarroja (IR) y microscopía electrónica de barrido (SEM); con las cuales se determinó las fases cristalinas, el área superficial específica (método BET), los grupos funcionales, la morfología y topografía de las muestras. En todos los materiales sintetizados, se determinó que la fase cristalina primaria del zirconato de sodio fue preservada.

Posteriormente, se evaluó su actividad catalítica durante la producción de H_2 mediante experimentos dinámicos (ensayo realizado con incrementos de temperatura a presión constante) en el intervalo de 50 a 850 °C para la oxidación parcial y la descomposición catalítica de metano.

Al ingresar metano y oxígeno en el sistema para llevar a cabo la reacción de oxidación parcial de metano ($\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$), resultó que el Na_2ZrO_3 puro y los materiales dopados con Co, Fe y Ni no fueron aptos para producir hidrógeno bajo el esquema de reacción esperado, debido a que la oxidación completa de metano fue la reacción que tomó lugar: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Por otra parte, en la descomposición catalítica de metano la producción de hidrógeno fue observada con todos los materiales probados. Los materiales dopados mostraron una producción mayor de H_2 en comparación con el material sin dopar (Na_2ZrO_3). De estos experimentos dinámicos se escogieron las mejores condiciones térmicas

para realizar los experimentos isotérmicos y cíclicos con los materiales dopados.

Los experimentos isotérmicos se realizaron a cuatro distintas temperaturas entre 750 y 850 °C, con el objetivo de determinar el comportamiento catalítico de los materiales como función de la temperatura. Los resultados mostraron que la mayor producción de H₂ se obtiene a 830 °C en los materiales dopados con Fe y Ni y a 840 °C en el material dopado con Co; obteniéndose la mayor conversión a H₂ con el material dopado con Ni.

Posteriormente, los experimentos cíclicos se realizaron a la temperatura en la que se obtuvo el mayor porcentaje de H₂ (830 °C para Fe y Ni y 840 °C para Co) y en dos esquemas de reacción. En uno de los esquemas se agregó oxígeno con el objetivo de promover la regeneración del material cerámico. Los resultados en este esquema mostraron que la formación de H₂ se ve desfavorecida al agregar O₂ para los cerámicos dopados con Fe y Co; sin embargo, favorece en el segundo ciclo al cerámico dopado con Ni. Por otra parte, el esquema en el que no se agregó O₂, se observó que la producción de H₂ se mantuvo constante a lo largo de los cinco ciclos evaluados consecutivamente. Finalmente, el material con el mejor desempeño catalítico y las mejores propiedades para ciclar fue el dopado con Ni.

INTRODUCCIÓN

En el primer capítulo se presentan los antecedentes bibliográficos que dan sustento al desarrollo de la presente tesis, comenzando con una breve descripción del calentamiento global, mostrando los principales gases de efecto invernadero. Así como también del zirconato de sodio y sus posibles aplicaciones como catalizador; para posteriormente mostrar la formación de hidrógeno por medio de la descomposición catalítica de metano y la oxidación parcial de metano. Asimismo, al final del capítulo, se menciona la captura de dióxido de carbono junto con algunas investigaciones en las que se plantea utilizar en un solo material, la formación de hidrógeno y la captura de CO₂.

Para el segundo capítulo se presentan los objetivos y la hipótesis del presente proyecto. Mientras que, en el tercer capítulo, se describen las condiciones de síntesis para llevar a cabo la reacción en estado sólido con la cual se sintetizaron los materiales cerámicos y se presentan los fundamentos y equipos empleados en las diferentes técnicas de caracterización.

En el capítulo cuatro se lleva a cabo el estudio de los resultados obtenidos en la caracterización de los cerámicos alcalinos a través de las técnicas de difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno (N₂), espectroscopía infrarroja (IR) y microscopía electrónica de barrido (SEM); así como en su evaluación catalítica durante la producción de hidrógeno a través de las reacciones de oxidación parcial de metano (OPM) y la descomposición catalítica del metano (DCM). La evaluación catalítica de los materiales cerámicos se realizará a través de experimentos isotérmicos y cíclicos, así como a través de la caracterización de los materiales después de las pruebas catalíticas.

Por último, todas las conclusiones de los experimentos realizados para la presente tesis, se mostrarán en el capítulo 5.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1. Efecto invernadero y calentamiento global

El efecto invernadero es un fenómeno natural que ocurre en la Tierra gracias al cual la temperatura del planeta es compatible con la vida.

Este fenómeno ocurre cuando la energía del sol entra por la atmósfera como radiación de onda corta y la superficie terrestre absorbe esta energía y la libera hacia el espacio como radiación de onda larga. A medida que la radiación de onda larga sube a la atmósfera, es absorbida por los gases de efecto invernadero (GEI).

Los gases de efecto invernadero emiten su radiación (también de onda larga) hacia la superficie de la Tierra; dicha energía es absorbida y emitida varias veces sobre la superficie, hasta que finalmente sale de la atmósfera. Como resultado, la temperatura de la superficie del globo es de alrededor de 15 °C en promedio, temperatura 33 grados más cálida de lo que sería si no hubiera atmósfera [1].

En los últimos años las actividades antropogénicas han aumentado la presencia de estos gases en la atmósfera, principalmente del dióxido de carbono (CO₂) y metano (CH₄), haciendo que estos retengan más calor y aumente la temperatura en el planeta Tierra. Esto es lo que conocemos como calentamiento global [2] y se esquematiza en la [Figura 1.1](#).

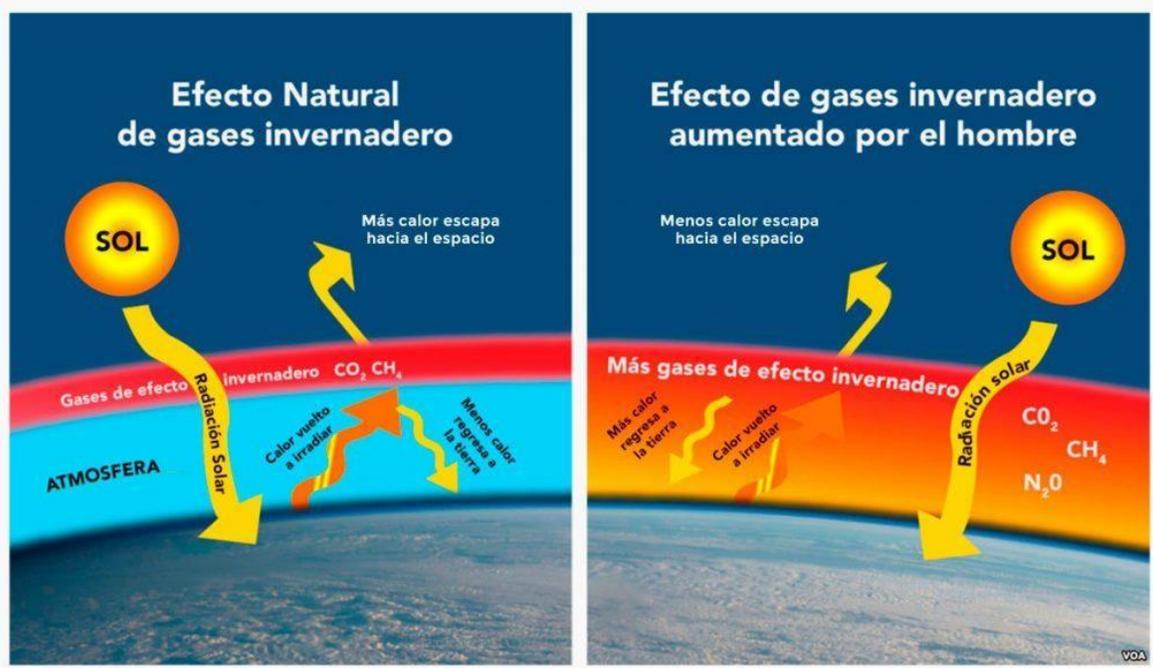


Figura 1.1: Representación del fenómeno de efecto invernadero natural y el aumentado por gases antropogénicos.

(2015). Ilustración de Voz de América. Recuperado de <https://n9.cl/b1ia>

Las principales fuentes de emisiones de CO₂ se deben a la quema de combustibles fósiles como el carbón y el petróleo, al igual que la deforestación que es considerada como la segunda mayor fuente antropogénica de CO₂ [3].

El CH₄ es formado por la descomposición de la materia orgánica que procede en gran parte de los vertederos, el ganado bovino y el resto del sector ganadero (pollos y cerdos).

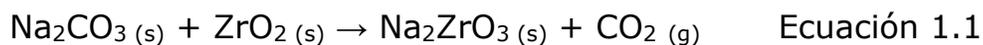
Este último es el segundo gas de efecto invernadero más común. Ya que el metano tiene un impacto 20 veces mayor que el dióxido de carbono en el cambio climático al considerarse un período de 100 años. Es decir, una tonelada de metano liberado a la atmósfera podría calentar el globo terráqueo 23 veces más que una tonelada de dióxido de carbono. Sin embargo, hay 220 veces menos metano que dióxido de carbono en la atmósfera [4].

En particular en el año 2018, los niveles de CO₂ aumentaron en un 147 % del nivel, mientras que los niveles de CH₄ crecieron en un 259 %, ambos en comparación a lo reportado para el año 1750 (preindustrial). La acumulación de estos gases a través de los años ha ido incrementando el calentamiento global, lo que ha derivado en el cambio climático.

Por tanto, la investigación actual se ha centrado en generar nuevas fuentes de energía que no emitan gases de efecto invernadero hacia la atmósfera, así como también se han trabajado en el desarrollo de nueva tecnología para la captura y transformación química del dióxido de carbono y metano. Ambas propuestas podrían ser formas efectivas de disminuir gradualmente la cantidad de emisiones de GEI [6].

1.2. Zirconato de sodio (Na₂ZrO₃)

El metazirconato de sodio, generalmente llamado zirconato de sodio es un cerámico alcalino comúnmente sintetizado por el método de reacción en estado sólido o la mezcla de precursores en estado líquido utilizando óxido de zirconio (ZrO₂) y carbonato de sodio (Na₂CO₃), de acuerdo a la siguiente reacción química:



Este material tiene una alta basicidad superficial y una estructura cristalina de la forma monoclinica ([Figura 1.2](#)), con parámetros de celda unitaria $a = 0.5623 \text{ nm}$, $b = 0.9749 \text{ nm}$, $c = 1.1127 \text{ nm}$ y $\beta = 99.98^\circ$. Además, posee una estructura laminar donde los átomos de sodio se encuentran localizados entre las capas de zirconato [7], [8], [9].

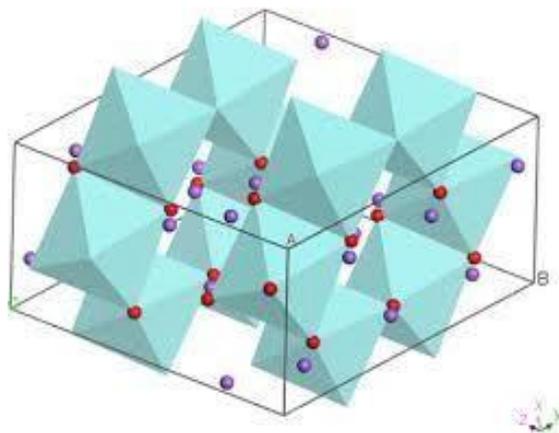


Figura 1.2: Estructura cristalina del Na_2ZrO_3 (monoclínica): el poliédrico azul pálido representa unidades estructurales de ZrO_6 que comparten bordes; los puntos rojos son oxígenos y los puntos púrpuras son iones de sodio.

Bamiduro, F. (2017). Ilustración de Spray-Dried Sodium Zirconate: A Rapid Absorption Powder for CO_2 Capture with Enhanced Cyclic Stability.

Este cerámico alcalino ha sido estudiado en algunas aplicaciones catalíticas.

En la tabla 1.1 se muestran algunos usos de este cerámico alcalino, así como los resultados obtenidos

Tabla 1.1. Revisión de aplicaciones del zirconato de sodio.

Aplicación	Resultados
Catalizador en la producción de biodiesel [10]	Na_2ZrO_3 tiene una excelente actividad catalítica y buena estabilidad debido a su resistencia básica y porque es estable durante las reacciones de transesterificación.
El Na_2ZrO_3 puro y el $\text{Cs-Na}_2\text{ZrO}_3$, como catalizadores heterogéneos básicos en la producción de biodiesel [11]	Los resultados revelaron que la introducción de Cs mejoró la cinética de reacción para obtener biodiesel y redujo el tiempo de reacción en comparación con Na_2ZrO_3 puro.

<p>El Na_2ZrO_3 como un sorbete catalítico bifuncional para la pirólisis de la celulosa [12]</p>	<p>El estudio mostró que Na_2ZrO_3 puede actuar como catalizador para las reacciones de pirólisis de craqueo y reformado, y posteriormente eliminar el CO_2.</p>
<p>Pirólisis de biomasa [13]</p>	<p>El zirconato de sodio derivado de los desechos dentales (DW-SZ) mejoró drásticamente la producción de hidrógeno (H_2) durante el pirólisis de biomasa debido a la presencia de metal alcalino (Na) y la captura de dióxido de carbono (CO_2).</p>
<p>Producción de hidrógeno a través de la reacción de reformado seco de metano [14]</p>	<p>El Na_2ZrO_3 fue inicialmente carbonatado a diferentes temperaturas, para posteriormente utilizarlo como catalizador y como proveedor de dióxido de carbono para la producción de gas de síntesis ($\text{H}_2 + \text{CO}$) a través de la reacción de reformado de metano, Estos resultados mostraron la formación del H_2 y CO lo que evidencia una conversión catalítica.</p>

Basado en estas investigaciones, se propone utilizar este cerámico como catalizador en la producción de H_2 debido a que el hidrógeno (H_2) parece ser uno de los vectores de energía más prometedores, ya que se considera benigno para el medio ambiente además de que la cantidad de energía producida durante la combustión de hidrógeno es mayor que la producida por cualquier otro combustible en masa [15].

Se puede producir H_2 puro a partir de hidrocarburos, particularmente metano (CH_4) debido a su gran abundancia y alta relación carbono/hidrógeno (C/H) [16].

Para producirlo existen varios procesos como, por ejemplo: reformado en seco con CO₂ (DMR, por sus siglas en inglés), húmedo con H₂O (SMR, por sus siglas en inglés), reacción de desplazamiento gas-agua (WGSR, por sus siglas en inglés), la oxidación parcial de metano (POM, por sus siglas en inglés) y la descomposición del metano.

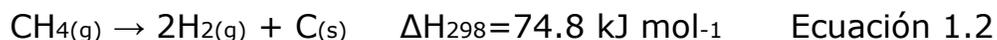
Para este caso se pretende estudiar al zirconato de sodio como catalizador en las siguientes reacciones:

1.3. Descomposición catalítica del metano

En particular, la descomposición catalítica del metano (DCM) contempla un enfoque ambientalmente atractivo para la producción de hidrógeno sin la formación de subproductos CO_x (CO o CO₂), por lo cual no existe la necesidad de etapas de cambio de gas de agua y/o eliminación de CO₂, usualmente requeridos en procesos como por ejemplo: reformado de metano con vapor de agua ($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$) u oxidación parcial de petróleo y gas natural en donde, el monóxido de carbono (CO) se forma inevitablemente y está contenido junto con el hidrógeno en el combustible[17]. Por lo tanto, la producción de hidrógeno formada en la DCM puede usarse directamente en celdas de combustible (PEM) o bien separarlo para su alimentación en una pila de combustible, sin necesidad de un proceso de purificación o eliminación de CO posterior.

Lo anterior simplifica considerablemente el proceso y presenta claras ventajas en el costo de producción de H₂ [15], [16], [18].

La reacción química es la siguiente para la descomposición catalítica de metano:



La reacción DCM es medianamente endotérmica debido a los fuertes enlaces C-H por lo que se requiere de altas temperaturas (1,300 1,800°C)

para la obtención de cantidades razonables de H_2 . Por lo tanto, es necesario el uso de un catalizador. De este modo, la temperatura de reacción puede reducirse significativamente, así como de obtener elevadas rapidez de descomposición de metano o de formación de hidrógeno.

Se han empleado diversos tipos de catalizadores heterogéneos en la descomposición catalítica de metano, tanto mono-metálicos como bimetálicos, así como diferentes tipos de carbón. Las fases activas más comunes son las constituidas por metales de transición, tales como: Ni, Fe, Co, Pt, entre otros [19], [17].

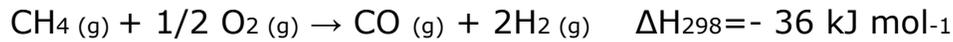
Dentro de ellos, el material sólido más investigado en la DCM es aquel con base en níquel, debido a que ha demostrado poseer alta actividad catalítica y buena estabilidad térmica; además, de formar especies de carbón a temperaturas bajas (400-600 °C) cuando alimentaciones de CH_4 , C_2H_6 o $CO+H_2$ son empleadas [20], [21].

Sin embargo, cuando se han empleado catalizadores con base en níquel y hierro en un intervalo amplio de temperaturas, se ha observado que su actividad catalítica disminuye gradualmente con el tiempo, debido a la formación de depósitos de carbón sobre las fases activas, lo que culmina con la desactivación total e irreversible del sólido [22]. Los factores más importantes que influyen en la deposición de carbono durante la descomposición de metano catalizada por metales de transición son: 1) el tamaño de partícula, 2) la dispersión y 3) la estabilización de las partículas de catalizador metálico, que puede evitarse cuando se selecciona un soporte apropiado [15].

1.4. Oxidación parcial del metano

La oxidación parcial (POM), se ha propuesto como alternativa para la producción de H_2 empleado como combustible de automóviles y en

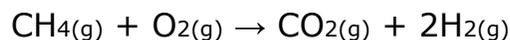
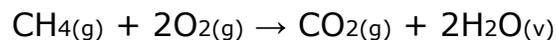
aplicaciones comerciales. Esta estrategia consiste en la combustión incompleta de metano con oxígeno para dar lugar al gas de síntesis con una relación H₂/CO de 2:1. La oxidación parcial de metano se puede representar mediante la siguiente ecuación química:



La principal ventaja que presenta esta reacción es que se trata de una reacción ligeramente exotérmica.

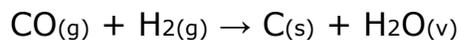
Sin embargo, aunque la reacción de oxidación parcial está termodinámicamente favorecida, las selectividades se ven afectadas debido a la introducción de oxígeno en la alimentación, y se producen reacciones secundarias como las siguientes [23]:

- Combustión completa:



Además, dado que es una atmósfera multicomponente, pueden tener lugar numerosas reacciones secundarias como, por ejemplo:

- Hidrogenación de CO:



- Descomposición de CH₄:



Para que la obtención de hidrógeno mediante la oxidación parcial de metano sea un proceso atractivo para la industria, los catalizadores utilizados deben satisfacer los siguientes requerimientos:

- 1) Actividad catalítica elevada
- 2) Selectividad a los productos deseados (H_2)
- 3) Estabilidad Térmica

Asimismo, debido a la desactivación ocasionada por el depósito de coque en la superficie del sólido, es conveniente utilizar, soportes adecuados que reduzcan su formación o que favorezcan su eliminación.

Se han investigado catalizadores constituidos por níquel, cobalto, hierro o metales nobles. Los elementos químicos más empleados son: rodio (Rh), platino (Pt) y rutenio (Ru) [24], [25]. Entre ellos, el catalizador preparado con rutenio en alúmina destaca por una conversión de metano casi completa a H_2 y CO según la estequiometría POM ($2H_2/CO$) [26]. A pesar de las buenas propiedades que poseen, el elevado precio hace que los catalizadores compuestos con metales nobles sean inviables para producir a escala industrial.

En este sentido, los catalizadores basados en metales de transición, , se presentan como la alternativa más aceptable, dada su alta actividad y su bajo coste; sin embargo, tienen el inconveniente de desactivarse como consecuencia de la sinterización, la deposición de coque y la volatilización[27], [28].

Por otra parte, como se mencionó anteriormente, otro aspecto para el control de las emisiones de GEI es el desarrollo de la tecnología en la captura de CO_2 .

1.5 Captura de CO_2

Se plantea la captura química del CO_2 producido a partir de la combustión de hidrocarburos, como una de las alternativas con mayor

potencial de aplicación a corto plazo. Existen hasta el momento dos estrategias principales para la reducción de las emisiones de CO₂. Dichas estrategias se denominan: Captura y Almacenamiento (CCS, por sus siglas en inglés), y Captura y Utilización (CCU, por sus siglas en inglés). Ambas están constituidas por tres etapas diferentes: captura de CO₂, transporte y almacenamiento (CCS) /utilización (CCU) [29].

El proceso consiste en la separación del CO₂ emitido por la industria y su posterior uso como reactivo en diversos procesos industriales, o bien su transporte a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo. En este último caso, el CO₂ sería comprimido y transportado para ser confinado en formaciones geológicas o depositado en fondo del océano [30].

Existen tres enfoques para reducir las emisiones asociadas con la combustión: la precombustión de captura de CO₂, la captura de CO₂ de oxidación y la captura de CO₂ posterior a la combustión [29], [31].

En la precombustión, el combustible fósil reacciona con aire y se oxida parcialmente para formar gas de síntesis (H₂ + CO). Luego, en un reactor de gasificación, se hace reaccionar con vapor de agua para producir una mezcla de CO₂ y más H₂. Luego se separa el CO₂ y se obtiene un combustible rico en hidrógeno que se puede utilizar en muchas aplicaciones, tales como: generación de energía eléctrica, la síntesis de amoníaco, la producción de fertilizantes, los hidroprocesamientos en las refinerías de petróleo [32].

La captura de CO₂ de oxidación es cuando se utiliza oxígeno (O₂) de alta pureza en lugar de aire durante la combustión, por lo que los gases producidos se limitan a CO₂ y vapor de agua, fácilmente separables. La principal desventaja de esta tecnología son los grandes costos asociados a la producción de oxígeno de alta pureza.

Finalmente, la captura de CO₂ posterior a la combustión (postcombustión) se basa en separar el CO₂ de los gases de combustión

producidos por la quema del combustible fósil primario (carbón, gas natural o petróleo) en el aire. Este sistema posee la ventaja de poder aplicarse y adaptarse a infraestructuras ya montadas, sin necesidad de generar grandes modificaciones [31], [33].

Se están investigando varias tecnologías de captura y separación de gases posteriores a la combustión, como, por ejemplo: (a) absorción, (b) separación criogénica, (c) separación de membrana, (d) biofijación de microalgas y (e) adsorción [34].

