



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**“Aplicación de un compuesto de óxidos de calcio y níquel (CaO-NiO) en procesos de captura y reutilización de óxidos de carbono (CO y CO<sub>2</sub>)”**

**TESIS:**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**M. en C. ALEJANDRA CRUZ HERNÁNDEZ**

**TUTOR PRINCIPAL:**

**Dr. HERIBERTO PFEIFFER PEREA**

Instituto de Investigación en Materiales, UNAM

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:**

**Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz**

Instituto de Investigación en Materiales, UNAM

**Dr. Gustavo Tavizón Alvarado**

Facultad de Química, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO, 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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





---

***JURADO ASIGNADO:***

Presidente	Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre	IF-UNAM
Primer Vocal	Dr. Heriberto Pfeiffer Perea	IIM-UNAM
Segundo Vocal	Dra. Issis Claudette Romero Ibarra	UPIITA-IPN
Tercer Vocal	Dra. María del Pilar Carreón Castro	ICN-UNAM
Secretario	Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado	IIM-UNAM

***COMITÉ TUTOR:***

Tutor Principal	Dr. Heriberto Pfeiffer Perea	IIM-UNAM
Miembro de Comité Tutor	Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz	IIM-UNAM
Miembro de Comité Tutor	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado	Facultad de Química

---

## *Agradecimientos Oficiales*

El presente trabajo de tesis se realizó en el Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS) del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea.

Para la realización de este trabajo se contó con apoyo de los proyectos de investigación SENER-CONACYT (251801) y PAPIIT-UNAM (IN-101916). Además, agradezco el apoyo económico brindado por la beca CONACYT.

Finalmente, agradezco el apoyo técnico recibido por parte de la M. C. Adriana Tejeda Cruz y el Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa, en el empleo de distintas técnicas de caracterización en este trabajo.

---

## *Agradecimientos Personales*

Gracias a Dios dueño de mi vida por haberme guiado por el camino de la felicidad ya que me dio lo necesario para terminar éste trabajo y poder continuar con la siguiente etapa.

A mis padres, Fernando Alejandro Cruz Martínez y Rosa María Hernández Delgadillo, quienes a lo largo de mi vida han velado por mi bienestar brindándome su apoyo incondicional; a mi hermano, Fernando Cruz Hernández, que me ha ayudado siempre.

A mis amigos, Yesenia Sataray, María Sánchez, Brenda Galicia, Miguel Rivas, Luz Rico, Alejandro Rivas, Gabriela Dávalos, Narda Contreras, David Oseguera, gracias por su apoyo y paciencia.

A mis compañeros, Brenda Alcántar, Elizabeth Vera, Pedro Sánchez, Hugo Lara, Francisco Gómez, Arturo Mendoza, gracias por su apoyo y paciencia.

A mis profesores, Ana Luisa Martínez, Juan Martín Casillas González, Maria Nikolaevna Kravtchenko, Porfirio Gutierrez González, Alfonso Manuel Hernández Magdaleno, Francisco Vera Soria, Carlos Rafael Michel Uribe, Fermín Aceves de la Cruz, Sergei Chumakov, Gilberto Gomez Rosas, Thomas Gorin, Andrei Klimov, Arturo Chávez Chávez, Alexander Nesterov, Miguel Angel Santana Aranda, por guiarme y por los conocimientos brindados que me permitieron llegar al doctorado.

A las instituciones, CONACYT, Universidad Nacional Autónoma de México por las facilidades otorgadas y la autorización de estudiar, que me permitió adquirir nuevos conocimientos además de gozar como alumna en ésta institución.

Muy particularmente agradezco al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea por ser un guía, un apoyo en el proyecto, porque nunca escatimó esfuerzo y tiempo para corregir y mejorar este trabajo, por sus valiosos conocimientos siempre al servicio del alumno. Por demostrar que es un gran profesor y excelente ser humano.

Gracias a Todos.