1.5.1 Adsorción de CO₂

Es un proceso selectivo en el que las moléculas contenidas en mezclas líquidas o gaseosas entran en contacto con una superficie sólida, el adsorbente. Estas moléculas, incluso en pequeñas concentraciones en las corrientes, pueden ser capturadas por estos materiales selectivos. Las propiedades de las partículas adsorbidas (tamaño molecular, peso molecular y polaridad) y la superficie adsorbente (polaridad, tamaño de poro y espacio) determinan la calidad de la adsorción. [35]

La adsorción puede reducir la energía y el costo de la separación de CO₂ a través de la captura posterior a la combustión. Sin embargo, el éxito depende del desarrollo de un adsorbente duradero y fácilmente regenerado con alta selectividad de CO₂ y capacidades de adsorción.

En general, el adsorbente de CO₂ deben tener una alta selectividad y capacidad de adsorción, una cinética de adsorción/desorción adecuada, permanecer estable después de varios ciclos de adsorción/desorción y poseer una buena estabilidad mecánica y térmica en intervalos de media y alta temperatura.

Los adsorbentes se utilizan para la captura de CO₂ en dos categorías: adsorbentes físicos y químicos.

La fisisorción, también llamada adsorción física, es un proceso en el que la estructura electrónica del átomo o molécula es apenas alterada durante la adsorción.

Los principales adsorbentes físicos reportados para la adsorción de CO_2 incluyen los siguientes materiales: carbonos activados, materiales porosos inorgánicos como zeolitas e hidrocalcitas.

La quimisorción, también llamada adsorción química, es una subclase de adsorción, impulsada por una reacción química que ocurre en la superficie expuesta. Los adsorbentes químicos son principalmente compuestos metálicos. Los compuestos metálicos en dos formas se utilizan para la adsorción de CO_2 : óxidos y sales metálicas [36].

En la [Figura 1.3](#) se muestran algunos de estos materiales que han sido utilizados en la captura de CO_2 :



Figura 1.3: Materiales usados en la captura de CO_2 .

hoi, S., Drese, JH y Jones, CW (2009). Materiales adsorbentes para la captura de dióxido de carbono de grandes fuentes puntuales antropogénicas. *ChemSusChem: Química y sostenibilidad Energía y materiales*, 2 (9), 796-854.

Recientemente se han sintetizado novedosos adsorbentes como el orto silicato de litio (Li_4SiO_4) [37], zirconato de litio (Li_2ZrO_3) [38], zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) [39], entre otros. Estos cerámicos alcalinos han mostrado buen desempeño como adsorbentes de CO_2 en un amplio

intervalo de temperatura, así como presentar alta capacidad para resistir varios ciclos de captura y desorción de CO_2 .

En particular, la aplicación del Na_2ZrO_3 resulta ser más atractiva que los compuestos con base en litio debido a que investigaciones previas sugieren que el Na_2ZrO_3 puede tener una cinética de adsorción más rápida y alcanzar capturas de CO_2 mayores al 15.0 % en peso, valores por encima del reportado en la literatura para el proceso de captura sobre el zirconato de litio: ~ 2.0 % [8], [40].

También, se ha informado que la quimisorción de CO_2 en el Na_2ZrO_3 tiene lugar aproximadamente entre 120 y 800 °C, donde la capacidad máxima teórica de absorción de CO_2 es de 23.8% en peso [40].

La captura de CO_2 en el Na_2ZrO_3 ocurre químicamente, a través de una reacción ácido-base donde el CO_2 actúa como una molécula con carácter ácido, mientras que el cerámico alcalino tiene propiedades básicas. Se ha planteado el mecanismo para la quimisorción de CO_2 en Na_2ZrO_3 de la siguiente manera:

En la **Figura 1.4** se representa el mecanismo de captura de CO_2 :

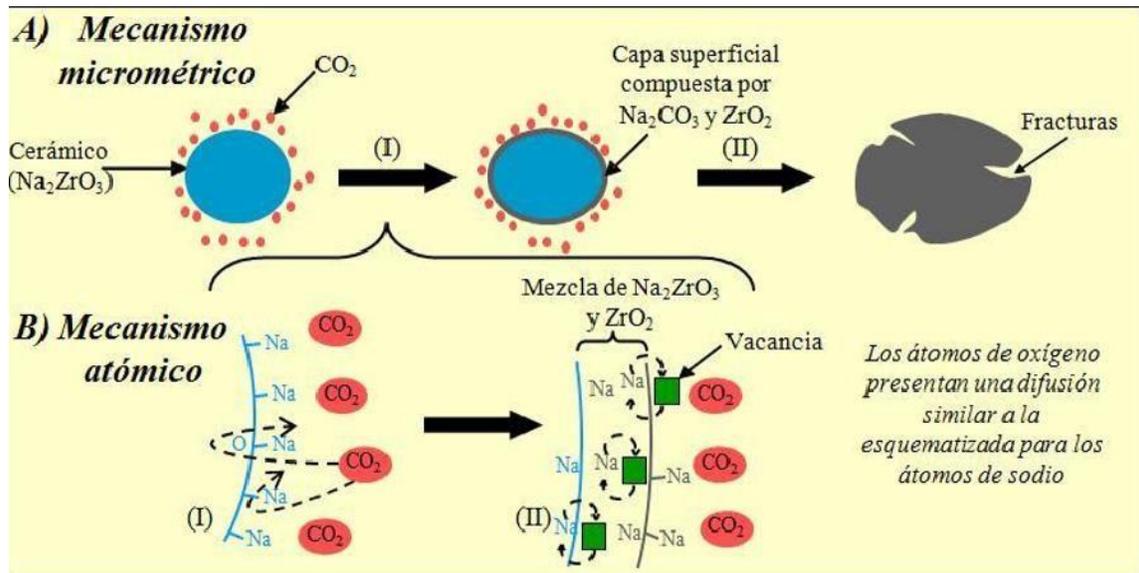
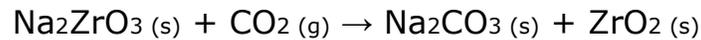


Figura 1.4: Mecanismo micrométrico y atómico del proceso de quimisorción de CO_2 del Na_2ZrO_3 .

Pfeiffer, H. (2010). Advances on alkaline ceramics as possible CO_2 captors. *Advances in CO_2 Conversion and Utilization* (pp. 233-253). American Chemical Society.

Primeramente, la superficie de las partículas cerámicas alcalinas reacciona con el CO₂, generando una capa externa de carbonato. Cuando la capa externa de carbonato está completamente formada, los átomos de sodio se difunden entre la capa formada de carbonato con el objetivo de llegar a la superficie y continuar reaccionando con el CO₂ disponible aun en el medio.

El proceso global de captura se puede ser descrito por medio de la siguiente reacción química:



En años recientes han sido reportados algunos trabajos experimentales que hacen referencia al Na₂ZrO₃ y al Li₂ZrO₃ en el proceso durante la captura de CO₂

Entre ellos se encuentran el realizado por G. G. Santillán-Reyes H. Pfeiffer en el año 2011, en el que se menciona que el Na₂ZrO₃ presenta mejores eficiencias de absorción de CO₂ en presencia de vapor de agua (H₂O), debido a que, en presencia del vapor, la hidroxilación de la superficie cerámica es factible y, por lo tanto, ésta promueve una mayor reactividad entre el CO₂ y la superficie recientemente activada [42].

Por otro lado, se han hecho otro tipo de investigaciones en las cuales se plantea utilizar materiales bifuncionales actuando como catalizador y captor de CO₂.

En la tabla 1.2 se resumen algunos trabajos y los resultados obtenidos:

Tabla 1.2. Revisión de aplicaciones del zirconato de sodio como catalizador.

Artículo	Resultados
<p>Producción de hidrógeno mejorada por sorción vía reformado de vapor de metano usando Li_2ZrO_3 como sorbente: Cinética de sorción y estimulación del reactor [43].</p>	<p>La simulación de la producción de hidrógeno mediante el reformado con vapor. muestran que se puede producir hidrógeno más puro del 95% con una concentración de monóxido de carbono inferior al 0.2% en mol en un solo paso.</p>
<p>Reformado de vapor de etanol mejorado por absorción de CO_2 utilizando CaO, $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ o Na_2ZrO_3 [44].</p>	<p>La adición de un absorbente de CO_2 al sistema de reacción provocó y aumentó la producción de H_2 inhibió la formación de carbono sobre la superficie del catalizador, mejorando así su rendimiento.</p>
<p>Catalizadores de zirconato de sodio dopado con níquel para almacenamiento de dióxido de carbono y producción de hidrógeno a través del proceso de reformado de metano seco [45].</p>	<p>Se estableció que los materiales de Na_2ZrO_3 dopados con NiO pueden usarse como materiales bifuncionales como (i) captosres de CO_2 y luego como (ii) materiales catalíticos durante la reacción de DMR.</p>
<p>Materiales de $\text{NiO}-\text{CaO}$ como catalizadores prometedores para la producción de hidrógeno a través de la captura de dióxido de carbono y subsecuente reformado de metano seco [46].</p>	<p>Utilizando un flujo de $\text{CO}-\text{O}_2$ durante el proceso de carbonatación, se logró un proceso triple: (i) oxidación de CO, (ii) quimisorción de CO_2 y (iii) obtención de hidrógeno a través del proceso de reformado de CH_4.</p>

CAPÍTULO 2

PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO DE TESIS

Actualmente el gran problema ambiental a causa de las elevadas emisiones de GEI nos obliga a buscar nuevas fuentes de energía no contaminantes, como podría ser el uso del hidrógeno.

En investigaciones previas el zirconato de sodio ha demostrado tener un óptimo desempeño catalítico, así como la capacidad de capturar al CO₂; por tanto, se propone el uso de este cerámico, dopado con metales de transición (Fe, Co y Ni) para utilizarlos como catalizadores durante la reacción de oxidación parcial de metano y la descomposición del metano para la producción de H₂ libre de óxidos de carbono.

2.1 OBJETIVOS

Objetivo general

Estudiar el comportamiento catalítico de cerámicos alcalinos con base en zirconato de sodio (Na₂ZrO₃) y modificados con metales de transición durante la producción de hidrógeno (H₂) a través de la descomposición térmica de metano (CH₄).

Objetivos particulares

- 1) Sintetizar zirconato de sodio (Na₂ZrO₃) a través del método de estado sólido.
- 2) Modificar la composición química del Na₂ZrO₃ mediante la adición de cobalto (Co), hierro (Fe) y níquel (Ni).

3) Caracterizar estructural y microestructuralmente a los cerámicos alcalinos sintetizados, a través de las técnicas de difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno (N_2), espectroscopía de infrarrojo (IR) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

4) Evaluar la capacidad catalítica de los materiales dopados $M-Na_2ZrO_3$ ($M = Co, Fe$ y Ni), para producir hidrógeno en presencia y ausencia de oxígeno.

5) Seleccionar al mejor cerámico alcalino para la etapa catalítica, así como determinar las condiciones óptimas de temperatura para la producción continua de hidrógeno.

2.2 HIPÓTESIS

Al sintetizar cerámicos alcalinos con base en sodio (Na_2ZrO_3) y modificados con metales de transición será posible obtener materiales aptos para desempeñarse como catalizadores durante la descomposición térmica de metano, obteniendo hidrógeno de alta pureza debido la alta capacidad que presenta el zirconato de sodio como adsorbente del CO_2 .

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El siguiente diagrama de flujo (Figura 3.1) muestra la metodología experimental que se llevó a cabo para la realización de este trabajo.

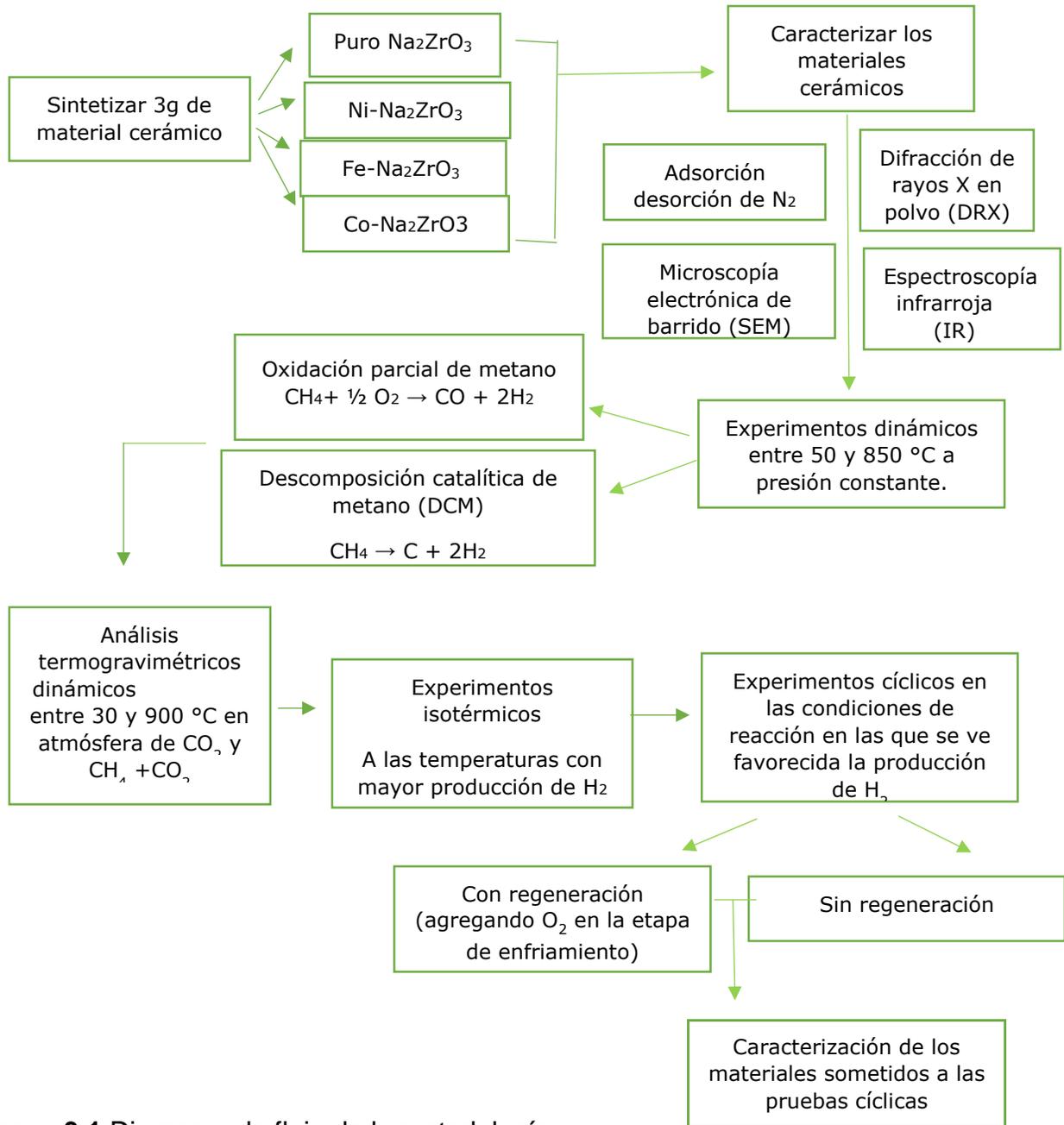


Figura 3.1 Diagrama de flujo de la metodología experimental.

3.1 Síntesis por estado sólido

En general, la síntesis de materiales cerámicos alcalinos por reacción en estado sólido consiste en mezclar los reactivos, comprimirlos en pastillas y calentarlos a altas temperaturas (500–2000 °C) en un horno por periodos prolongados hasta lograr la homogeneidad entre ellas, obteniendo un nuevo producto.

Los iones de los sólidos involucrados deben de contra-difundirse a través de diferentes partículas, fases líquidas o gaseosas, para lograr la mezcla de los reactivos a nivel atómico y formar el producto deseado. Las altas temperaturas utilizadas permiten que la difusión a través del sólido sea más rápida que la que se daría a temperatura ambiente, además, para que las reacciones ocurran con mayor facilidad, es importante que los materiales de partida sean debidamente molidos y bien mezclados de modo que aumente la superficie de contacto minimizando la distancia que los reactivos tienen que difundir [49].

3.1.1 Síntesis de los materiales cerámicos

Se sintetizaron 3.0 g de los materiales cerámicos con base en zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) y dopados con 10.0% en peso de Fe, Ni o Co por reacción en estado sólido de la siguiente manera:

Para el zirconato de sodio sin dopar se utilizó una mezcla de acetato de sodio (CH_3COONa , Aldrich al 99% de pureza) y acetato de zirconio ($\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_4$, Aldrich al 99% de pureza) en relación molar 1:1. Por otro lado, para los materiales dopados se agregó los dos reactivos utilizados para el zirconato de sodio; además de, acetato de cobalto ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich al 98% de pureza), acetato de níquel ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich al 98% de pureza) o nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Meyer al 98% de pureza) según fue el caso. En estos materiales, se utilizaron composiciones nominales 10 % en peso del óxido metálico correspondiente. Por otro lado, en todos los casos se consideró

un exceso del 15.0 % en peso del precursor de sodio, por la probabilidad de sublimación de este a temperaturas superiores a 800 °C.

Todos los reactivos se disolvieron en 15 mL de agua y se calentaron a 80 °C hasta obtener una pasta uniforme. Después, esta pasta se calentó a 2 °C/min en una mufla hasta 400 °C durante 6 h, se molió el producto en un mortero de ágata hasta obtener una mezcla de polvos finos y finalmente, se calcinó el sólido a 900 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min durante 12 h.

En la siguiente ecuación se muestra de manera general el proceso de síntesis llevado a cabo:



De aquí en adelante, los materiales serán denotados dependiendo del metal adicionado, de la siguiente forma:

Na ₂ ZrO ₃ :	Zirconato de sodio
Fe-Na ₂ ZrO ₃ :	Zirconato de sodio dopado con hierro
Co-Na ₂ ZrO ₃ :	Zirconato de sodio dopado con cobalto
Ni-Na ₂ ZrO ₃ :	Zirconato de sodio dopado con níquel

3.2 Técnicas de caracterización

Los materiales cerámicos sintetizados fueron caracterizados estructural y microestructuralmente por difracción de rayos X de polvos (DRX por sus siglas en inglés), adsorción-desorción de nitrógeno (N₂), espectroscopia de infrarrojo (IR por sus siglas en inglés) y microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés).

3.2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica utilizada para determinar la estructura de materiales cristalinos. Los rayos X son radiación electromagnética con longitud de onda entre aproximadamente 0.1 y 100 Å; que se generan al incidir electrones acelerados originados al calentar un filamento (cátodo) sobre un metal (ánodo) [50].

Cuando los electrones del cátodo tienen suficiente energía para desalojar los electrones de la capa interna del ánodo, se producen los espectros característicos de los rayos X. Estos espectros consisten en varios componentes; siendo los más comunes $K\alpha$ y $K\beta$. Esto sucede porque los electrones del cátodo bombardean y eliminan a los electrones de la capa K más interna del ánodo ($n = 1$) y estos a su vez crean huecos que se llenan de electrones que descienden de las capas superiores del mismo material. La disminución de la energía aparece como radiación; los electrones que descienden de la capa L ($n = 2$) dan las líneas $K\alpha$ y los electrones de la capa M ($n = 3$) dan las líneas $K\beta$ [49]. Estos rayos se filtran para producir radiación monocromática para luego colimarse y dirigirse a la muestra.

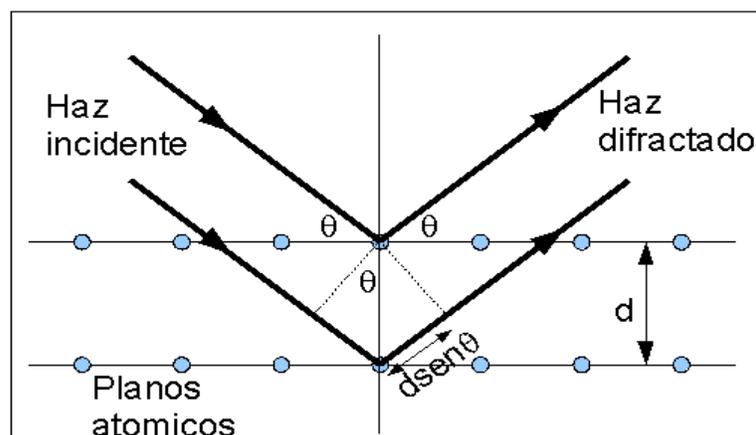


Figura 3.2 Esquema representativo del fenómeno de difracción de rayos X.

Ilustración de Laboratorio de Difracción de Rayos X, Facultad de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile. Recuperado de: <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida y, la que queda pasa a la tercera capa y así sucesivamente [51]. En la Figura 3.2 se muestra esquemáticamente el fenómeno de difracción de rayos X.

El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz. En ciertos ángulos de incidencia, las ondas paralelas difractadas interfieren constructivamente. Esta interferencia ocurre cuando dos ondas de rayos X con fases separadas por un número entero de longitudes de onda se suman para formar una nueva onda con una amplitud mayor [52], creando picos de intensidad detectables como se muestra en la Figura 3.3.

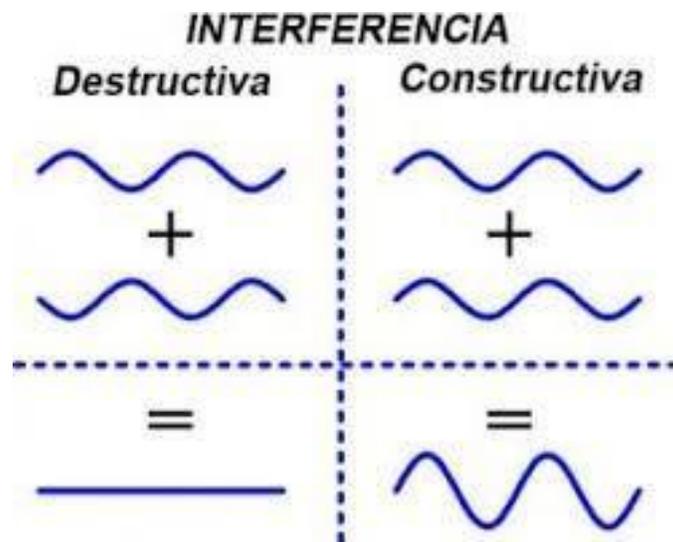


Figura 3.3 Interferencia entre ondas.

Noel Jiménez, Andrés Ghinaglia. (2019). Ilustración de Ciencias de los Materiales. Recuperado de:
<https://cienciasmaterialesucab.blogspot.com/2019/05/interferencias-luminosas.html>

William Henry Bragg identificó la relación y obtuvo la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Una red cristalina contiene planos reticulares en orientaciones diversas, que se notan mediante tres enteros "h, k, l". La ley de Bragg de la difracción permite obtener para cada compuesto los valores de sus espaciados y de este modo permitir su identificación.

Cada compuesto está caracterizado por una serie de valores de "dhkl". Estos valores son conocidos y tabulados en una base de datos. De este modo, mediante los valores obtenidos en la difracción, y consultando la base de datos, se puede identificar a la fase cristalina correspondiente [53].

En este trabajo, la técnica de difracción de rayos X se utilizó para identificar: 1) la presencia de la fase cristalina correspondiente al zirconato de sodio en todos los cerámicos sintetizados, 2) las fases secundarias formadas a consecuencia de la adición de Co, Fe y Ni y 3) determinar los cambios estructurales después de las pruebas catalíticas (isotermas y ciclos).

Estas medidas de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro BRUKER D8 Advance con ánodo de cobre, con una longitud de onda $\lambda \approx 1.54060 \text{ \AA}$. Todas las fases cristalinas fueron identificadas utilizando la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction International Center for Diffraction Data (JCPDS-ICDD).

3.2.2 Fisisorción de N₂

Las mediciones de adsorción de gas se usan ampliamente para determinar el área superficial específica (S_{BET}) y la distribución del tamaño de poro de materiales sólidos.

La técnica más utilizada para determinar la adsorción física de un gas consiste en realizar isotermas de adsorción y desorción, de las cuales se mide la cantidad de un gas (adsorbato) requerido para formar una monocapa de moléculas sobre una superficie sólida (adsorbente). Esta medición se realiza a una temperatura cercana al punto de ebullición del

gas (-196 °C), el cual usualmente es nitrógeno (N₂), aunque también es posible el uso de argón (Ar) y dióxido de carbono (CO₂) [54].

3.2.2.1 La isoterma de adsorción

La isoterma de adsorción corresponde a la relación, entre la presión relativa (P/P^0) (en donde P es la presión de equilibrio y P^0 es la presión de vapor de saturación) y la cantidad de gas adsorbido a condiciones estándar de temperatura y presión (STP).

La mayoría de las isotermas de fisisorción de N₂ se pueden agrupar en los seis tipos propuestos por la clasificación de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) que se muestran en la Figura 3.4.

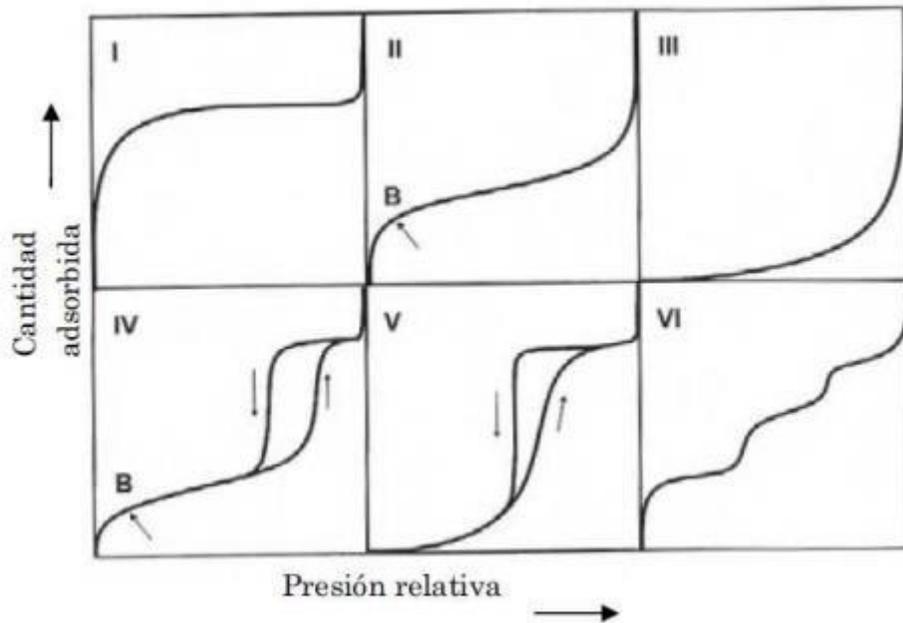


Figura 3.4 Clasificación de las isotermas de adsorción definidas por IUPAC.

Recuperado de <https://images.app.goo.gl/QLpFCRBr89x5bAmU9>

Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p^0), aumenta rápidamente a baja presión. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos (por ejemplo, zeolitas, carbón activado, entre otros). La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones.

Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p^0), luego aumenta lineal y finalmente se vuelve convexa.

Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Es la forma normal de isoterma obtenida con un adsorbente no poroso o macroporoso (por ejemplo, sílice no porosa y polvo magnético). Este tipo de isoterma representa la adsorción sin restricciones de monocapa-multicapa. El punto B, muestra el comienzo de la sección media casi lineal de la isoterma, a menudo se toma para indicar la etapa en la que se completa la cobertura de la monocapa y la adsorción multicapa está por comenzar. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

Tipo III: Es convexa respecto al eje de la presión relativa (P/P^0) en todo el intervalo de presión. Esta característica es indicativa de materiales no porosos o macroporosos que presentan una interacción débil entre adsorbato y adsorbente (por ejemplo, grafito / agua).

Tipo IV: A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos (por ejemplo, sílice mesoporosa y γ -alúmina). La aparición del ciclo de histéresis está asociada con la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos, y la absorción limitante en un intervalo de p/p^0 alto. La parte inicial de la isoterma tipo IV se atribuye a la adsorción de la monocapa, mientras que la formación de la multicapa ocurre a valores altos de presión relativa.

Tipo V: Del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles (por ejemplo, carbón activado / agua). La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros.

Tipo VI: O también denominada “isoterma escalonada”, es la menos común de todas las isotermas de esta clasificación. Es característica de materiales de superficie homogéneos (por ejemplo, grafito/Kr y NaCl/Kr). Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema [55], [56].

3.2.2.2 Determinación del área superficial (BET)

Brunauer, Emmett & Teller desarrollaron un modelo para las isotermas tipo II, que considera que las moléculas de gas se adsorben en monocapas, es decir, capas monomoleculares. En el intervalo específico de presión relativa de 0.05 a 0.30, la monocapa se forma, cubriendo uniformemente a la superficie del sólido.

Posteriormente, para explicar la adsorción multimolecular a presiones relativas mayores se extiende el tratamiento propuesto por Langmuir. Como consecuencia de la similitud entre las fuerzas responsables de la adsorción física y las fuerzas de licuefacción (fuerzas de van der Waals), la adsorción en las superficies tanto planas como convexas, no se limita a una monocapa, sino que continua hasta que la superficie queda cubierta con una capa multimolecular de líquido. La ecuación 3.2 se obtiene igualando las rapidezces de condensación y evaporación en las diversas capas, suponiendo que la energía característica de adsorción del vapor corresponde a la primera capa, en tanto que la energía de licuefacción del vapor sirve para las capas siguientes [57].

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)}{V_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde P es la presión relativa, p_0 la presión de vapor de saturación; V el volumen adsorbido a la presión p , V_m la capacidad de adsorción en la primera capa y C la diferencia de energía entre las moléculas adsorbidas en la primera capa y la de las capas siguientes.

Si el término lado izquierdo de la ecuación BET se traza con respecto a la presión relativa (P/P^0), se obtiene una tendencia lineal en el intervalo de presión mencionado anteriormente. Según la ecuación, los parámetros V_m y C se derivan de la pendiente y el intercepto, mediante una regresión lineal de los puntos determinado antes del punto de inflexión (Punto B) observado en la isoterma tipo II [58].

Para este trabajo se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno utilizando el equipo Belsorp-mini II de BEL Japan, donde ~ 15 mg de cada muestra fueron previamente desgasificados en el Belprep-vacil de BEL Japan, Inc. a temperatura ambiente ($21\text{ }^\circ\text{C}$) por 12 h en vacío, para posteriormente determinar su capacidad para adsorber y desorber N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente, el área superficial específica se calculó mediante el modelo BET. Un ejemplo del cálculo se muestra en el Anexo 1. Las muestras fueron analizadas antes y después de las pruebas cíclicas con el objetivo de detectar cambios microestructurales a consecuencia de la prueba catalítica.

3.2.3 Espectroscopía de infrarrojo (IR)

Esta técnica se fundamenta en la absorción de la región infrarroja del espectro electromagnético. Es sumamente útil para determinaciones cualitativas de compuestos orgánicos y para deducir estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos.

La luz infrarroja es una parte del espectro electromagnético que se extiende desde 0.8 a $1000\text{ }\mu\text{m}$ (que corresponde al número de onda comprendidos entre los 12800 y los 10 cm^{-1}), se considera como la región

del infrarrojo la cual está dividida en tres intervalos denominados de la siguiente forma (Figura 3.5):

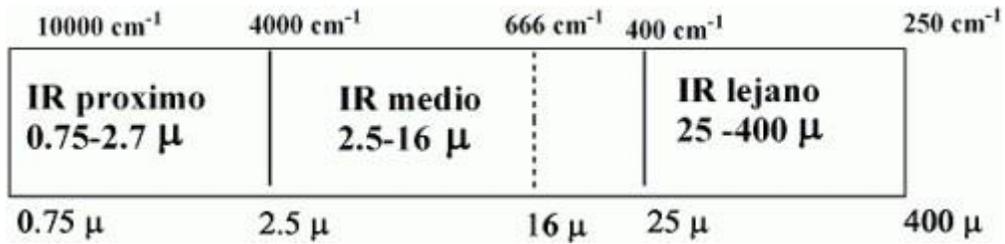


Figura 3.5 División de la región del espectro infrarrojo
(2016) Recuperado de <http://med.se-todo.com/law/39114/index.html>

Siendo el IR medio el que normalmente se utiliza en experimentación porque las moléculas pueden absorber las radiaciones en esta región para inducir la excitación vibracional de los grupos funcionales [59].



Figura 3.6 Tipos de vibraciones moleculares.

(2006) Ilustración de Técnicas a utilizar Recuperado de <http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/IR.htm>

Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza

a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la siguiente [Figura 3.6](#) se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo [60].

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, se puede obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

Los espectros de infrarrojo de las muestras antes de las pruebas catalíticas se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker modelo ALPHA con módulo ATR. Las muestras solidas se colocaron sobre el cristal sin diluir y se realizó la lectura en un intervalo de $4000-500\text{cm}^{-1}$ realizando 32 escaneos en cada muestra.

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la década de 1920 diversos descubrimientos comprobaron que un haz de electrones acelerados en el vacío, además de recorrer trayectorias rectas, se comportaba también como una onda similar a la luz visible caracterizada por una longitud de onda 100,000 veces más pequeña. Más aún, se encontró que el comportamiento de los electrones

frente a campos eléctricos y magnéticos era similar al de la luz visible en espejos y lentes. Precisamente, un haz de electrones acelerados por un alto potencial eléctrico (25,000 V) constituye la fuente de radiación de un microscopio electrónico de barrido (SEM) [61].

La microscopía electrónica es extremadamente versátil para proporcionar información sobre la morfología, la topografía y las características de la superficie de polvos. La aplicación principal de SEM es para la encuesta de materiales bajo alta iluminación y para proporcionar información sobre tamaños, formas y composiciones como se ve desde superficies sólidas [49].

Las imágenes de un microscopio electrónico se obtienen mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia.

Para esto solamente es necesario asegurar que las muestras sean limpias, secas, resistentes al alto vacío del instrumento y buenas conductoras eléctricas. Si se trata de observar un material no conductor, normalmente se recubren las muestras con una delgada capa metálica, por ejemplo, oro, o desecando previamente las muestras que tuviesen altos contenidos de vapor de agua [61].

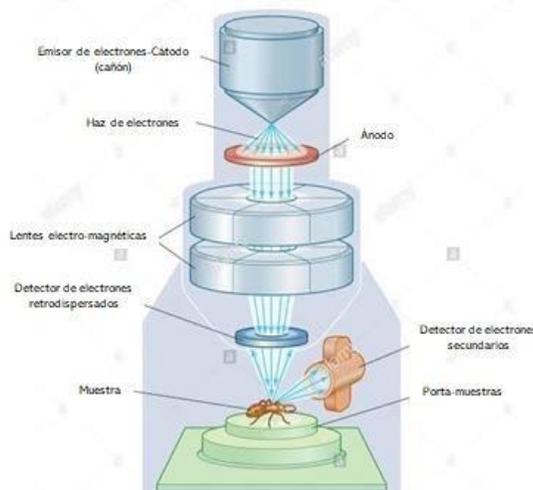


Figura 3.7 Componentes de un microscopio electrónico de barrido.

(2008). Ilustración de *Encyclopaedia Britannica*. Recuperado de <https://www.shutterstock.com/es/editorial/image-editorial/education-2557517a>

El microscopio electrónico de barrido (SEM) se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones, como resultado de las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra. El SEM se compone de varios elementos básicos: un cañón de electrones con un filamento emisor de electrones, lentes magnéticas que dirigen y focalizan el haz de electrones sobre la muestra, sistema de barrido, portamuestras móvil y con giro universal, sistemas de obtención de la imagen y de análisis (Figura 3.7) [62].

Las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra originan la emisión de electrones secundarios y de electrones retrodispersados, como se muestra en la Figura 3.8:

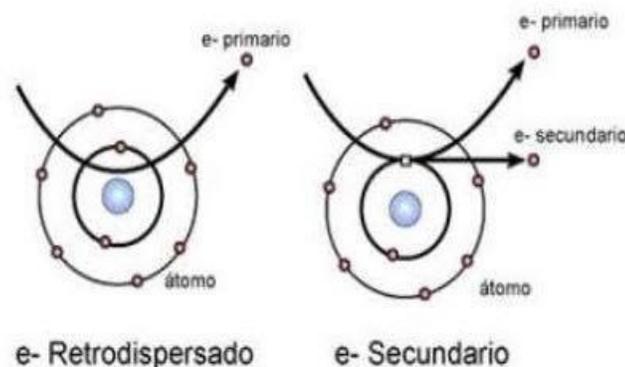


Figura 3.8 Efectos básicos de los electrones al chocar con la materia.

(2013). Ilustración de Slide Share. Recuperado de <https://es.slideshare.net/vegabner/microscopiaelectronica-de-barrido>

Los electrones secundarios (secondary electrons, SE) se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para saltar fuera de la muestra. Están caracterizados por una energía baja por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar. Precisamente por eso proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra.

Los electrones retrodispersados (backscattered electrons, BSE) se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de la muestra. La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Por esta razón permite detectar variaciones de la composición en distintos puntos de la muestra analizada. Zonas de mayor número atómico son más eficientes en la emisión de electrones retrodifundidos y aparecen por lo tanto más brillantes en la imagen [63].

Para esta técnica se empleó un microscopio JEOL JMS-7600f de emisión de campo, utilizando electrones secundarios y electrodispersados; y una diferencia de potencial de 10.0 y 0.50 Kv. Para el análisis, las muestras previamente se depositaron en una cinta de carbono y fueron recubiertas con oro.

3.3 Producción de hidrógeno (H₂)

Posteriormente a la síntesis y caracterización de los materiales cerámicos se evaluó la actividad catalítica en experimentos dinámicos, isotérmicos y cíclicos.

Los experimentos se realizaron en un reactor catalítico continuo de lecho empacado (equipo Hiden Analytical acoplado a un humidificador), utilizando 100 mg de muestra en cada experimento.

Se comenzó con la catálisis en la oxidación parcial de metano (CH₄), seguida de la descomposición catalítica de metano. En ambos casos las muestras se trataron dinámicamente entre 30 y 900 °C a presión constante bajo un flujo total de 100 mL/min. Para la oxidación parcial de metano se empleó un flujo de 5 mL de CH₄, 2 mL de oxígeno (O₂) y el resto de nitrógeno (N₂); mientras que para la descomposición catalítica de CH₄ se utilizó un flujo de 5 % de CH₄ y 95 % de N₂.

Con base en los resultados de los experimentos dinámicos, se determinaron las mejores condiciones térmicas para realizar los experimentos isotérmicos y con base a estos resultados se llevaron a cabo algunos experimentos cíclicos con las muestras que presentaron las mayores producciones de hidrógeno (H_2).

Se realizaron dos experimentos cíclicos modificando la composición del flujo empleado en la etapa de enfriamiento entre cada ciclo. En uno de ellos se utilizó un flujo de 60 mL únicamente compuesto por N_2 , mientras que en el otro caso se agregó 5 % de O_2 , para tener un flujo compuesto por 57 mL de N_2 y 3 mL de O_2 . Ambos experimentos cíclicos fueron realizados seleccionando la mejor temperatura de producción de H_2 observada durante los experimentos isotérmicos, con el objetivo de realizar 5 ciclos consecutivos.

Adicionalmente a los experimentos catalíticos se realizaron análisis termogravimétricos

El equipo utilizado en este proyecto para realizar los TGA es el Hires TGA Q500 de TA Instruments, donde 30-40 mg de los cerámicos fueron sometidos a análisis termogravimétricos dinámicos, en atmósfera de CO_2 con un flujo compuesto por 54 mL/min de N_2 y 6 mL/min de CO_2 y atmósfera de CO_2 y CH_4 compuesto por 3 mL/min de CO_2 , 3 mL/min de CH_4 y 54 mL/min de N_2 . En un intervalo de temperatura de 30 °C hasta 900 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min

3.4 Caracterización de los productos sólidos

Una vez evaluada la actividad catalítica de los cerámicos en los experimentos cíclicos, se procedió a caracterizar los productos sólidos obtenidos en estas reacciones por: fisisorción de N_2 y microscopía electrónica de barrido.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Síntesis de los materiales cerámicos

Los materiales cerámicos que se sintetizaron fueron: zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) puro y los materiales con base en zirconato de sodio y dopados con hierro ($\text{FeNa}_2\text{ZrO}_3$), níquel ($\text{Ni-Na}_2\text{ZrO}_3$) y cobalto ($\text{Co-Na}_2\text{ZrO}_3$), obteniéndose polvos finos de color blanco, café, gris claro y gris oscuro, respectivamente.

4.2 Difracción de rayos X (DRX)

Posterior a la etapa de síntesis, todos los materiales cerámicos se caracterizaron por difracción de rayos X con el objetivo de determinar: 1) si la estructura característica del zirconato de sodio fue obtenida y 2) si la estructura cambia a consecuencia de la adición de los metales de transición. Los resultados obtenidos se muestran en la [Figura 4.1](#), en la cual se presentan los patrones de difracción de las muestras con base en Na_2ZrO_3 . La presencia del zirconato de sodio se identificó a partir de la ficha 00-035-0770 de la base de datos ICDD (Centro Internacional de Datos de Difracción, por sus siglas en inglés), con estructura cristalina monoclinica y en cada patrón de difracción es representada con el símbolo (■). La muestra pura de zirconato de sodio únicamente mostró líneas de difracción asociadas a la fase cristalina correspondiente, sin la presencia de fases secundarias.

Este resultado muestra que el método de síntesis empleado es útil para la formación de este cerámico alcalino. También a partir de estos resultados, se sabe que la adición de diferentes metales de transición (Co, Fe y Ni) no modifica la estructura cristalina del Na_2ZrO_3 y la preserva como la fase primaria del compuesto cerámico. Un análisis de la posición de las reflexiones más intensas de la fase de zirconato de sodio (16.22 y 38.84°), mostraron que, tras la adición del 10 % en peso de los diferentes metales, la posición de estas no se ve modificada significativamente, por lo que la posibilidad de tener materiales constituidos por soluciones sólidas fue descartada en todos los casos.

En las muestras $\text{M-Na}_2\text{ZrO}_3$ modificadas con los metales de transición ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$ y Ni) se observó la formación de composites, conformados por otras fases cristalinas además de la correspondiente al zirconato de sodio. En el material dopado con Ni se formó una mezcla entre el zirconato de sodio y el óxido correspondiente: $\text{NiO-Na}_2\text{ZrO}_3$. Esta fase cristalina se observa en las reflexiones localizadas en 43.35 , 37.30 y 62.85° en la escala 2θ y se indican con el símbolo (\blacktriangle). Por otro lado, en los materiales dopados con Co y Fe no se observó la presencia de los óxidos correspondientes (CoO , FeO o Fe_2O_3), en lugar de esto se observó la formación de un composite entre el zirconato de sodio y cobaltato de sodio (NaCoO_2) o ferrita de sodio (NaFeO_2), respectivamente. Estas fases cristalinas fueron identificadas en el patrón de difracción del material $\text{Co-Na}_2\text{ZrO}_3$ en las posiciones 36.75 y 40.38° señaladas con el símbolo (\blackstar); mientras que, para el material con hierro, la ferrita de sodio fue identificada a través de las reflexiones localizadas en 20.05 , 20.70 y 29.60 , 30.39° con el símbolo (\blacklozenge).

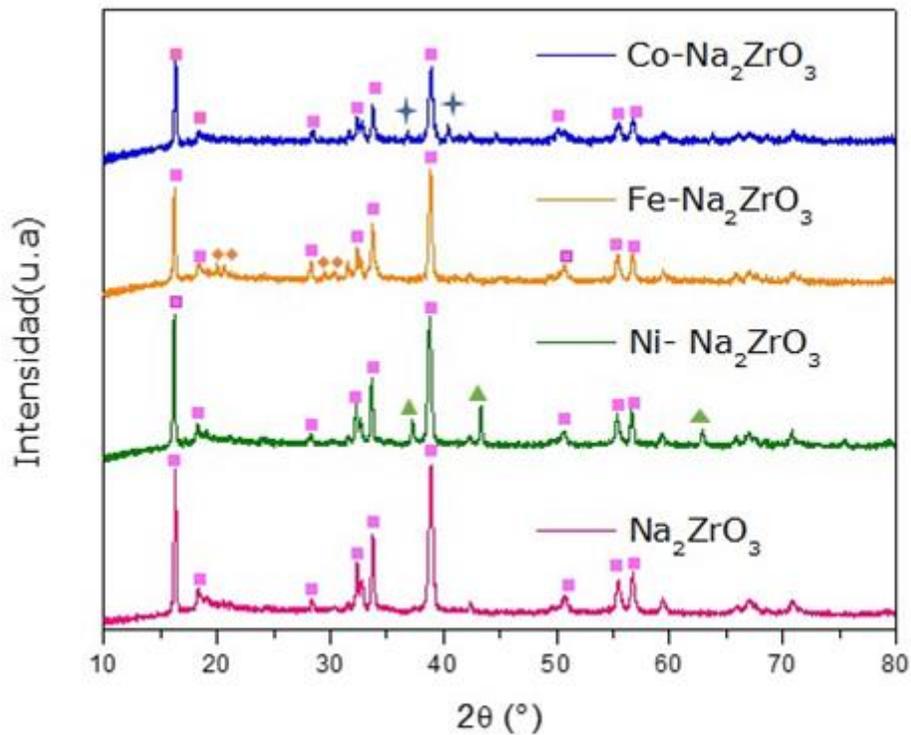


Figura 4.1 Patrones de difracción de rayos X para el Na_2ZrO_3 y las muestras dopadas con Co, Fe y Ni.