---

---

# Índice

## 1.Introducción

1.1 Emisiones de CO <sub>2</sub> .....	1
1.2 Captura de CO <sub>2</sub> .....	5
1.3 Gas de Síntesis.....	8
1.4 Metas del Trabajo .....	11
1.5 Bibliografía.....	14

## 2.Literatura

2.1 Utilización de CaO como sorbente de CO <sub>2</sub> .....	17
2.2 Utilización del níquel.....	22
2.3 Utilización del compósito CaO-NiO .....	25
2.4 Bibliografía .....	32

## 3.Sección Experimental

3.1 Síntesis de los compuestos CaO y NiO por el método de estado sólido .....	35
3.1.1 Preparación del compósito CaO-NiO por medios mecánicos.....	35
3.1.2 Síntesis del compósito CaO-NiO por el método de impregnación incipiente.....	36
3.2 Técnicas de Caracterización .....	37
3.2.1 Difracción de rayos X en polvo.....	37

---

3.2.2 Adsorción y Desorción volumétrica de N <sub>2</sub> .....	38
3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido.....	38
3.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión .....	39
3.2.5 Espectroscopía de Absorción Atómica .....	40
3.2.6 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier	40
3.2.7 Desorción a Temperatura Programada.....	40
3.2.8 Análisis Termogravimétrico.....	42
3.2.9 Catálisis .....	44
3.3 Bibliografía.....	48
<b>4. Resultados de la Caracterización</b>	
4.1 Resultados de la caracterización del CaO y NiO.....	49
4.1.1 Difracción de rayos X .....	49
4.1.2 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier	52
4.1.3 Adsorción y Desorción volumétrica de N <sub>2</sub> .....	56
4.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido.....	57
4.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	64
4.2 Estudio de Reactividad de Superficie en las muestras por TPD .....	67
4.2.1 Análisis Cualitativo de TPD con CO <sub>2</sub> .....	67
4.2.1.1 CaO puro.....	67
4.2.1.2 Muestra CaO-NiO mezcla.....	69
4.2.1.3 Muestra CaO-NiO impregnada.....	70
4.2.2 Análisis de TPD con CO .....	73
4.2.1.1 CaO puro .....	73

---

---

4.2.1.2 Muestra CaO-NiO mezcla .....	73
4.2.1.3 Muestra CaO-NiO impregnada.....	74
4.3 Actividad de Sorción de CO <sub>2</sub> .....	77
4.3.1 Resultados Experimentales Dinámicos en TGA con CO <sub>2</sub> .....	78
4.3.2 Resultados Experimentales de las Isotermas en TGA con CO <sub>2</sub> .....	81
4.3.2.1 Tratamiento de los Datos Experimentales del TGA.....	82
4.3.3 Resultados Experimentales Dinámicos en TGA con CO- O <sub>2</sub> .....	92
4.4 Actividad Sorbente-Catalizador de los compósitos CaO-NiO.....	94
4.4.1 Oxidación de CO.....	94
4.4.1.1 CaO puro .....	95
4.4.1.2 Muestra CaO-NiO mezcla .....	97
4.4.1.3 Muestra CaO-NiO impregnada.....	101
4.4.2 Reformado de Metano con CO <sub>2</sub> .....	106
4.4.2.1 Reformado de Metano en seco con Sorción de CO <sub>2</sub> (flujo de CO <sub>2</sub> ).....	106
4.4.2.2 Reformado de Metano en Seco con Sorción de CO <sub>2</sub> (flujo de CO-O <sub>2</sub> ) .....	117
4.5 Bibliografía.....	125
<b>5.Conclusiones</b>	
5.1 Conclusión .....	126
Apéndice 1 .....	129

---

---

Apéndice 2.....	133
Apéndice 3.....	135
Apéndice 4.....	137

---

## *Resumen*

En el presente trabajo de tesis se evaluó la actividad de sorción de CO<sub>2</sub> para las muestras de óxido de calcio (CaO), y los compósitos con níquel preparados por molienda mecánica (CaO-NiO mezcla) y por impregnación incipiente (CaO-NiO impregnado). Además, se evaluó la doble actividad sorbente-catalizador de los dos compósitos en la oxidación de CO y el reformado de metano en seco.

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), adsorción y desorción volumétrica de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), desorción térmica programada (TPD) y termogravimetría (TGA). Finalmente, la captura de CO<sub>2</sub> y CO se evaluó mediante ensayos termogravimétricos (TGA) y la actividad sorbente-catalizador se evaluó mediante diferentes ensayos catalíticos dentro de un reactor.