4.3 Fisorción de nitrógeno (N_2)

La siguiente técnica, la fisorción de nitrógeno, fue empleada para determinar las propiedades microestructurales de los cerámicos alcalinos. En la [Figura 4.2](#), se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los compuestos cerámicos obtenidas experimentalmente a 77 K. De acuerdo con la clasificación propuesta por la IUPAC, todas las isotermas mostraron ser del tipo II relacionada con materiales no porosos sin la presencia de histéresis [55]. En general, los volúmenes adsorbidos de nitrógeno a condiciones estándar (STP, por sus siglas en inglés) se encuentran entre 2.5 y 4.5 cm^3/g .

Además, estos resultados de caracterización mostraron que al dopar con 10 % en peso de metales de transición al zirconato de sodio, en todo el intervalo de presión relativa evaluada (P/P^0), la forma y tipo de las

isotermas de adsorción-desorción se preservó, aunque, es notorio que en las isotermas de los materiales $M\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ se presentó un decremento en el volumen adsorbido, debido al proceso de depósito de los metales sobre la superficie del cerámico, siendo el material modificado con cobalto el más afectado en todo el intervalo evaluado.

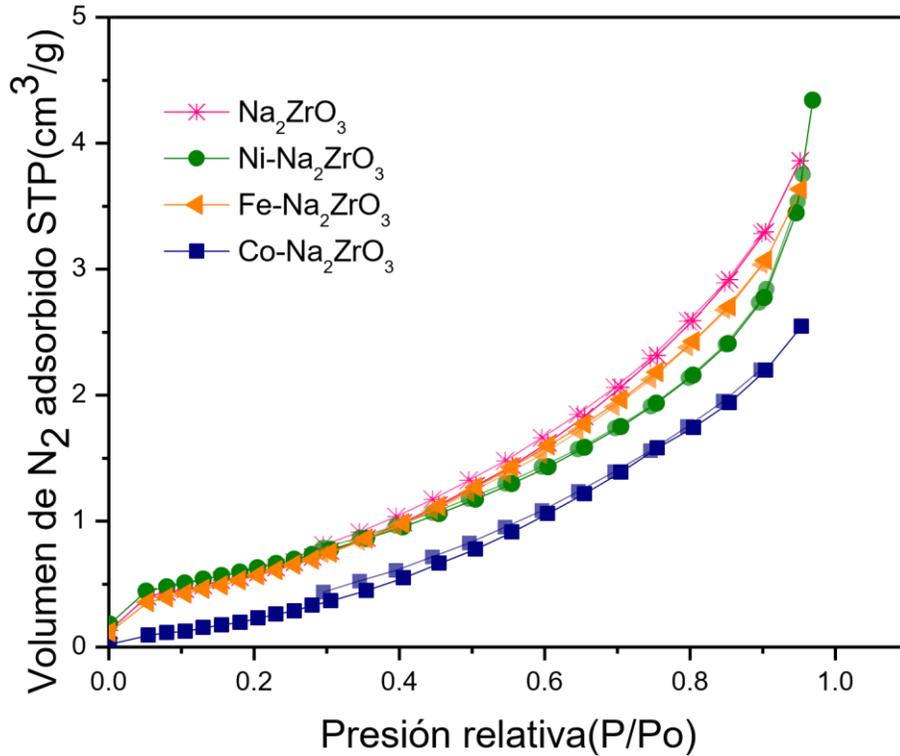


Figura 4.2 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los cerámicos sintetizados.

4.3.1 Características texturales

A partir de las isotermas de adsorción de la figura anterior se determinaron los valores de las características texturales (Tabla 4.1) de cada cerámico sintetizado. El área superficial específica (S_{BET}) y el volumen del gas adsorbido para la formación de la monocapa (V_m) fueron calculados con el modelo de BET para cada una de las muestras sintetizadas, utilizando la parte inicial de la isoterma de adsorción ($P/P^0 < 0.30$). Mientras, que el volumen total del poro (V_p) fue calculado a partir de la cantidad máxima adsorbida en la isoterma de adsorción ($P/P^0 = 0.95$).

El volumen de nitrógeno requerido para la formación de la monocapa, para las muestras con base en zirconato de sodio, se encuentra cercano a $0.57 \text{ cm}^3/\text{g}$, excepto para la muestra con cobalto que presenta un valor menor de $\sim 0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$. Por otro lado, el área superficial específica de las muestras cerámicas se encuentra entre 1.7 y $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$, dependiendo del dopante utilizado. Estos valores están en concordancia con las observaciones realizadas en la Figura 4.2; además, de ser valores esperados debido al tipo de método de síntesis utilizado (estado sólido), donde materiales sólidos de densidad alta son obtenidos. Otros estudios han obtenido resultados similares [42],[64]. En general, todas las características texturales de la [Tabla 4.1](#) se mantienen tras la adición de los metales de transición, excepto para el material preparado con cobalto, donde se tiene un decremento de aproximadamente el 30 %, con respecto a las características de la muestra pura de Na_2ZrO_3 . Estos resultados confirman que la adición de Ni y Fe no alteran la microestructura del cerámico base; sin embargo, es evidente que el material preparado con Co presenta los valores más bajos en las características texturales evaluadas, probablemente a causa de la presencia del cobaltato de sodio detectada por DRX.

Tabla 4.1 Características texturales como función de las características de los materiales de zirconato de sodio y los dopados con Ni, Fe y Co.

Cerámico	V_m [$\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ g}^{-1}$]	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	Volumen total del poro (V_p) [$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$]
Na_2ZrO_3	0.5783	2.5170	0.00597
Ni-Na_2ZrO_3	0.5690	2.4768	0.00671
Fe-Na_2ZrO_3	0.5875	2.5571	0.00562
Co-Na_2ZrO_3	0.3993	1.7381	0.00394

4.4 Espectroscopía infrarroja (IR)

La espectroscopía de infrarrojo fue utilizada en este trabajo para determinar cambios de posición o intensidad en las bandas de vibración de los enlaces presentes en los cerámicos alcalinos modificados $M\text{-Na}_2\text{ZrO}_3$ con respecto al material sin modificar (Na_2ZrO_3). En la [Figura 4.3](#) se muestran los espectros de infrarrojo de las muestras del Na_2ZrO_3 y de las dopadas con Fe, Ni y Co.

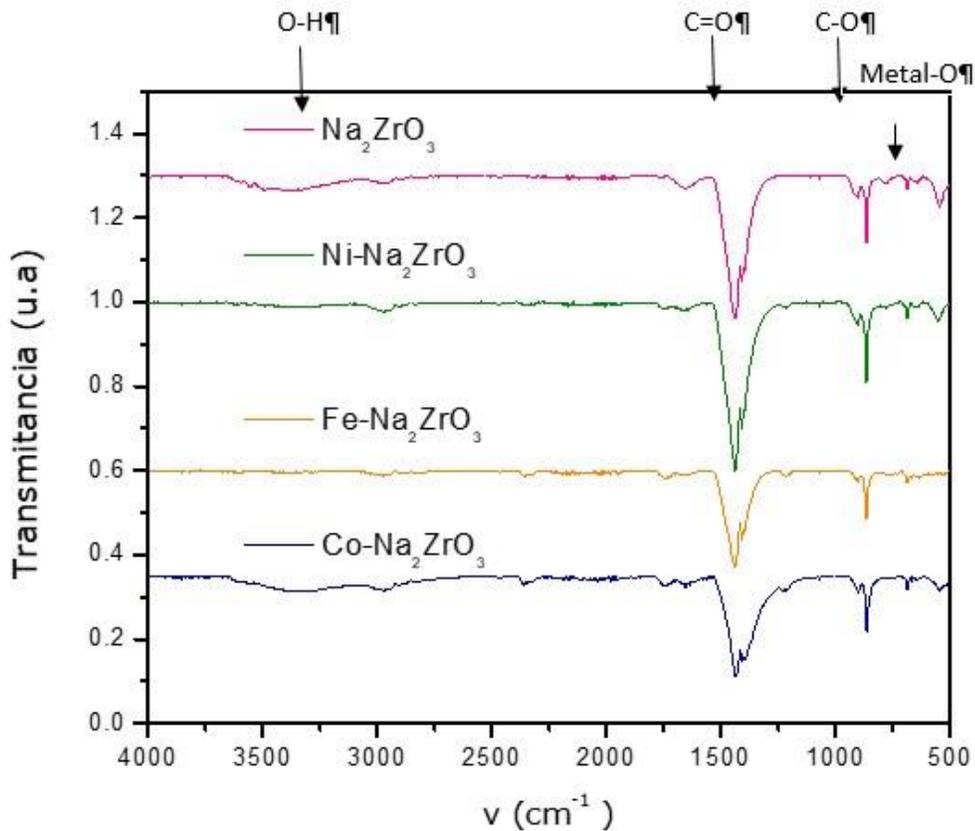


Figura 4.3 Espectros de infrarrojo de los cerámicos sintetizados.

En todos los espectros se puede identificar las bandas de vibración características a la vibración del enlace metal-oxígeno (Na-O y Zr-O) ubicadas alrededor de 700 cm^{-1} y asociadas a la presencia del zirconato de sodio. Estas bandas no presentan desplazamiento alguno en los espectros de los materiales modificados, por lo que estos resultados se encuentran en línea con lo observado en DRX, donde se determinó que la adición de los metales de transición no modifica estructuralmente al zirconato de sodio, material base en todos los casos.

También, en los espectros se observan las bandas de vibración características del grupo carbonato (CO_3^{2-}) que se encuentran alrededor de 1410 (vibración C=O) y 850 cm^{-1} (vibración C-O), asociadas con la presencia del carbonato de sodio. Estas bandas son debidas a que las muestras podrían haberse carbonatado superficialmente al reaccionar con el CO_2 de la atmósfera antes de realizar las pruebas de caracterización.

Adicionalmente, en la muestra pura (Na_2ZrO_3) y dopada con Co, se observan bandas de vibración asociadas a especies de hidroxilo entre 3000 y 3500 cm^{-1} , a causa de la exposición de las muestras con la humedad del ambiente.

4.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para obtener mayor información microestructural de los cerámicos M- Na_2ZrO_3 , se realizó la microscopía electrónica de barrido. En la [Figura 4.4](#) se muestran las micrografías de las cuatro muestras sintetizadas, junto con los histogramas de la distribución de tamaño de partícula.

Para determinar el tamaño promedio de las nanopartículas, se midieron más de 160 partículas observadas en las micrografías presentes y se elaboró el histograma de tamaños, obteniendo que las nanopartículas tienen un tamaño promedio de 1300 nm.

En todos los casos, las partículas mostraron una morfología poliédrica con aglomerados. Sin embargo, en la micrografía del cerámico dopado con Ni, se observan laminas largas y delgadas que podría atribuirse al carbono de la cinta que se utilizó para el análisis de las muestras.

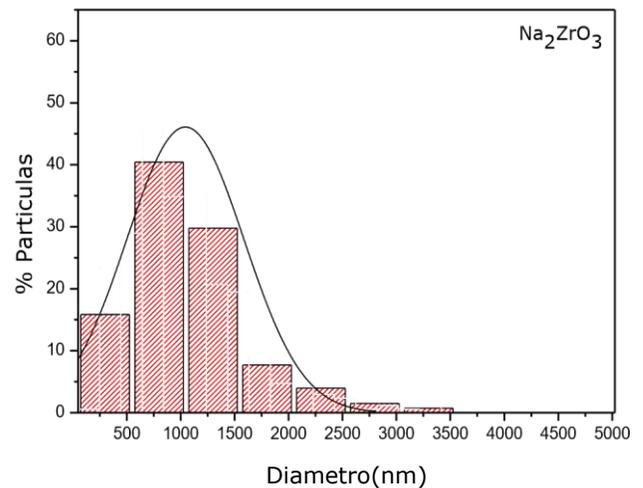
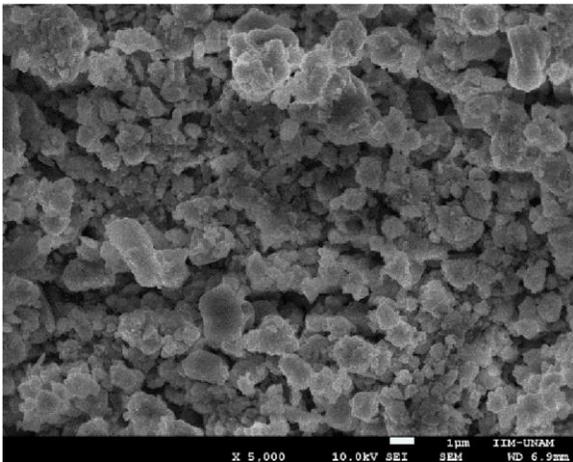
El tamaño medio de partícula para la muestra pura de Na_2ZrO_3 fue de aproximadamente 1000 nm ([Figura 4.4A](#)). Valores similares en el material dopado con Ni ([Figura 4.4B](#)) con tamaño promedio de 900 nm. Mientras que las partículas presentes en el material dopado con Fe ([Figura](#)

4.4C) exhibieron un tamaño promedio mayor, en relación con el material puro, que vario entre 1000 y 2000 nm. Finalmente, el tamaño de partícula para el material dopado con Co (Figura 4.4D) exhibieron un tamaño promedio entre 1000 y 1500 nm mostrando agregados de mayor tamaño.

En todos los casos se observa una distribución de tamaño parcialmente unimodal siendo la más estrecha la correspondiente al catalizador dopado con Ni con un 60 % de las partículas.

Estos resultados de microscopía electrónica de barrido son consistentes con los resultados obtenidos a través de la técnica de fisisorción de N_2 , en donde la muestra pura y los cerámicos dopados con Fe y Ni presentaron valores similares de área superficial específica (S_{BET}), debido a que todas ellas se encuentran constituidas por agregados de partículas con valores similares de tamaño. En contraste, la baja área superficial del material $Co-Na_2ZrO_3$, calculada en la sección 4.3.1, puede ser explicada con base en los aglomerados de mayor tamaño observados en esta muestra.

A



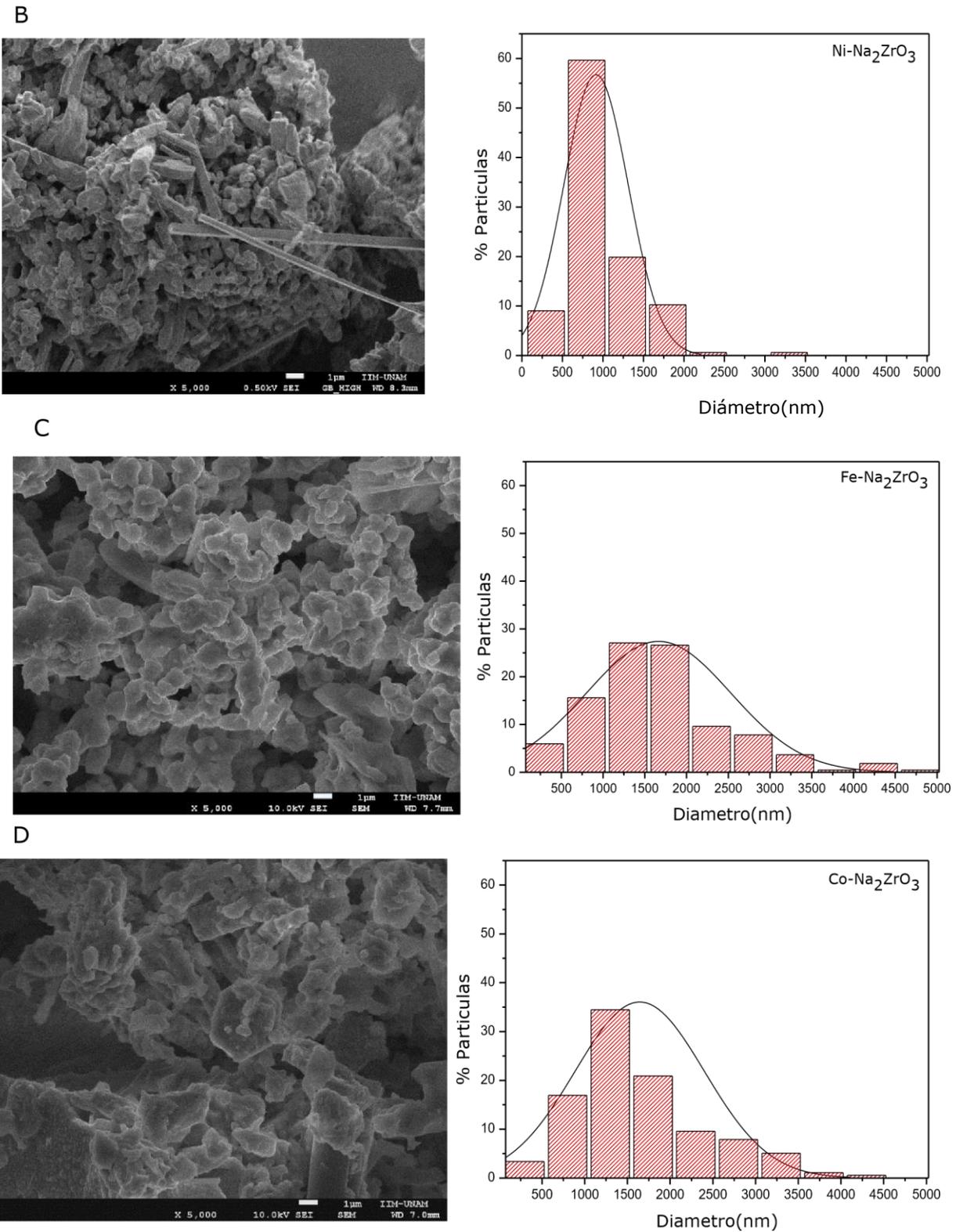


Figura 4.4 Imágenes de microscopía electrónica de barrido junto con los histogramas de la distribución de tamaño de partícula para Na_2ZrO_3 (A), $\text{Ni-Na}_2\text{ZrO}_3$ (B), $\text{Fe-Na}_2\text{ZrO}_3$ (C) y $\text{Co-Na}_2\text{ZrO}_3$ (D).

Después de realizar la caracterización estructural y microestructural de los materiales cerámicos, se procedió a determinar su actividad catalítica en dos reacciones de interés industrial para la producción de hidrógeno (H_2): 1) la oxidación parcial de metano (CH_4) y 2) la descomposición catalítica de metano.

4.6 Oxidación parcial de metano

Como se mencionó en la metodología experimental (sección 3.3), para evaluar la actividad catalítica de los materiales $M-Na_2ZrO_3$ en la oxidación parcial de metano ($CH_4 + O_2$), se realizaron experimentos dinámicos en el intervalo de temperatura de 50 a 850 °C; sin embargo, las [Figuras 4.5-4.6](#) son graficadas a partir de 400 °C debido a que antes de esta temperatura no hay ningún proceso de conversión en presencia de ninguno de los materiales sintetizados.

Asimismo, con el propósito de ejemplificar el proceso de conversión y formación de todos los gases presentes en la reacción de estudio, se presentan los perfiles de reacción para los reactivos y productos en la [Figura 4.5](#), sólo para el material sin modificar (Na_2ZrO_3); mientras que, para los demás materiales dopado con Co, Fe y Ni, únicamente se presentan los perfiles obtenidos para los productos.

De forma general en la [Figura 4.5](#), que corresponde al experimento con Na_2ZrO_3 , se observa a partir de 650 °C una disminución gradual de la composición de los reactantes como función de la temperatura y que a $T > 800$ °C está es menor al 80 % para CH_4 y completa para oxígeno (O_2). Por otro lado, la formación del dióxido de carbono (CO_2) fue observada a partir de 600 °C, alcanzando un máximo de producción de 10 % a 850 °C, sin ser evidente la formación de hidrógeno (H_2) en ningún valor de temperatura.

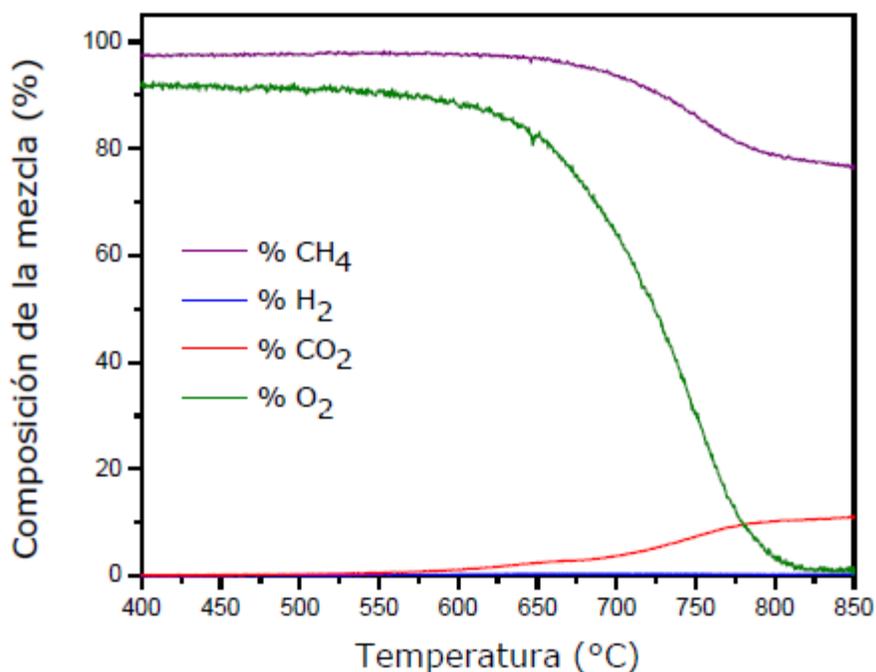


Figura 4.5 Evolución catalítica de la oxidación parcial de metano utilizando como catalizador al Na₂ZrO₃.