El NiO es inactivo a la captura de dióxido de carbono, por lo que el compósito CaO-NiO mezcla mostró actividad similar que el CaO puro en la captura de CO<sub>2</sub> y en la oxidación de CO, lo que se atribuyó a varios factores: i) mayor área de contacto sorbente-gases, ii) mayor tendencia a la carbonatación superficial y en volumen, iii) mayor efecto cooperativo del NiO en la mezcla que disminuye la estabilidad del gas sorbido en el óxido de calcio, iv) una mayor accesibilidad de CO<sub>2</sub>(gas) a los sitios básicos del CaO en la mezcla, en comparación con el compósito CaO-NiO impregnado.

La variación del método de preparación tuvo un efecto significativo sobre la actividad de los compósitos CaO-NiO, lo que sugiere que su actividad está relacionada con la interacción CaO-NiO. Al agregar níquel al óxido de calcio se generó mayor actividad catalítica en la oxidación de CO y reformado de metano en seco. El compósito CaO-NiO resultó un mejor material para la actividad catalítica (oxidación de CO y reformado de metano en seco). El incremento de la actividad con el óxido de níquel se debe a: i) un aumento del contenido de vacancias de oxígeno dando lugar a la reducción del NiO, ii) una mayor reactividad con las moléculas de los gases, iii) una disminución en la estabilidad de quimisorción de CO y CO<sub>2</sub> por lo que no forma carbonatos.

---

De los dos compósitos estudiados, el CaO-NiO impregnado fué el que generó un catalizador más activo. La actividad catalítica aumentó con las nanopartículas de NiO en ésta muestra. Las nanopartículas tienen un mayor número de átomos activos en superficie por lo que tiene mayor capacidad para atraer a las moléculas de gas y formar los gases que constituyen el gas de síntesis así como formar dióxido de carbono del CO.

La preparación de los compósitos CaO-NiO por los métodos arriba mencionados, influyó en la actividad de las muestras. Las diferencias observadas estuvieron dadas por un cambio en la interacción entre el óxido de calcio y el óxido de níquel. El método de mezcla mecánica generó un material con una menor interacción superficial del NiO en el CaO. En el compósito preparado por impregnación incipiente, al obtener nanopartículas de NiO éstas tienen gran superficie y a su vez mayor interacción con el CaO.

### *Introducción*

#### *1.1 Emisiones de CO<sub>2</sub>*

México es uno de los 20 países con las mayores emisiones de gases de efecto invernadero en el mundo. En 1994, México se convirtió en un miembro de la OCDE (Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos) y de la NAFTA (North American Free Trade Agreement o Tratado de Libre Comercio de América del Norte), por lo que ha sido objeto de presiones para poner un límite al crecimiento de las emisiones de gases de efecto invernadero en un futuro. Además, México es un país exportador de petróleo con una gran dependencia de los combustibles fósiles para satisfacer las necesidades energéticas. El 86% de la energía viene de éstos recursos [1].

Las emisiones de dióxido de carbono en México crecieron exponencialmente a un ritmo de 7.6% por año desde 1950 a 1982. Desde 1983 a 1988, las emisiones totales disminuyeron considerablemente quedando en 80 millones de toneladas métricas. Entre 1989 y 1991, las emisiones totales alcanzaron las 92.8 millones de toneladas métricas. Las emisiones crecieron conforme se incrementó la producción de petróleo hasta 1991 y el 74% de las emisiones fueron producidas de los productos del petróleo, por lo que fué uno de los países con mayores emisiones de CO<sub>2</sub>. Además, el consumo del gas natural en México fue incrementando y produjo el 15% de las emisiones de CO<sub>2</sub> [2].

Adicionalmente, México ocupa el lugar 14 a nivel mundial en la producción de cemento, y el 97% del cemento que produce es de uso doméstico. El ingrediente clave para producir el concreto contribuye en un ~5-7% del total de las emisiones de CO<sub>2</sub> por lo que la industria cementera tiene como objetivo implementar estrategias que reduzcan las emisiones de CO<sub>2</sub>. La industria cementera a escala global es comparable con la energía basada en combustibles fósiles ya que éstos regímenes son los mayores emisores de CO<sub>2</sub> y son componentes centrales de la sociedad moderna [3].

Muchos países desarrollados como Estados Unidos y los miembros de la Unión Europea, ya cuentan con estrictas normativas medioambientales para regular las emisiones de éstos regímenes. Sin embargo, México se encuentra lejos de los estándares europeos y norteamericanos en este aspecto. Con la apertura de los mercados y los tratados de libre

## 1.Introducción

comercio, las autoridades tendrán que considerar con la misma seriedad el tema de la contaminación ambiental, de tal forma que se establezca una igualdad de condiciones en los mercados. Esto implica que la búsqueda de alternativas tecnológicas para disminuir las emisiones de la industria cementera y que el sector de transporte sea un tema de alta prioridad.

Por otra parte, los ingenieros de la industria automotriz han reconocido que, a mediano plazo, se dispondrá de modernizaciones tecnológicas en los motores diesel que permitan cumplir con las normas medioambientales sobre emisiones de CO<sub>2</sub> [4,5,6].

Sin embargo, para México y otros países menos desarrollados, ésta modernización de los motores diesel es aún más lejana, por los costos involucrados. Además, la industria cementera tiene pocas alternativas de disminuir sus emisiones de CO<sub>2</sub> ya que es químicamente imposible producirlo sin generar CO<sub>2</sub> [7]. A menudo, los impactos ambientales de éstos regímenes se presentan como los costes inevitables del progreso moderno.

En la actualidad se ensayan y aplican diversos procedimientos destinados a reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> al ambiente provenientes del transporte y la industria cementera, algunos de los cuales se presentan en las tablas 1 y 2:

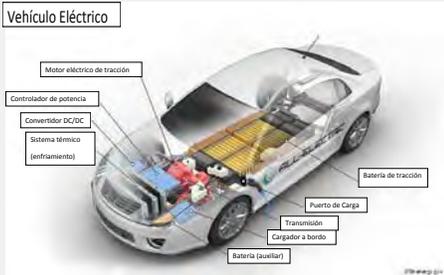
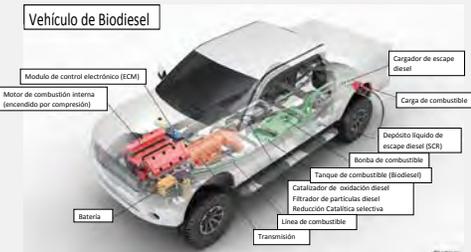
Tabla 1. Principales tecnologías en la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> en la industria del cemento [3,8-15].

<i>Tipo de Tecnología</i>	<i>Rendimiento</i>	<i>Reducción de CO<sub>2</sub> (%)</i>	<i>Desventajas</i>
<i>Eficiencia térmica</i>	La intensidad térmica disminuye de 3.22 MJ/Kg de clinker a 3.10 MJ/Kg de clinker.	1.3	Dificultades en la implementación práctica, ya que los materiales deben resistir temperaturas de >900°C.
<i>Combustibles Alternativos</i>	Al utilizar ésta alternativa se tiene un aumento en el combustible del 6%.	2.1	Depende de las condiciones locales: tecnología de incineración, acceso a residuos y la economía.
<i>Substitución de Clinker</i>	La relación de clinker a cemento disminuye del 72% al 65%.	9.7	Utiliza ceniza volcánica, ceniza o escoria granulada de los hornos, depende de la ubicación geográfica.
<i>Captura y Almacenamiento de Carbón(CCS, siglas en inglés)</i>	La aplicación en la industria cementera es muy limitada.	65-70	Está lejos de ser aplicable debido a razones técnicas y económicas.