Por otro lado, en las Figuras 4.6(A) y 4.6(B), correspondientes a los materiales dopados con Fe y Co, se observa que los perfiles de la formación de CO₂ son crecientes como función de la temperatura a partir de 450 y 475 °C, respectivamente, hasta que en T > 725 °C, su formación alcanza un máximo (~12 %) y se detiene para permanecer constante en el resto del experimento. Similar comportamiento fue observado para el material dopado con Ni (Figura 4.6(C)), en donde se forma CO₂ a partir de 525 °C, acompañado de un desplazamiento del máximo de producción hasta 850 °C, a partir del cual su porcentaje de formación permanece casi constante en ~11 %.

De forma general, con todos los materiales dopados, no se observa la formación de H₂, es decir, se obtiene el mismo proceso de conversión que el observado para el material sin dopar (Na₂ZrO₃) en la Figura 4.5.

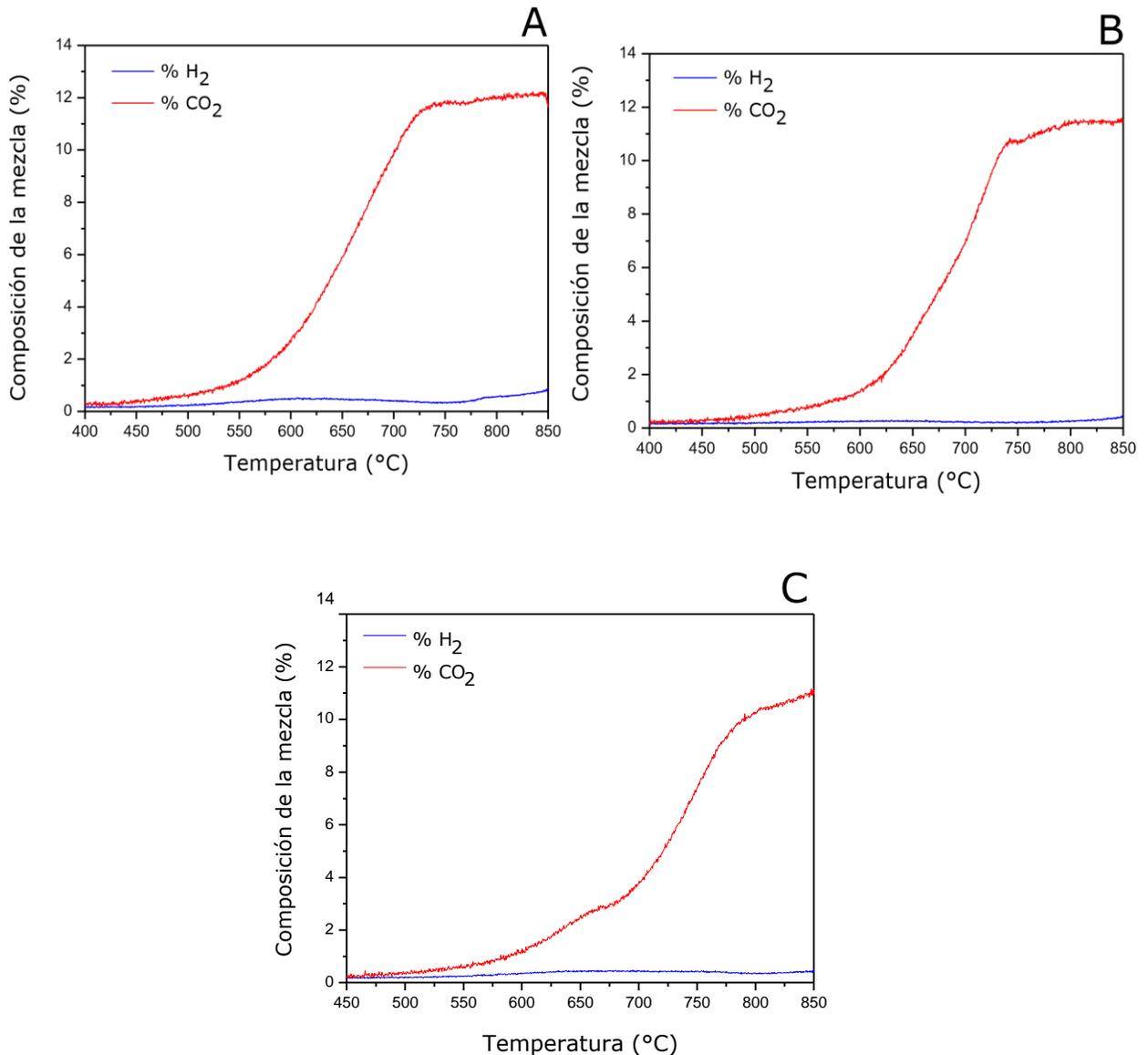
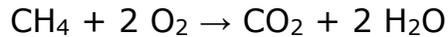


Figura 4.6 Evolución del H₂ y CO₂ como productos en la oxidación parcial de metano, utilizando el cerámico dopado con (A) Fe, (B) Co y (C) Ni.

A pesar de en la literatura estar reportado que la oxidación parcial del metano (sección 1.4) es una reacción termodinámicamente favorecida, es posible que las selectividades se puedan ver afectadas al introducir O₂ en la reacción, generando reacciones desfavorables. En este caso al no estarse produciendo H₂ y sólo estar observando la formación de CO₂ en todos los materiales, se puede establecer que la reacción que se está llevando a cabo es la combustión completa de metano, representada en la siguiente ecuación química:



Por lo tanto, se determinó que al dopar al zirconato de sodio con diferentes metales de transición no hacen diferencia en la catálisis para la oxidación parcial de metano, debido a que en todos los casos se presentó la combustión completa de metano llegando a obtener solo CO_2 y H_2O como productos.

Considerando los resultados para la actividad catalítica de los materiales $\text{M-Na}_2\text{ZrO}_3$ en la oxidación parcial de metano, se procedió a realizar los experimentos en la descomposición del metano, es decir en la ausencia de oxígeno.

4.7 Descomposición catalítica de metano

Al igual que en la sección 4.6, los experimentos dinámicos para esta reacción se realizaron entre 50-850 °C; sin embargo en este caso las figuras 4.7-4.8 presentan los perfiles de reacción a partir de 550 °C, ya que antes de esta condición térmica no se observó ninguna formación de productos con ningún material $\text{M-Na}_2\text{ZrO}_3$ y a manera de ejemplo, solo se presentan los perfiles de conversión y formación de todos los gases (Figura 4.7) para el material sin modificar (Na_2ZrO_3); mientras que para los demás materiales dopados (Figuras 4.8) se presentan únicamente los perfiles de formación para hidrógeno (H_2) y dióxido de carbono (CO_2).

Para el experimento en presencia de zirconato de sodio (Figura 4.7) se observa una pequeña disminución en el porcentaje de CH_4 y un perfil con tendencia de exponencial creciente para la formación de H_2 a partir de 700 °C y ésta continúa aumentando hasta alcanzar un ~5 % de H_2 a una temperatura de 840 °C, sin observarse la formación significativa de CO_2 en todo el intervalo de estudio. Este resultado muestra que es posible la formación de hidrógeno a altas temperaturas ($T > 700$ °C) en presencia de un cerámico alcalino con base en sodio.

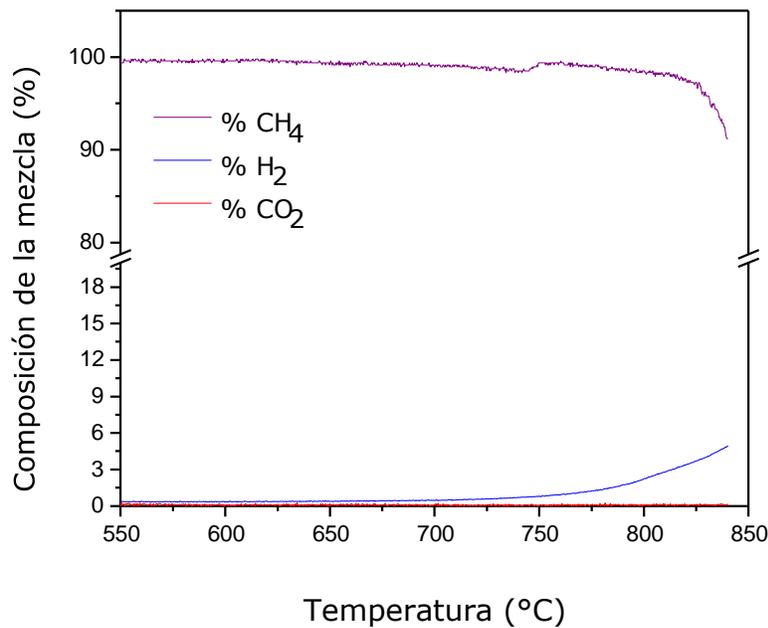


Figura 4.7 Evolución del H₂ y CO₂ en la descomposición de metano utilizando como catalizador al Na₂ZrO₃.

Por otro lado, en la [Figura 4.8\(A\)](#), correspondiente al material dopado con Fe, se observa que la formación de H₂ se tiene a partir de 700 °C, valor similar al observado en el perfil del material sin dopar (Na₂ZrO₃), aunque en este caso se alcanzó una mayor formación (9 %) de H₂ a 840 °C; asimismo, se observa que la formación de CO₂ es evidente desde 550 °C y que posteriormente ésta alcanza un máximo en 650 °C, para finalmente aumentar de nueva cuenta desde 700 °C.

En la [Figura 4.8\(B\)](#) se muestran los perfiles obtenidos en el material dopado con Co, donde se observa un comportamiento térmico muy similar al perfil del material Fe-Na₂ZrO₃ durante la formación de H₂ y CO₂, con la diferencia que el material con cobalto alcanza una mayor formación (12 %) de H₂ a 850 °C.

Finalmente, para el material dopado con Ni ([Figura 4.8\(C\)](#)) se observa la mayor producción de H₂ de entre todos los materiales probados, alcanzando un 13 % a una temperatura menor que el resto

(760 °C), pero su perfil no obedece a la tendencia de una exponencial creciente, como si ocurrió con los otros materiales dopados. En particular, al seguir aumentando la temperatura, ocurre una disminución escalonada en este porcentaje, con máximos localizados en 790 y 825 °C, donde además es importante notar que el mismo comportamiento térmico se observa para la formación de CO₂, aunque su composición en la mezcla de gases es menor en comparación a la de H₂, en todo el intervalo estudiado. Este comportamiento sugiere que la formación de hidrógeno se encuentra afectada por diferentes procesos o fenómenos químicos que ocurren de manera progresiva.

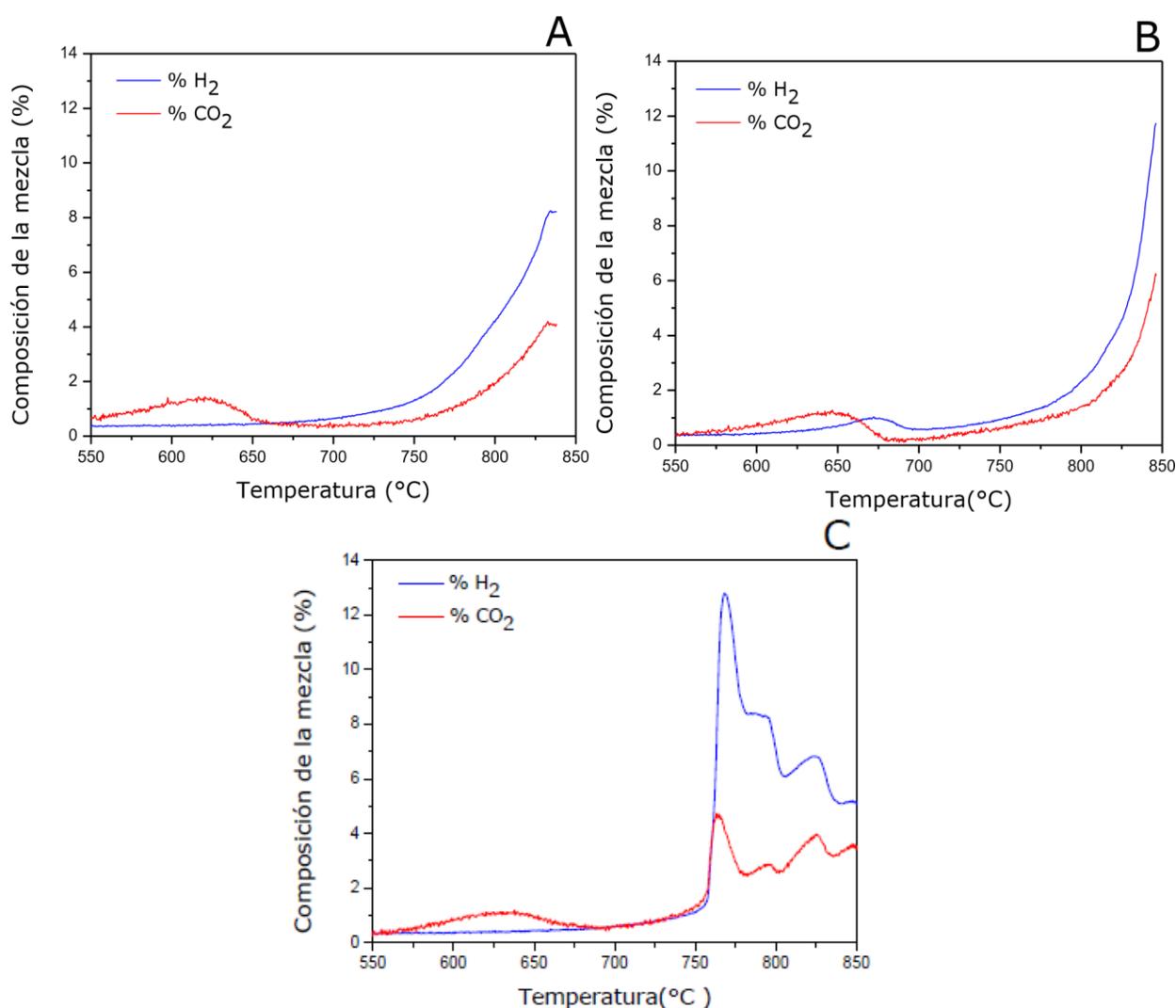


Figura 4.8 Evolución del H₂ y CO₂ en la descomposición de metano utilizando como catalizador al cerámico dopado con (A) Fe, (B) Co y (C) Ni.

En todos los materiales dopados se observa que la formación de H₂ es mayor que la obtenida con el zirconato de sodio puro; asimismo, se observa que en el intervalo de temperatura que se produce H₂ se produce CO₂ en mayor proporción que con el material sin modificar. Dado que la reacción de descomposición catalítica de metano solo produce hidrógeno y carbono ($\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_{2(\text{g})} + \text{C}_{(\text{s})}$), se podría considerar que el carbono que se deposita sobre el catalizador toma oxígenos de la red cristalina para oxidarse hasta CO₂. El hecho de que estos materiales tengan esta propiedad podría contribuir a que no ocurra la desactivación del catalizador por la formación de carbono en la superficie del catalizador. Adicionalmente se sabe que el Na₂ZrO₃ es un material con la propiedad de capturar el CO₂ como carbonato ($\text{Na}_2\text{ZrO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2$) por tanto el CO₂ producido en esta reacción podría estar siendo capturado en estos materiales y de este modo se estaría obteniendo una corriente limpia de H₂.

4.8 Análisis Termogravimétrico

Para complementar los experimentos dinámicos en la catálisis de la descomposición de metano, se realizaron análisis termogravimétricos dinámicos; en uno de ellos con atmósfera de CO₂, y en otro con atmósfera de CO₂ y CH₄, ambos en un intervalo de temperatura de 30 a 900 °C. Estos resultados se muestran en las Figuras 4.9 y 4.10.

En la Figura 4.9, se muestra el termograma característico para todos los cerámicos en una atmósfera de CO₂.

Se puede observar un primer proceso a partir de los 30 °C hasta los 350 °C con un incremento en el peso, que indica el comienzo de la captura superficial de CO₂ para todos los cerámicos, variando en las cantidades de CO₂ capturado por el tipo de dopante siendo el más bajo, el cerámico

dopado con Co ya que solo aumenta el 1% en peso y el más alto el cerámico dopado con Ni alcanzando un incremento del 8% en peso, posteriormente, existe una disminución parcial y el aumento de peso permanece invariable (350 a 550 °C) que puede atribuirse a que la capa superficial se ha llenado completamente, y, por tanto, la reacción en la superficie no puede continuar. Como segundo paso entre 530 y 700 °C ocurre la captura volumétrica de CO₂, donde el cerámico puro (Na₂ZrO₃) y el dopado con Ni obtienen un aumento en peso del 13 y 12 % respectivamente y los cerámicos dopados con Co y Fe un aumento del 6 %, finalmente, a temperaturas mayores de 750 °C ocurre un decremento en el porcentaje de peso, que se atribuye al proceso de desorción de CO₂.

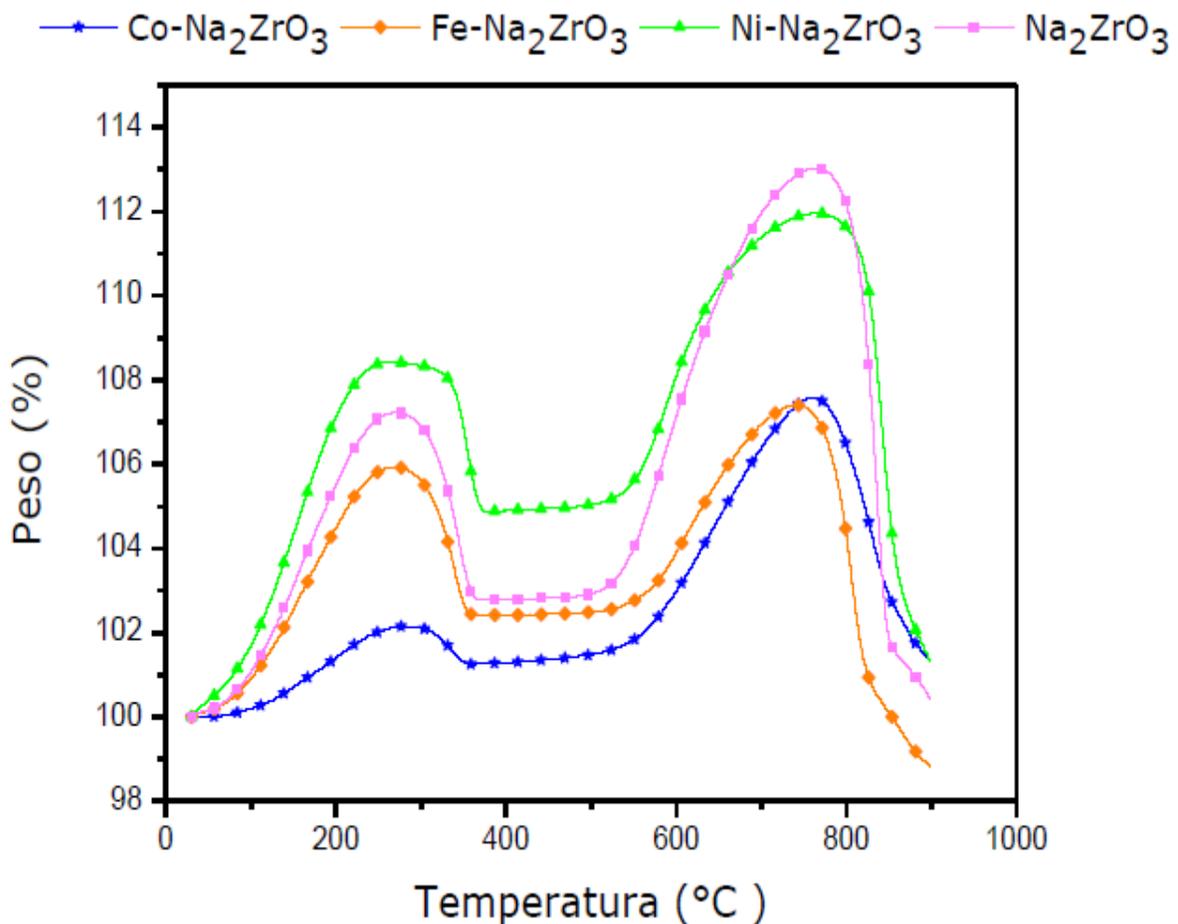


Figura 4.9 Análisis termogravimétrico dinámico de 30 a 900 °C en atmósfera de CO₂ para el Na₂ZrO₃ y las muestras dopadas con Co, Fe y Ni.

Revisando los experimentos dinámicos de los cerámicos dopados se observa la formación de CO_2 a partir de $750\text{ }^\circ\text{C}$ y comparando con los resultados aquí obtenidos es debido a que el CO_2 formado se comienza a desorber justo a esta temperatura; sin embargo, la misma formación del CO_2 contribuye a inhibir la formación de carbono depositado en el material y en consecuencia su desactivación.