# 1.Introducción

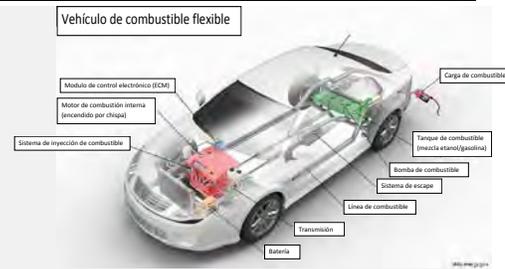
Por otro lado, los vehículos y el combustible, son una parte esencial de nuestra infraestructura y la economía, el traslado de personas y mercancías en todo el país y en el mundo. La financiación de la investigación en tecnologías que ahorrarán dinero, que fomentarán el desarrollo y despliegue de vehículos eléctricos y de combustibles alternativos, ha hecho que la industria automotriz (en Estados Unidos y países de la Unión Europea) proporcione a los consumidores una gama de vehículos alternativos mientras disminuye nuestra dependencia del petróleo y reduce los impactos al medio ambiente (tabla 2).

Tabla 2. Información de combustibles alternativos para vehículos avanzados [16-32].

<i>Vehículos</i>	<i>Beneficios y Consideraciones</i>	<i>Emisiones (Anual/vehículo)</i>	<i>Disponibilidad</i>
<b><i>Vehículos Eléctricos</i></b>	Incrementa la seguridad energética. Mejora la economía del combustible. Reduce emisiones de CO <sub>2</sub> . Disponibilidad de infraestructura. Mejores baterías.	2.183 Kg de CO <sub>2</sub> contra 5.18 Kg de CO <sub>2</sub> con el de gasolina.	Una variedad de vehículos eléctricos están disponibles en el mercado.  
<b><i>Vehículos de Combustible Alternativo i) Biodiesel</i></b>	Aumenta la seguridad energética. Reduce emisiones de CO <sub>2</sub> .	Usando 100% de Biodiesel (B100), 74% de GHG(gases efecto invernadero) menos que el de gasolina.	Biodiesel B20 (20% biodiesel,80% diesel petróleo).  
<b><i>ii) Etanol</i></b>	Incrementa la seguridad energética. Mejora la economía del combustible. Crea trabajo en áreas rurales.	40% menos de GHG(gases efecto invernadero) que el de gasolina.	E85 (85% etanol,15% gasolina)

# 1.Introducción

Reduce emisiones de CO<sub>2</sub>.

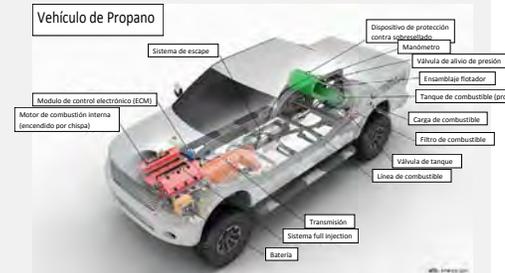


### iii) Propano

Aumenta la seguridad energética. Mejora la economía del combustible. Mejora el medioambiente y la salud pública. Reduce emisiones de CO<sub>2</sub>.

10% menos GHG(gases de efecto invernadero) que el de gasolina. 98% menos si el propano viene de la producción de gas natural.

HD-5 propano (90% propano, 5% propileno, 5% otros gases principalmente butano y butileno). Una variedad de vehículos ya están disponibles en el mercado, así como estaciones de propano.

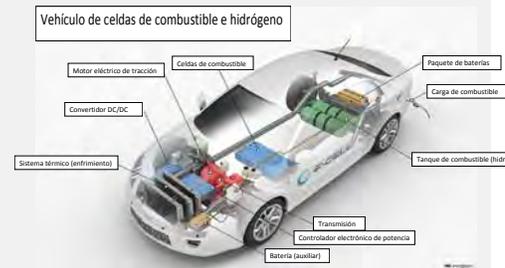


### iv) Vehículo con celdas de combustible e hidrógeno

Genera energía eléctrica. Crecimiento en los sectores de energía estacionaria y transporte. Incrementa la seguridad energética. Mejora el medio ambiente y la salud pública. Reto en el almacenamiento de hidrógeno. Reducir costos.

Desde cero emisiones hasta 67% menos GHG(gases efecto invernadero) que el de gasolina. (Depende de su producción).

Pocos vehículos se empiezan a producir en el mercado.