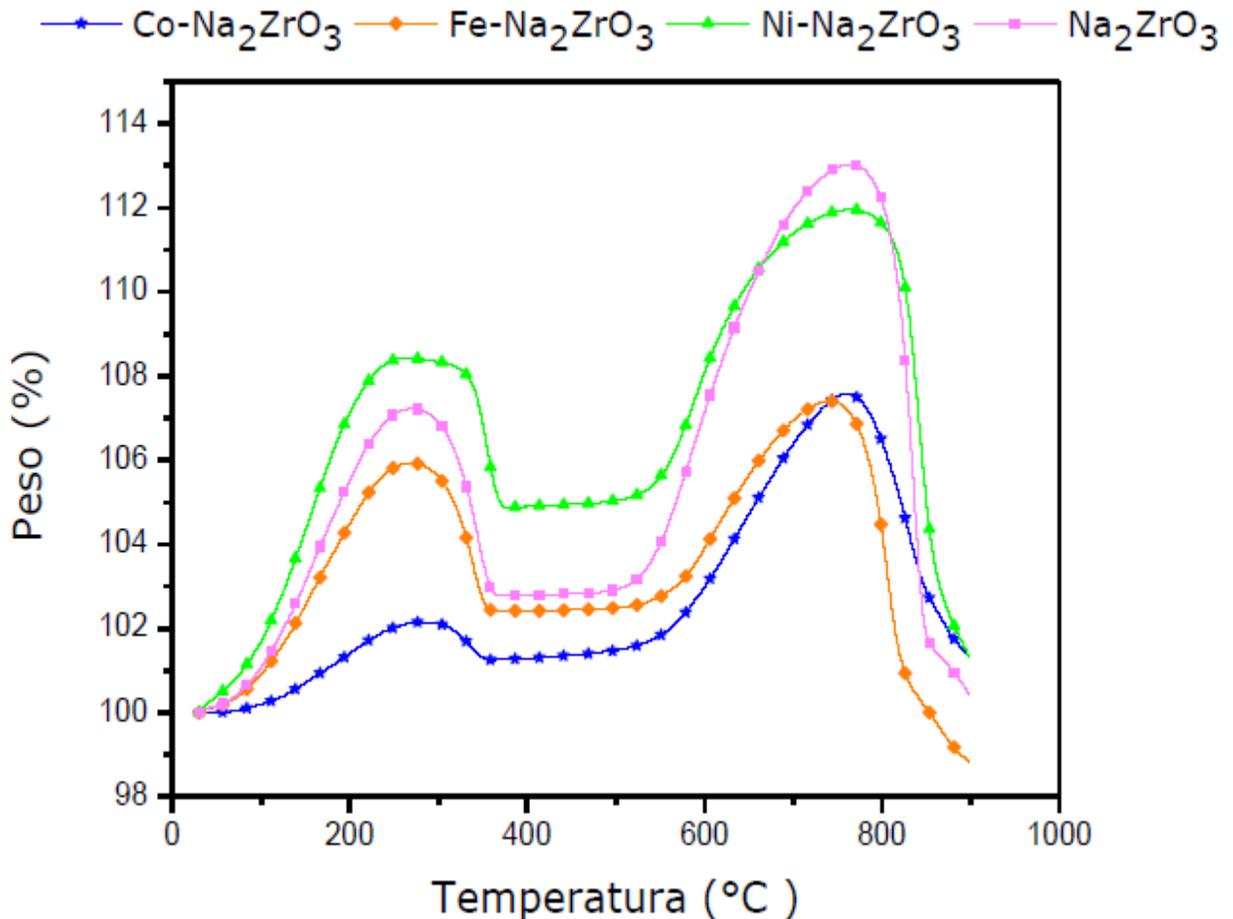


Figura 4.10 Análisis termogravimétrico dinámico de 30 a $900\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de CO_2 y CH_4 para el Na_2ZrO_3 y las muestras dopadas con Co, Fe y Ni.

Para el termograma con atmósfera de CO_2 y CH_4 (Figura 4.10) a partir de los $30\text{ }^\circ\text{C}$ se observa un incremento en el peso, que indica el comienzo de la captura superficial de CO_2 , hasta los $350\text{ }^\circ\text{C}$; similar comportamiento observado en la Figura 4.9; sin embargo a partir de los $550\text{ }^\circ\text{C}$ se observa un perfil completamente distinto al observado en la figura 4.9, ya que

entra en competencia la descomposición del metano como se mira en los experimentos dinámicos, esta diferencia afecta el aumento en el porcentaje de peso en la captura volumétrica de CO₂ así como el intervalo de temperatura en que se lleva a cabo, siendo el más afectado el cerámico dopado con Co.

Por otra parte, para todos los cerámicos se observa un decremento menor al 100% en peso, esta pérdida podría deberse a la descomposición del cerámico al estarse llevando a cabo la reducción del cerámico para la formación del H₂, así como por donar los oxígenos de su red.

De estos resultados se descartó la oxidación parcial de metano como reacción de estudio y se decidió realizar experimentos isotérmicos para la descomposición catalítica de metano en las cuales se observó la mayor conversión a H₂, es decir a 740, 770, 800 y 830 °C (ver Figuras 4.10 y 4.11), para el material dopado con Fe, Ni, y a 750, 780 810 y 830 °C para el material dopado con Co (ver Figura 4.12). Con la finalidad de determinar su comportamiento en periodos largos de reacción.

4.9 Experimentos isotérmicos

En las Figuras 4.11-4.13 se muestran los perfiles de formación del H₂ y CO₂ durante 3 h de reacción en las temperaturas mencionadas anteriormente. Estos experimentos se realizaron con la finalidad de determinar su comportamiento catalítico en periodos largos de reacción, así como establecer si presentan resistencia térmica.

4.9.1 Isotermas del material dopado con Co

Con el material dopado con cobalto, en las isotermas realizadas en las temperaturas más bajas, es decir 750 y 780 °C, no se observa una producción mayor al 3 % de H₂. A una temperatura de 810 °C, se inicia

con la formación de un 2 % de H_2 , alcanzando un máximo de formación del 5 % de H_2 que después de 45 min disminuye hasta un 2 % y permanece constante hasta el término del experimento. Este mismo comportamiento se observa a 840 °C donde se produce inicialmente un 4 % de H_2 , alcanzando un 6 % en los primeros 30 min para después caer a un 5 % manteniendo esta conversión estable, sin la formación de CO_2 para todas las isotermas. Es importante notar que el máximo para la producción de hidrógeno se desplaza hacia menores tiempos cuando la temperatura dentro del reactor aumenta.

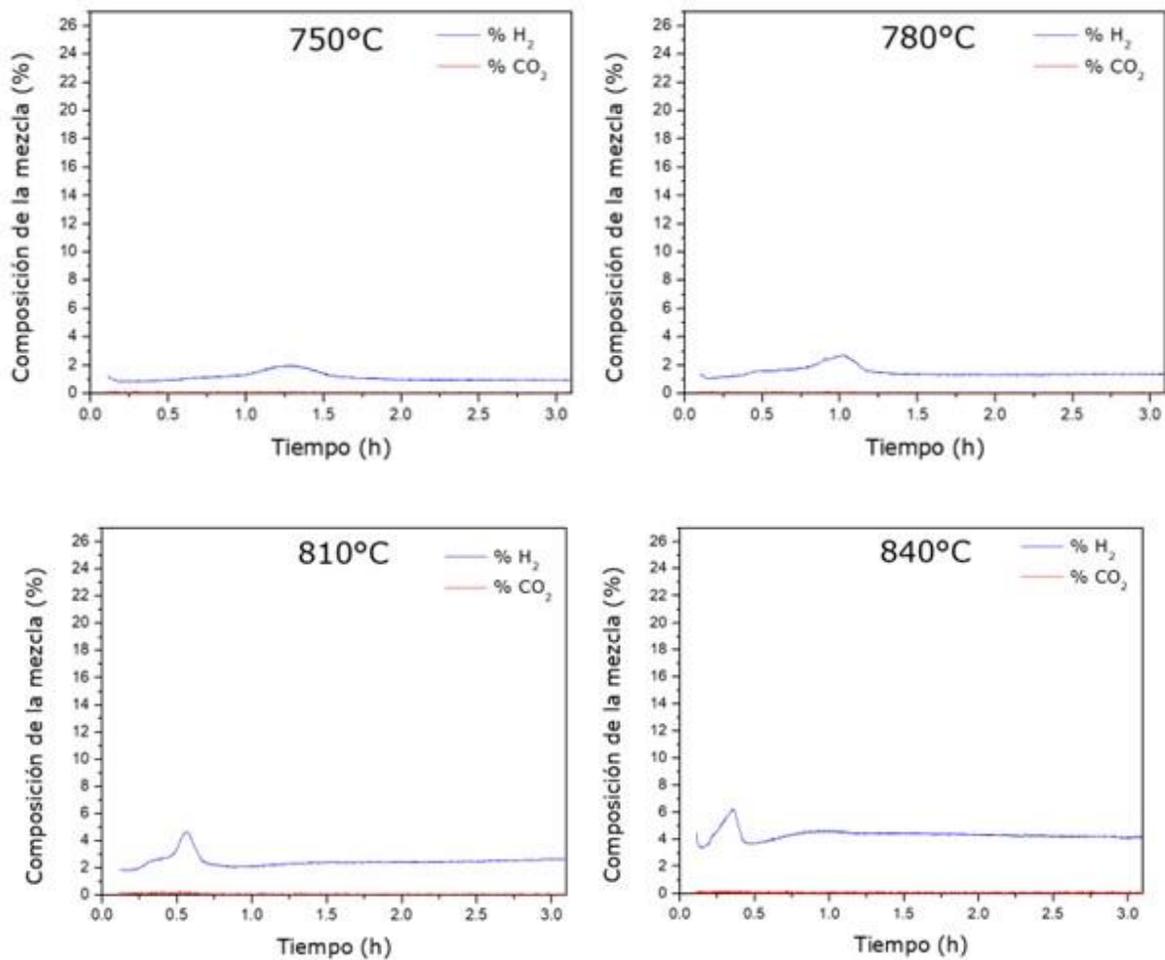


Figura 4.11 Evolución del H_2 y CO_2 a diferentes temperaturas utilizando $Co-Na_2ZrO_3$ en la descomposición térmica de metano.

4.9.2 Isotermas del material dopado con Fe

Las isotermas realizadas a 740 y 770 °C en presencia del material modificado con hierro no presentan grandes diferencias en la formación de H₂ con respecto al caso anterior con el material con cobalto, ya que no se obtiene un porcentaje mayor al 2 % en ningún momento del experimento. A 800 °C se inicia con un 2 % de H₂ y este va incrementando progresivamente a partir de la segunda hora de reacción, hasta terminar con una conversión del 5 %, asimismo se observa la formación de CO₂ del 2 al 3 % con un perfil similar al del hidrógeno. Por último, en la isoterma realizada a 830 °C se formó un 6.8 % de H₂ que posteriormente disminuye a un 5 %, con la formación de máximo 1 % del CO₂.

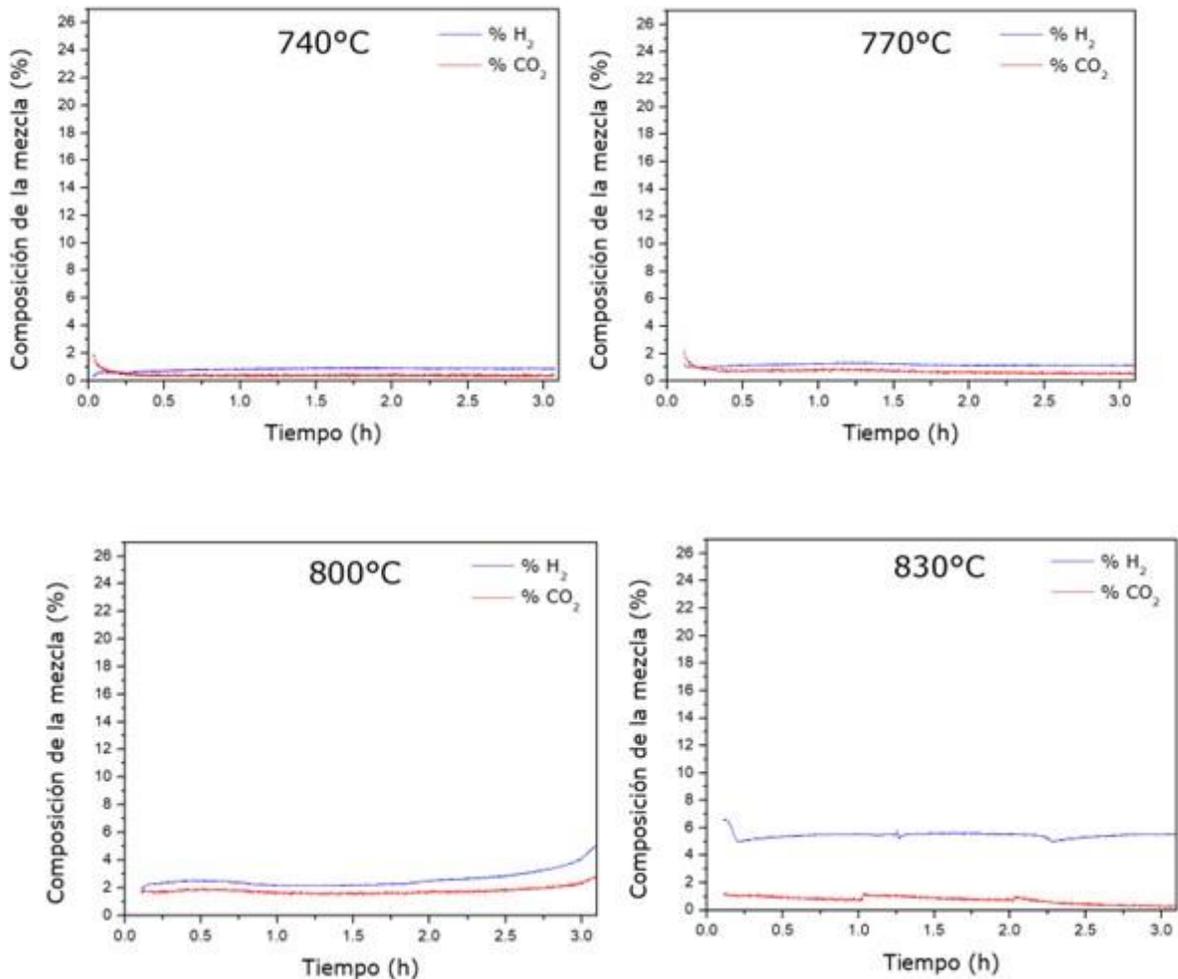


Figura 4.12 Evolución del H₂ y CO₂ a diferentes temperaturas utilizando Fe-Na₂ZrO₃ en la descomposición térmica de metano.

Los resultados anteriores sugieren que la baja actividad catalítica de los materiales dopados con Co y Fe es debida al depósito de carbono sobre la superficie de los catalizadores, inhibiendo significativamente la formación de hidrógeno en todas las condiciones térmicas evaluadas.

4.9.3 Isotermas del material dopado con Ni

En las isotermas realizadas a 740 y 770 °C se logra producir hasta un 13.5 y 11 % de H₂, respectivamente, durante los primeros 15 min de reacción; sin embargo, esta formación no se mantiene constante y disminuye hasta un 2 % que permanece constante el resto del experimento. Por su parte a 800 °C se produce un 16 % de H₂ que posteriormente decae hasta un 4 %. Por último, a 830 °C se logra la mayor conversión entre todos los materiales y condiciones térmicas probadas en este trabajo. En los primeros 10 min de reacción se alcanza un máximo de 25 % de H₂ para después caer hasta un 6 % de H₂ y terminar el experimento con una conversión del 5 %.

En este caso es notorio que el incremento en la temperatura de reacción provoca un incremento significativo en la conversión del metano; sin embargo, esto también conlleva a una rápida pérdida de actividad. Lo anterior puede ser debido al carbono depositado en los sitios activos presentes en la superficie del catalizador heterogéneo, ya que no se observa la formación de CO₂ como si ocurrió en los experimentos dinámicos, con lo que podría evitar la desactivación de este. No obstante, la producción de H₂ en todas las temperaturas evaluadas durante los primeros minutos de reacción es notablemente mayor a las análogas obtenidas en presencia de los cerámicos dopados con Co y Fe.

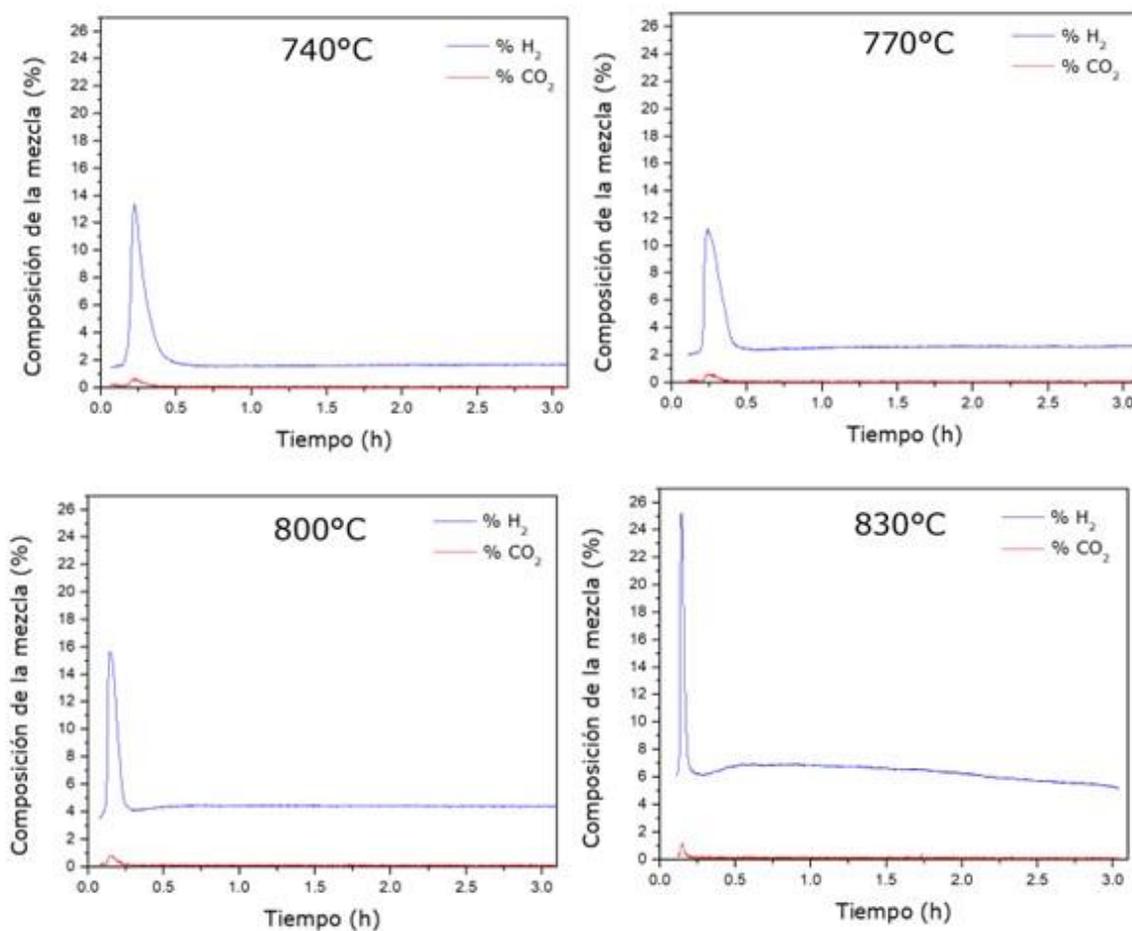


Figura 4.13 Evolución del H₂ y CO₂ a diferentes temperaturas utilizando Ni-Na₂ZrO₃ en la descomposición térmica de metano.

Con base en los resultados experimentales obtenidos de las diferentes isotermas realizadas para la reacción de descomposición catalítica de metano, se comprueba que los cerámicos de tipo M-Na₂ZrO₃ (M=Co, Fe o Ni) catalizan la reacción para producir H₂, variando la producción en función de la temperatura, así como del tipo de cerámico utilizado, siendo el mejor resultado el obtenido en presencia del cerámico dopado con Ni a 830 °C.

A partir de estos experimentos, se determinó que la temperatura óptima para producir H₂ es 830 °C en los cerámicos dopados con Ni y Fe y a 840 °C en el dopado con Co. Por tanto, se decidió realizar

experimentos que probaran la ciclabilidad de estos cerámicos a la temperatura fijada.

4.10 Experimentos cíclicos

Como ya se mencionó en la sección 3.3, se realizaron cinco ciclos en dos esquemas de reacción. En donde una de ellas consistió en agregar O_2 entre cada ciclo, con el objetivo de regenerar al material cerámico simulando las condiciones de síntesis; mientras, que en el segundo esquema se procedió sin una etapa de regeneración al no haber agregado oxígeno entre cada ciclo catalítico.

4.10.1 Experimentos cíclicos con etapa de regeneración

La [Figura 4.14](#) muestra los perfiles de producción de hidrógeno durante los cinco ciclos con una etapa de regeneración en los que se agregó oxígeno entre cada ciclo para lograr una regeneración del material dopado.

Durante el primer ciclo, el material dopado con Co ([Figura 4.14\(A\)](#)) formó de un 4 a un 5 % de H_2 ; posteriormente este máximo de producción disminuye como función de los ciclos, alcanzando formaciones de 3 % en el ciclo 2 y del 2 % durante los ciclos 3-5. Por su parte el material dopado con Fe ([Figura 4.14\(B\)](#)) fue capaz de formar 7 % al inicio de la reacción. Al igual que en el caso con el material con cobalto, la producción de H_2 disminuyó con el pasó de los ciclos, logrando en todos los casos producciones menores al 5 %. Finalmente, para el material dopado con Ni ([Figura 4.14\(C\)](#)) se produce hasta un 24 % de H_2 durante los primeros minutos de reacción en el ciclo 1 y posteriormente decae hasta un 5.5 %, manteniéndose estable esta conversión en todo el tiempo evaluado. Posteriormente, en los ciclos 2 y 3, se observa que la formación de hidrógeno se desplaza hacia un tiempo mayor y el perfil obtenido es más amplio, alcanzando una formación máxima de H_2 de 8 % durante el

segundo ciclo. Finalmente, en los ciclos 4 y 5, la formación de hidrógeno disminuye de manera similar a los dos casos descritos para el material con Co y Fe.

De manera general, al agregar oxígeno al término del primer ciclo se observa una disminución drástica en la formación de H_2 en todos los materiales utilizados, más concretamente en los materiales dopados con Co y Fe se forma la mitad de lo que formaron durante el primer ciclo, es decir 2.5 % de H_2 . Si bien, en el material dopado con Ni también hay una disminución en la formación de H_2 , ya que se forma un 8 % de H_2 , esta formación se mantiene por más tiempo y ciclos.

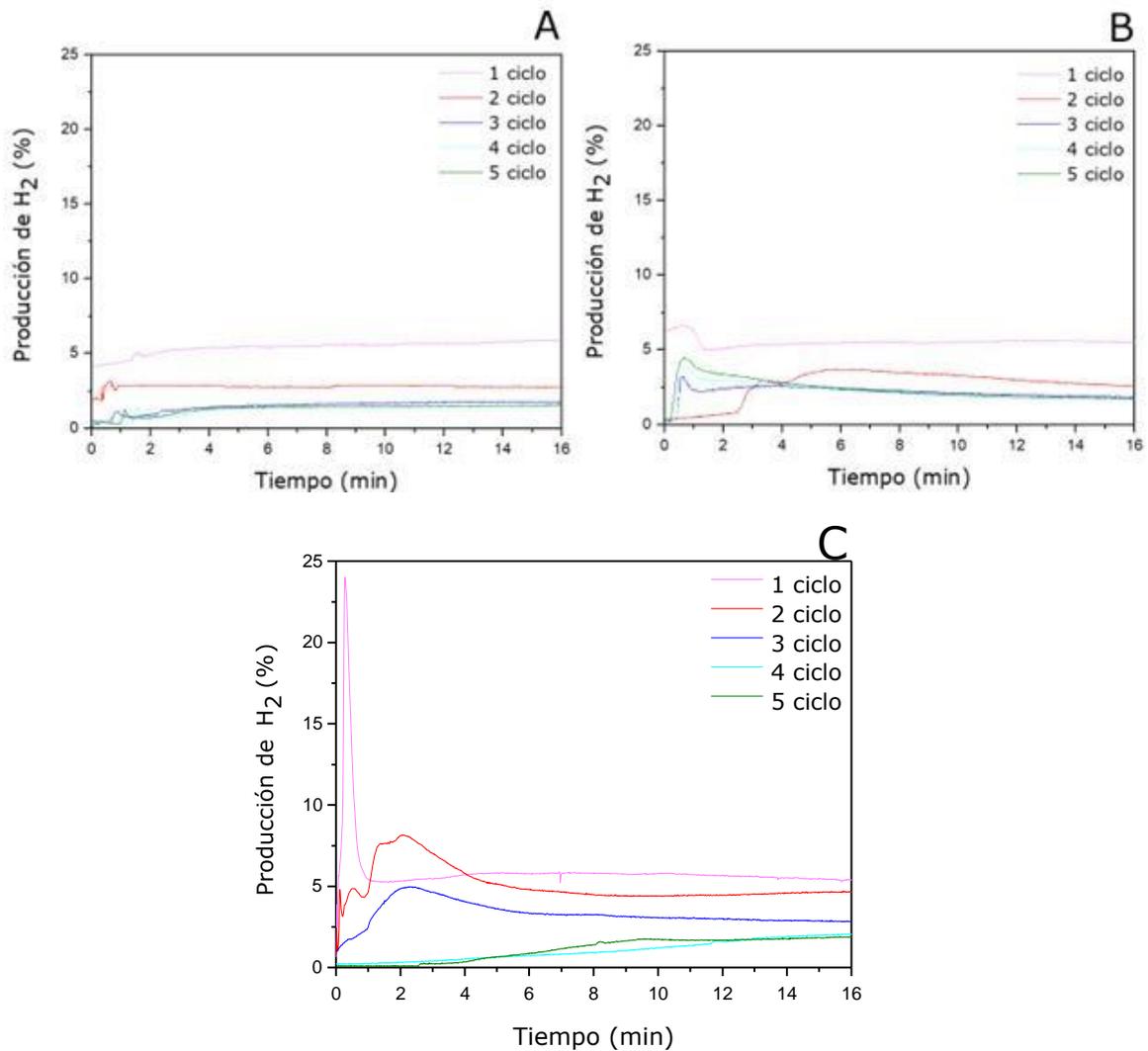


Figura 4.14 Producción de H_2 en pruebas cíclicas en condiciones de regeneración utilizando como catalizador al cerámico dopado con (A) Co, (B) Fe y (C) Ni.

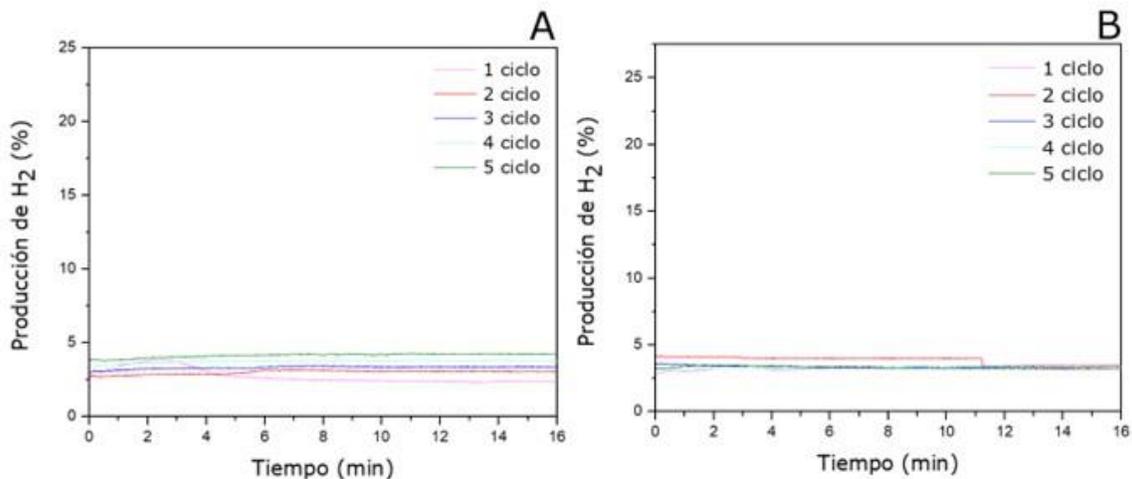
Por tanto, el efecto combinado de los pasos de reducción y regeneración con oxígeno provoca una pérdida drástica de la actividad catalítica del catalizador, especialmente después del primer paso de regeneración y mayormente con los cerámicos dopados con Fe y Co.

4.10.2 Experimentos cíclicos sin etapa de regeneración

La Figura 4.15 muestra los perfiles para la producción de hidrógeno durante los cinco ciclos sin presencia de oxígeno entre ciclos.

Los cerámicos dopados con Co y Fe (Figuras 4.15(A) y 4.15(B)) mostraron una producción del 4 % de H₂ durante el primer ciclo, y para el material dopado con Ni (Figura 4.15(C)), se obtuvo una producción del 26 % de H₂ durante el primer minuto de reacción. En los ciclos subsiguientes, para todos los materiales se obtuvo una producción constante de H₂ entre 3-5 %, aunque para el cerámico dopado con Ni no se observa la alta formación de H₂ que se obtuvo al principio del primer ciclo.

En caso contrario a los experimentos con etapa de regeneración, durante los cinco ciclos todos los catalizadores presentaron casi la misma actividad que al inicio, lo que podría ser una ventaja a nivel industrial.



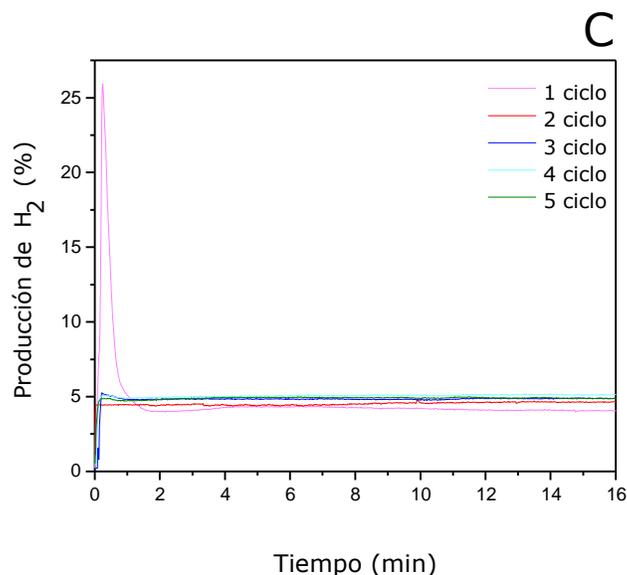


Figura 4.15 Producción de H₂ en pruebas cíclicas sin regeneración utilizando como catalizador al cerámico dopado con (A) Co, (B) Fe y (C) Ni.

4.11 Caracterización de los productos de los experimentos cíclicos

Con el fin de analizar más a fondo los resultados de los experimentos cíclicos, los productos sólidos obtenidos después de las pruebas cíclicas se analizaron mediante, fisorción de N₂, y microscopía electrónica de barrido.

Se llevó a cabo la caracterización microestructural de los productos obtenidos de los experimentos cíclicos con y sin regeneración, mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂. Estos resultados se muestran en la [Figura 4.16](#).

El tipo de isoterma para los cerámicos dopados con Ni y Co para las dos condiciones en las que se llevó a cabo los experimentos cíclicos corresponden a la isoterma tipo II, relacionada con materiales no porosos; mientras que, el tipo de isoterma obtenido en el cerámico dopado con Fe corresponde al tipo III según la clasificación IUPAC, relacionada con materiales no porosos o macroporosos que presentan una interacción débil entre adsorbato y adsorbente. Al comparar estos resultados con los

obtenidos para los materiales antes de las pruebas catalíticas (Figura 4.2), se observa que el tipo de isoterma se mantuvo para los materiales dopados con Ni y Co, no así para el caso del material Fe- Na_2ZrO_3 , donde la isoterma cambió del tipo II al III, debido probablemente a un cambio de morfología en la superficie del catalizador después de la producción de hidrógeno. Por lo anterior, se puede establecer que el tipo de isoterma cambió de acuerdo con el dopante utilizado en el cerámico y no al proceso (con regeneración y sin regeneración) en el que se llevó a cabo los experimentos cíclicos.

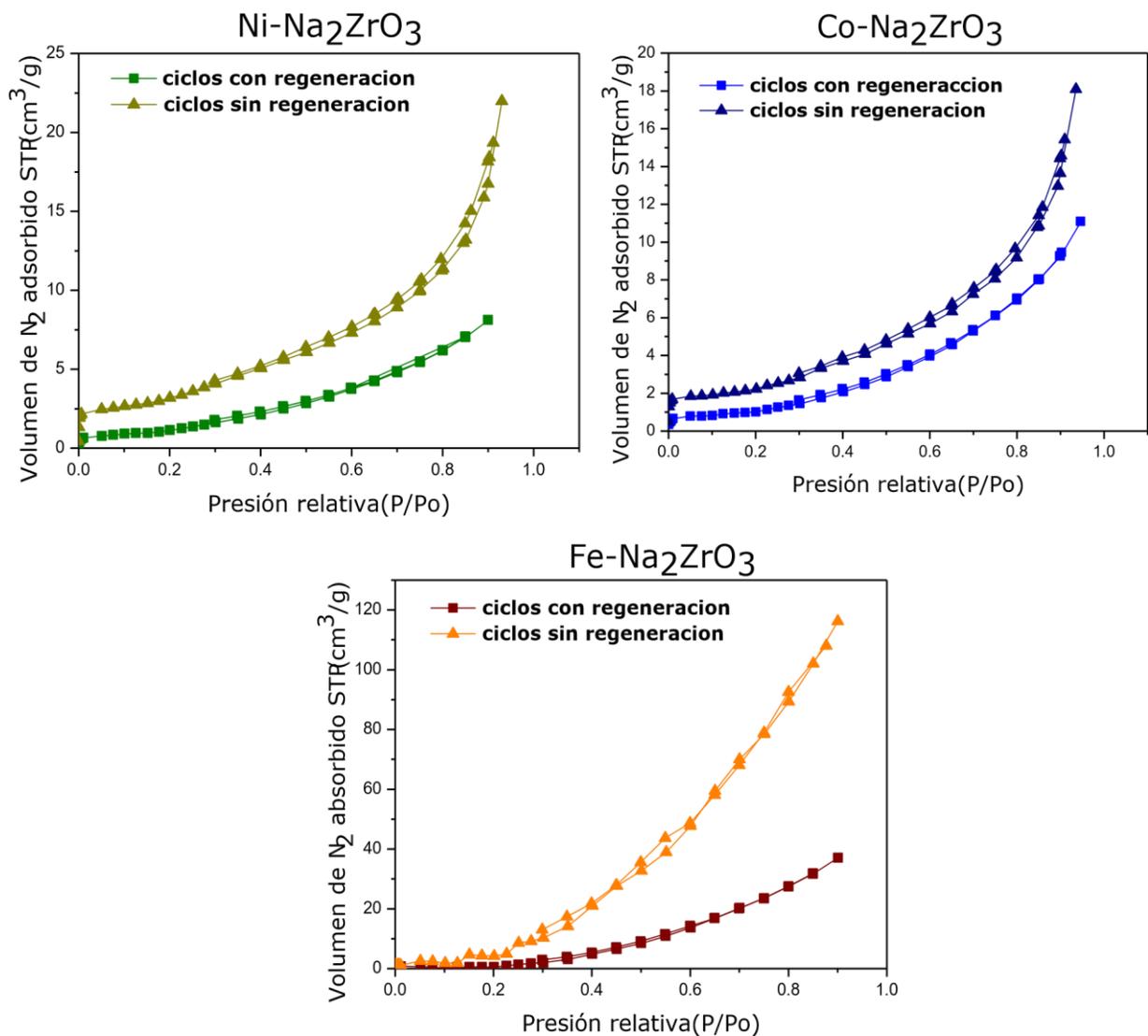


Figura 4.16 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los productos obtenidos en los experimentos cíclicos.

Con relación al volumen adsorbido, es notorio que en todos los casos hay un aumento de cantidad de moléculas de nitrógeno adsorbidas en relación a los volúmenes obtenidos en las isotermas de los materiales originales (Figura 4.2). Además, los volúmenes adsorbidos de nitrógeno a condiciones estándar para los productos variaron según el dopante y el tratamiento que se siguió en los experimentos cíclicos.

Los volúmenes más altos fueron obtenidos para el cerámico dopado con Fe, obteniendo 36 cm³/g en la muestra con regeneración y 116 cm³/g en el catalizador sin regeneración; mientras que, para los cerámicos dopados con Ni y Co, los volúmenes adsorbidos de nitrógeno son similares entre sí, variando entre 8 y 21 cm³/g. En general, en todos los productos se obtienen los valores más elevados de volumen adsorbido de nitrógeno para el proceso sin regeneración. Estos resultados altos en los volúmenes adsorbidos de nitrógeno en comparación con los cerámicos antes de las pruebas cíclicas (Figura 4.2) son debidos a un cambio alto en el área superficial generada después de los procesos catalíticos.

A partir de las isotermas de adsorción, se determinaron los valores de las características texturales, utilizando el modelo BET. A manera de comparación, estos resultados se muestran en la [Tabla 4.1](#), junto con los resultados de los cerámicos antes de realizar las pruebas catalíticas.

El volumen de nitrógeno requerido para la formación de la monocapa en los productos con etapa de regeneración se encuentra cercano a 0.84 cm³/g, excepto para la muestra con Fe que presenta un valor de 0.60 cm³/g. Por otro lado, el área superficial se encuentra entre 2.5 y 3.8 m²/g, valores no tan alejados a los cerámicos de partida ($V_m = 0.57$ cm³/g y $S_{BET} = 1.7$ y 2.5 m²/g); sin embargo, en los productos sin etapa de regeneración los valores en el volumen de la monocapa se encuentran entre 2 cm³/g y el área superficial específica entre 7.7 y 11 m²/g. Estos resultados aumentan notoriamente con respecto a los valores antes de realizar las pruebas catalíticas. El valor más alto en ambos casos

fue para el cerámico dopado con Ni. Esta diferencia puede deberse a la descomposición de la estructura cristalina ocasionado por un cambio en el tamaño de las partículas de los catalizadores.

Tabla 4.2 Características texturales de los cerámicos antes y después de los experimentos cíclicos.

Cerámico	V_m [$\text{cm}^3(\text{STP}) \text{g}^{-1}$]	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Volumen total del poro [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]
Cerámicos antes de las pruebas catalíticas			
<i>Ni-Na₂ZrO₃</i>	0.5690	2.4768	0.00671
<i>Fe-Na₂ZrO₃</i>	0.5875	2.5571	0.00562
<i>Co-Na₂ZrO₃</i>	0.3993	1.7381	0.00394
Productos de las reacciones cíclicas con etapa de regeneración			
<i>Ni-Na₂ZrO₃</i>	0.8763	3.8139	0.012521
<i>Fe-Na₂ZrO₃</i>	0.6065	2.6406	0.057325
<i>Co-Na₂ZrO₃</i>	0.8186	3.563	0.017148
Productos de las reacciones cíclicas sin etapa de regeneración			
<i>Ni-Na₂ZrO₃</i>	2.5387	11.05	0.034006
<i>Fe-Na₂ZrO₃</i>	2.4009	10.45	0.1798
<i>Co-Na₂ZrO₃</i>	1.7694	7.7012	0.027991

Para corroborar un cambio en el área superficial específica, se realizó microscopía electrónica de barrido, a partir de la cual se obtuvo la distribución del tamaño de partícula de los productos cíclicos sin regeneración. Adicionalmente, se hizo el análisis del producto obtenido en el experimento cíclico con regeneración para el cerámico dopado con Ni, debido a que todos estos materiales presentaron la mejor producción de H₂.

Las micrografías fueron tomadas con el mismo aumento con el propósito de comparar la superficie de los cerámicos antes y después de la catálisis en los experimentos cíclicos.

Para determinar el tamaño promedio de las nanopartículas, se midieron más de 200 partículas observadas en las micrografías presentes y se elaboró el histograma de tamaños que se muestra en las Figuras 4.17
4.18.

La Figura 4.17 corresponde a los productos de los experimentos cíclicos para el cerámico dopado con Ni en un proceso sin regeneración (A) y con regeneración (B). En ambas micrografías se observan cúmulos de partículas que parecen superficies planas. En el experimento que se llevó a cabo sin regeneración los tamaños de grano son de alrededor de 100 nm, mientras que en el experimento con regeneración los tamaños de partículas son mayores y principalmente oscilan entre 200 y 300 nm.

Para la Figura 4.18 que corresponde a la micrografía de los productos de los experimentos cíclicos sin etapa de regeneración de los cerámicos dopados con Fe y Co, se observa que el 50% de las partículas tuvieron tamaños de 200 nm; sin embargo, en la distribución, así como en las micrografías se observan partículas de mayor tamaño, estas partículas podrían ser el carbono depositado sobre la superficie del cerámico.

Al comparar las micrografías y el tamaño de partícula de estos resultados con los iniciales (Figura 4.4) resultan ser 10 veces más pequeños, esto debido a los procesos catalíticos en los que se sometió el material para formar H₂. Además, estos resultados de morfología concuerdan con la caracterización por fisisorción de N₂, en la que se observa mayor volumen adsorbido de nitrógeno, y por tanto, mayor área superficial específica.

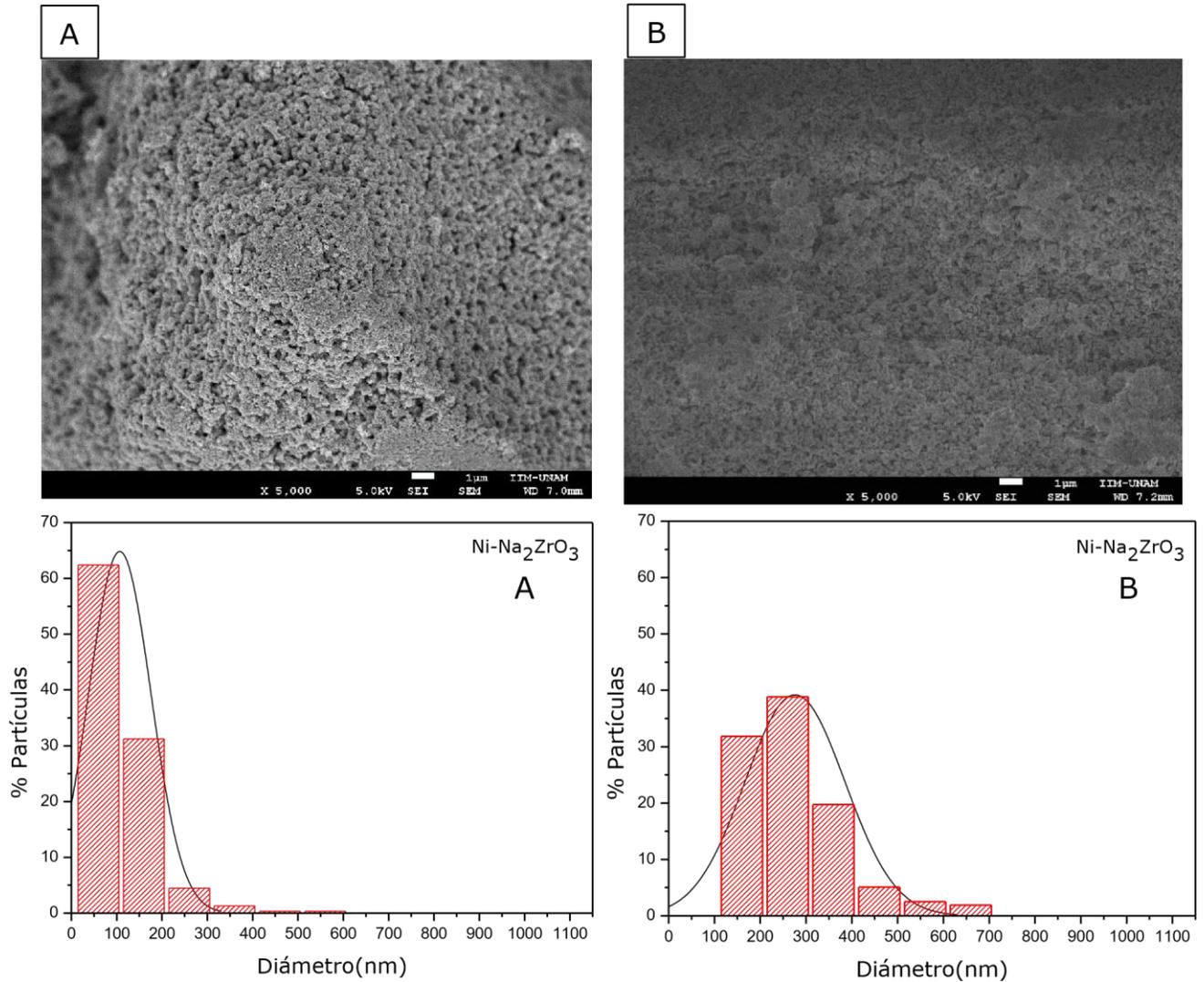
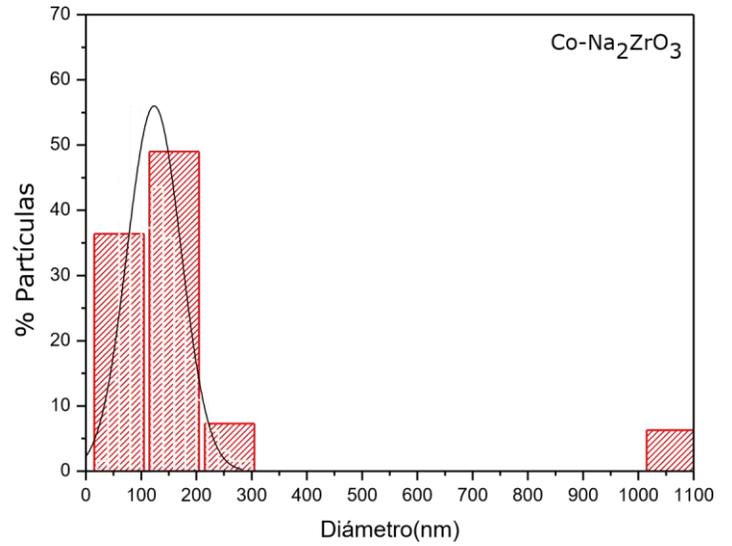
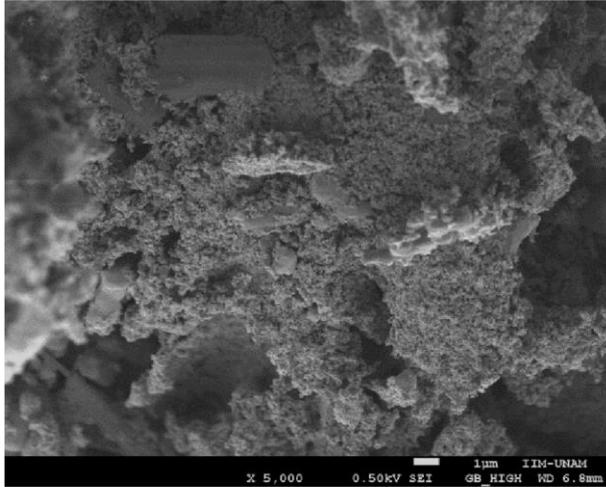


Figura 4.17 Imágenes de microscopía electrónica de barrido y la distribución de tamaño de partícula para los productos de los experimentos cíclicos en el cerámico dopado con Ni sin regeneración (A) y con regeneración (B).

Co- Na_2ZrO_3



Fe- Na_2ZrO_3

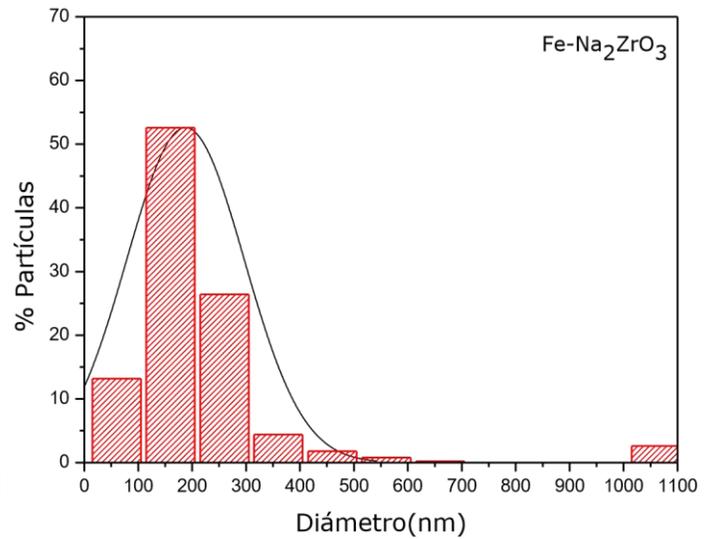
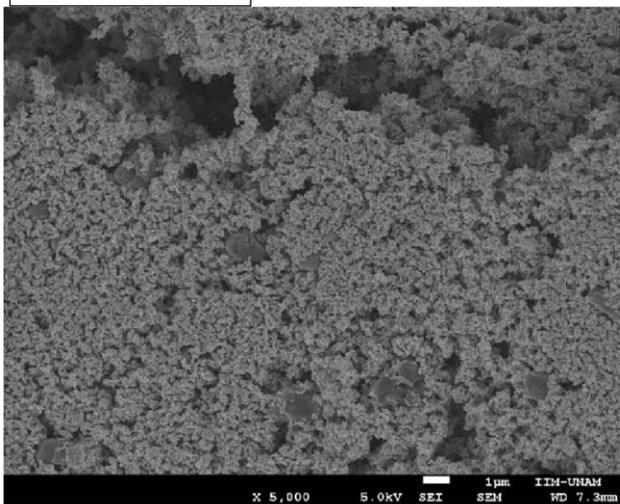


Figura 4.18 Imágenes de microscopía electrónica de barrido y la distribución de tamaño de partícula para los productos de los experimentos cíclicos sin regeneración de los cerámicos dopados con Co y Fe.

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar el cerámico Na_2ZrO_3 y doparlo con metales de transición mediante la reacción en estado sólido.

De acuerdo con los resultados de la caracterización no se modificó la estructura cristalina del material de partida y se obtuvieron partículas poliédricas con tamaños de partícula entre 1000 y 2000 nm.

Durante la catálisis en la oxidación parcial de metano, no se logra obtener H_2 , ya que toma lugar la reacción de combustión completa de metano en todos los cerámicos sintetizados, formando agua y CO_2 .

Durante la catálisis en la descomposición del metano, los cerámicos dopados permitieron obtener mayor producción de H_2 que el cerámico sin dopar y evitar la formación de carbono a través de la formación de CO_2 .

Para los experimentos isotérmicos se obtiene la mayor producción de H_2 a 830 °C en los cerámicos dopados con Ni y Fe y a 840 °C en el cerámico dopado con Co.

El cerámico con mejor desempeño catalítico es el dopado con Ni, debido a que presentó la mayor formación de H_2 , con una producción máxima del 25% de H_2 , durante los experimentos isotérmicos y cíclicos.

Los cerámicos dopados con Fe y Co presentaron una producción constante de H_2 en los experimentos cíclicos sin etapa de regeneración.

Por último, al final del proceso catalítico los cerámicos presentaron mayor área superficial, ocasionado por una disminución de tamaño de partícula, 10 veces más pequeñas que el inicial. Este cambio fue ocasionado por el proceso de adsorción de CO_2 .

ANEXO A1

CÁLCULOS

CÁLCULO DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA. MODELO BET

La ecuación lineal del modelo BET:

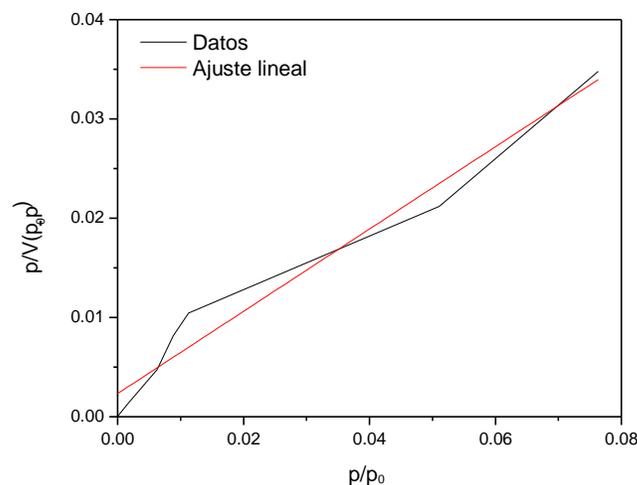
$$\frac{p}{v(p^0 - p)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \frac{c - 1}{v_m \cdot c} \left(\frac{p}{p^0} \right)$$

Una gráfica de $\frac{p}{v(p^0 - p)}$ contra $\left(\frac{p}{p^0} \right)$ resulta en una línea recta con ordenada al origen igual a $I = \frac{1}{v_m \cdot c}$ pendiente igual a S , donde $S = \frac{c - 1}{v_m \cdot c}$

Para el cálculo del volumen de la monocapa se tiene que $V_m = \frac{1}{I + S}$

Para ejemplificar los cálculos, los datos que se presentan corresponden al cerámico dopado con Fe después de los experimentos cíclicos sin el proceso de regeneración.

De los datos experimentales se obtiene la siguiente gráfica:



La pendiente de la recta corresponde a

$$\frac{c-1}{v_m \cdot c} = 0.41421$$

Con ordenada en

$$\frac{1}{v_m \cdot c} = 0.0023$$

Sustituyendo en la ecuación $V_m = \frac{1}{I+S}$ se obtiene el valor del volumen de

monocapa V_m para 1.0 g de material:

$$V_m = 2.40 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Sustituyendo este valor en la ecuación de área superficial se obtiene

$$A_s = \frac{v_m}{v} \cdot N_A \cdot \sigma$$

$$A_s = \frac{V_m \cdot N_A \cdot 16.2 \text{ \AA}^2}{22.414 \text{ L}}$$

$$A_s = 10.45 \text{ m}^2/\text{g}$$

Referencias Bibliográficas

- [1] R. J. Wratt D, "El efecto invernadero," *niwa*, 2016.
- [2] B. D. Shaftel H, Jackson R, Callery S, "The causes of climate change earth science communication". [Online]. Available: <https://climate.nasa.gov/causes/>
- [3] E. G. Benavides H, "Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático", *IDEAM.*, 2007.
- [4] "Overview of greenhouse gases," *United States Environmental Protection Agency*. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/ghgemissions/overviewgreenhouse-gases#methane>
- [5] "The state of greenhouse gases in the atmosphere based on global observations through 2018," *WMO Greenh. Gas Bullet*.
- [6] O. F, "Energy and climate: challenges and solutions", *GCEP.Stanford Univ.*, 2005.
- [7] T. J. Bastow, M. E. Hobday, M. E. Smith, H. J. Whitfield, "Structural characterisation of Na_2ZrO_3 ", *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 3, no. 2, pp. 49–57, Apr. 1994, DOI: 10.1016/0926-2040(94)90023-X
- [8] H. Pfeiffer, C. Vázquez, V. H. Lara, P. Bosch, "Thermal behavior and CO_2 absorption of $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZrO}_3$ solid solutions", *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 4, pp. 922–926, Feb. 2007, DOI: 10.1021/cm0623965
- [9] F. Bamiduro, G. Ji, A. P. Brown, V. A. Dupont, M. Zhao, S. J. Milne, "Spray dried sodium zirconate: A rapid absorption powder for CO_2 capture with enhanced cyclic stability", *ChemSusChem*, vol. 10, no. 9, pp. 2059–2067, May 2017, DOI: 10.1002/cssc.201700046
- [10] N. Santiago-Torres, I. C. Romero-Ibarra, H. Pfeiffer, "Sodium zirconate (Na_2ZrO_3) as a catalyst in a soybean oil transesterification reaction for biodiesel production", *Fuel Process. Technol.*, vol. 120, pp. 34–39, Apr. 2014, DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.11.018
- [11] D. A. Torres-Rodríguez, I. C. Romero-Ibarra, I. A. Ibarra, H. Pfeiffer, "Biodiesel production from soybean and *Jatropha* oils using cesium impregnated sodium zirconate as a heterogeneous base catalyst", *Renew. Energy*, vol. 93, pp. 323–331, Aug. 2016, DOI: 10.1016/j.renene.2016.02.061

- [12] M. Z. Memon, G. Ji, J. Li, M. Zhao, "Na₂ZrO₃ as an effective bifunctional catalyst-sorbent during cellulose pyrolysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 12, pp. 3223–3230, Mar. 2017, DOI: 10.1021/acs.iecr.7b00309
- [13] F. Wang, P. Wang, A. Raheem, G. Ji, M. Z. Memon, Y. Song, M. Zhao, "Enhancing hydrogen production from biomass pyrolysis by dental-wastes-derived sodium zirconate", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 43, pp. 23846–23855, Sep. 2019, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.095
- [14] J. A. Mendoza-Nieto, E. Vera, H. Pfeiffer, "Methane Reforming Process by means of a Carbonated Na₂ZrO₃ Catalyst," *Chem. Lett.*, vol. 45, no. 6, pp. 685–687, Jun. 2016, DOI: 10.1246/cl.160136
- [15] H. F. Abbas, W. M. A. Wan Daud, "Hydrogen production by methane decomposition: A review", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 3, pp. 1160– 1190, Feb. 2010, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.036
- [16] T. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. Chusuei, A. Klinghoffer, D. Goodman, "Hydrogen production via catalytic decomposition of methane", *J. Catal.*, vol. 199, no. 1, pp. 9–18, Apr. 2001, DOI: 10.1006/jcat.2000.3142
- [17] N. Muradov, F. Smith, A. T-Raissi, "Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction", *Catal. Today*, vol. 102–103, pp. 225–233, May 2005, DOI: 10.1016/j.cattod.2005.02.018
- [18] A. Venugopal, S. N. Kumar, J. Ashok, D. H. Prasad, V. D. Kumari, K. B. S. Prasad, M. Subrahmanyam, "Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni/SiO₂", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 12, pp. 1782–1788, Aug. 2007, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.01.007
- [19] V. V. Chesnokov, A. S. Chichkan, "Production of hydrogen by methane catalytic decomposition over Ni–Cu–Fe/Al₂O₃ catalyst", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 7, pp. 2979–2985, Apr. 2009, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.01.074
- [20] G. S. Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, F. Mondragón, "Producción de hidrógeno y nanotubos de carbono por descomposición de metano sobre Ni⁰/La₂O₃ obtenido a partir de la perovskita LaNiO₃-d", *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, no. 44, pp. 7–19, 2008.
- [21] J. I. Villacampa, C. Royo, E. Romeo, J. A. Montoya, P. Del Angel, A. Monzón, "Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 252, no. 2, pp. 363–383, Oct. 2003, DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00492-7

- [22] N. Z. Muradov, "CO₂-free production of hydrogen by catalytic pyrolysis of hydrocarbon fuel", *Energy & Fuels*, vol. 12, no. 1, pp. 41–48, Jan. 1998, DOI: 10.1021/ef9701145
- [23] A. Astobiza Tamame, "Producción de hidrógeno por oxidación parcial de metano sobre espinelas de aluminato de níquel". 2016.
- [24] B. Christian Enger, R. Lødeng, A. Holmen, "A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 346, no. 1–2, pp. 1– 27, Aug. 2008, DOI: 10.1016/j.apcata.2008.05.018
- [25] S. A. Al-Sayari, "Recent Developments in the Partial oxidation of methane to syngas", *Open Catal. J.*, vol. 6, no. 1, pp. 17–28, Sep. 2013, DOI: 10.2174/1876214X20130729001.
- [26] M. G. Poirier, J. Trudel, D. Guay, "Partial oxidation of methane over ruthenium catalysts", *Catal. Letters*, vol. 21, no. 1–2, pp. 99–111, 1993, DOI: 10.1007/BF00767375.
- [27] J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, A. P. E. York, A. T. Ashcroft, P. D. Battle, "A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas", *Catal. Letters*, vol. 22, no. 4, pp. 299–305, 1993, DOI: 10.1007/BF00807237
- [28] M. York, AP, Xiao, T. y Green, "Breve descripción de la oxidación parcial de metano a gas de síntesis", *Temas en Catálisis*, vol. 22, no. 3–4, pp. 345–358, 2003.
- [29] D. J. Peltzer, "Desarrollo de nanomateriales para la captura de dióxido de carbono mediante reacción-adsorción a alta temperatura", 2018.
- [30] F. R. Silvestre-Albero, J., Silvestre-Albero, A., Casco, M. E., & Reinoso, "Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO₂", *Real Sociedad Española de Química*, p. No. 1, pp. 30–34, 2014.
- [31] R. Thiruvengkatachari, S. Su, H. An, X. X. Yu, "Post combustion CO₂ capture by carbon fibre monolithic adsorbents", *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 35, no. 5, pp. 438–455, Oct. 2009, DOI: 10.1016/j.pecs.2009.05.003
- [32] C. Morales, Hernán Torres, "Tecnologías de captura y secuestro de CO₂," 2008.
- [33] M. T. Ravanchi, S. Sahebdehfar, F. T. Zangeneh, "Carbon dioxide sequestration in petrochemical industries with the aim of reduction in greenhouse gas emissions", *Front.*

Chem. Sci. Eng., vol. 5, no. 2, pp. 173–178, Jun. 2011, DOI: 10.1007/s11705-010-0562-1

- [34] R. Singh, M. K. Ram Reddy, S. Wilson, K. Joshi, J. C. Diniz da Costa, P. Webley, "High temperature materials for CO₂ capture", *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 623–630, Feb. 2009, DOI: 10.1016/j.egypro.2009.01.082
- [35] G. Crini, E. Lichtfouse, L. D. Wilson, N. Morin-Crini, "Adsorption-oriented processes using conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment," 2018, pp. 23–71.
- [36] Z. Yong, V. Mata, A. Rodrigues, "Adsorption of carbon dioxide at high temperature—a review", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 26, no. 2–3, pp. 195–205, Mar. 2002, DOI: 10.1016/S1383-5866(01)00165-4
- [37] M. Songolzadeh, M., Ravanchi, M. T. Soleimani, "Captura y almacenamiento de dióxido de carbono: una revisión general sobre adsorbentes", *Academia Mundial de Ciencia, Ingeniería y Tecnología*, 70, pp. 225–232, 2012.
- [38] M. S. Mohammad Songolzadeh, Maryam Takht Ravanchi, "Carbon dioxide capture and storage: A general review on adsorbents," *Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng.*, vol. 6, no. 10, pp. 900–907, 2012.
- [39] T. Quinn, R., Kitzhoffer, RJ, Hufton, JR y Golden, "Un absorbente sólido a base de ortosilicato de litio a alta temperatura para la captura de CO₂ después de la combustión", *Investig. Química Ind. e Ing.*, vol. 51, no. 27, pp. 9320–9327, 2012.
- [40] A. Iwan, H. Stephenson, W. C. Ketchie, A. A. Lapkin, "High temperature sequestration of CO₂ using lithium zirconates", *Chem. Eng. J.*, vol. 146, no. 2, pp. 249–258, Feb. 2009, DOI: 10.1016/j.cej.2008.06.006
- [41] A. López-Ortiz, N. G. P. Rivera, A. R. Rojas, D. L. Gutierrez, "Novel carbon dioxide solid acceptors using sodium containing oxides", *Sep. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 15, pp. 3559–3572, Jan. 2005, DOI: 10.1081/SS-200036766
- [42] I. Alcérreca-Corte, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer, "CO₂ absorption on Na₂ZrO₃: A kinetic analysis of the chemisorption and diffusion processes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 16, pp. 6520–6525, Apr. 2008, DOI: 10.1021/jp710475g
- [43] B. Alcántar-Vázquez, E. Vera, F. Buitron-Cabrera, H. A. Lara-García, H. Pfeiffer, "Evidence of CO oxidation–chemisorption process on sodium zirconate (Na₂ZrO₃)", *Chem. Lett.*, vol. 44, no. 4, pp. 480–482, Apr. 2015, DOI: 10.1246/cl.141134

- [44] G. G. Santillán-Reyes, H. Pfeiffer, "Analysis of the CO₂ capture in sodium zirconate (Na₂ZrO₃). Effect of the water vapor addition", *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 5, no. 6, pp. 1624–1629, Nov. 2011, DOI: 10.1016/j.ijggc.2011.09.009
- [45] E. Ochoa-Fernández, H. K. Rusten, H. A. Jakobsen, M. Rønning, A. Holmen, D. Chen, "Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li₂ZrO₃ as sorbent: Sorption kinetics and reactor simulation", *Catal. Today*, vol. 106, no. 1–4, pp. 41–46, Oct. 2005, DOI: 10.1016/j.cattod.2005.07.146
- [46] D. Y. Aceves Olivas, M. R. Baray Guerrero, M. A. Escobedo Bretado, M. Marques da Silva Paula, J. Salinas Gutiérrez, V. Guzmán Velderrain, A. López Ortiz, V. Collins-Martínez, "Enhanced ethanol steam reforming by CO₂ absorption using CaO, CaO*MgO or Na₂ZrO₃", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 29, pp. 16595–16607, Oct. 2014, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.04.156
- [47] J. A. Mendoza-Nieto, S. Tehuacanero-Cuapa, J. Arenas-Alatorre, H. Pfeiffer, "Nickel-doped sodium zirconate catalysts for carbon dioxide storage and hydrogen production through dry methane reforming process," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, pp. 80–87, May 2018, DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.10.050
- [48] A. Cruz-Hernández, J. A. Mendoza-Nieto, H. Pfeiffer, "NiO-CaO materials as promising catalysts for hydrogen production through carbon dioxide capture and subsequent dry methane reforming", *J. Energy Chem.*, vol. 26, no. 5, pp. 942–947, Sep. 2017, DOI: 10.1016/j.jechem.2017.07.002
- [49] A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*. 2014.
- [50] M. A. Castellanos, "Difracción de rayos X: método de polvos", 1990.
- [51] T. A. N. D. A. Skoog, F. J. Holler, "Principios de análisis instrumental," Mc. Graw H., España, 1992.
- [52] H. S. Lipson, "X-ray diffraction by B. E. Warren", *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 27, no. 2, pp. 192–192, Mar. 1971, DOI: 10.1107/S0567739471000445
- [53] J. C. Melgarejo, J. A. Proenza, S. Galí, X. Llovet, "Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera", *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62(1), pp. 1–23, 2010.
- [54] H. W. Gregg, S. J. Sing, K. S. W. Salzberg, "Adsorption surface area and porosity", *J. Electrochem. Soc.* 114(11), 279C-279C., 1967.

- [55] "Capítulo 3. Adsorción en Sólidos Mesoporosos". [Online]. Available: <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>.
- [56] K. S. Sing, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure and applied chemistry, 1985.
- [57] V. Trejo., "Adsorción de agua en alimentos. Isotherma de adsorción de Guggenheim, Anderson y de Boer (GAB)".
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/11AwGABJV_14227.pdf
- [58] G. Fagerlund, "Determination of specific surface by the BET method", *Matériaux Constr.*, vol. 6, no. 3, pp. 239–245, May 1973, DOI: 10.1007/BF02479039
- [59] Z. Monsef Khoshhesab, "Reflectance IR spectroscopy, infrared spectroscopy-materials science, engineering and technology", 2012. [Online]. Available: <https://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-scienceengineering-and-technology/introduction-to-infrared-spectroscopy>
- [60] M. K. U. Arriortua, B. Bazán, J.L. Pizarro, "Técnicas a utilizar," *Caracterización de Materiales Cristalinos Práctica Guiada*, 2006. [Online]. Available: <http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/IR.htm>.
- [61] P. Ipohorski, M., & Bozzano, *Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales*. Ciencia e Investigación, 2013.
- [62] J. C. Melgarejo, J. A. Proenza, S. Gal, X. Llovet, "Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera," *Boletín la Soc. Geológica Mex.*, vol. 62, no. 1, pp. 1–23, 2010, DOI: 10.18268/BSGM2010v62n1a1
- [63] R. R. Martín Gregorio, "Microscopía electrónica de barrido", *servicios centrales de apoyo a la investigación*, 2016. [Online]. Available: <http://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html>
- [64] H. R. Radfarnia, M. C. Iliuta, "Application of surfactant-template technique for preparation of sodium zirconate as high temperature CO₂ sorbent", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 93, pp. 98–106, Jun. 2012, DOI: 10.1016/j.seppur.2012.03.036