### 1.2 Captura de CO<sub>2</sub>

Uno de los primeros estudios sobre las reacciones de captura de dióxido de carbono se llevó a cabo por M. Gay Lussac [33]. Él reportó un análisis de energía de la calcinación de CaCO<sub>3</sub> con la captura de CO<sub>2</sub>. En 1931 Glenn H. Nieb tiene la primera patente sobre el método y equipo para la quema de roca carbonatada, donde realiza la captura de CO<sub>2</sub> a alta temperatura utilizando cáscaras de huevo [34]. La captura de CO<sub>2</sub> fue llevada a cabo en Canadá en la recuperación de petróleo mejorado en 1993 [35], pero los avances en la captura de CO<sub>2</sub> y su implementación en la industria ha llegado en el 2000 donde se ha implementado la captura de CO<sub>2</sub> en plantas eléctricas [36]. Los últimos años han mostrado avances en las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> debido a los materiales mejorados [37].

Durante sólo tres años del 2011 a 2014 se publicaron cerca de 2000, trabajos en el área de captura de CO<sub>2</sub> y algunos tipos de sorbentes sólidos de CO<sub>2</sub>, tales como materiales basados en grafito, nitruro de boro, fosfato de zirconio, óxidos metálicos (TiO<sub>2</sub>, NiO, CuO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CaO, etc.) [37]. En el caso de los sorbentes sólidos en la captura de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas (30-299°C) se encuentran: adsorbentes sólidos basados en aminas, adsorbentes basados en carbón, adsorbentes basados en grafito/grafeno, adsorbentes basados en zeolitas, adsorbentes MOF por sus siglas en inglés Metal Organic Frameworks, adsorbentes basados en polímeros y adsorbentes basados en carbonatos metálicos alcalinos. También se encuentran los sorbentes sólidos de CO<sub>2</sub> a temperatura intermedia de 200-400°C [38]: adsorbentes basados en hidróxidos dobles laminares (LDH de sus siglas en inglés Layered Double Hydroxide) y adsorbentes basados en MgO. Además se mencionan adsorbentes a altas temperaturas (>400°C) como son: sorbentes basados en zirconatos alcalinos, sorbentes basados en silicatos alcalinos, sorbentes basados en CaO. Las mejoras que hoy en día se hacen a los compuestos de CaO para la captura de CO<sub>2</sub> son: la mezcla con otros óxidos, modificación de superficie, morfología y estructura, métodos de síntesis, mejora de su distribución, etc. El proceso de sorción de CO<sub>2</sub> para el CaO puede dividirse en dos pasos en el primer paso, el CO<sub>2</sub> es químicamente sorbido sobre la superficie del sorbente mediante una reacción de carbonatación [39]:



ésto ocurre a partir de 450°C [40]. En el segundo paso se tiene la difusión del CO<sub>2</sub> en el CaO. El sorbente puede ser generado por la descomposición del CaCO<sub>3</sub> y obtener CaO y CO<sub>2</sub> nuevamente, es la reacción reversible de la ecuación (1); donde predomina el CO<sub>2</sub>. El sorbente regenerado se vuelve a carbonatar y el calor liberado durante la siguiente adsorción de CO<sub>2</sub> produce una reacción exotérmica. El ciclo de carbonatación/calcinación puede ser usado para la sorción de CO<sub>2</sub>. Desafortunadamente, la conversión del CaO a CaCO<sub>3</sub> disminuye al incrementar los ciclos de carbonatación/calcinación indicando un decaimiento en la actividad del carbonato [39].

En los últimos años, se han hecho mejoras de las propiedades del CaO para hacerlo resistente a la sinterización y mejorar su ciclabilidad, las cuales son: mejorar el método de síntesis, modificar la superficie, mezclarlo con otros óxidos, dopaje, etc. Se han empleado diversos métodos para disminuir el tamaño de partícula y aumentar el área superficial del CaO, como el método de co-precipitación, sol-gel, etc. Por ejemplo con el método de co-precipitación, a partir de diferentes precursores se obtiene CaO con propiedades diferentes [37]. Xu et al. [41] utilizaron el método de sol-gel para obtener el material basado en CaO con tamaño de grano muy pequeño y en consecuencia un área superficial muy grande. Por lo que el método de sol-gel se ha utilizado para producir CaO con mejor actividad. Además, para seguir mejorando la captura en el CaO y su ciclabilidad también se realizó el dopaje a éste material. S. Wang et al. [42] doparon CaO con CeO<sub>2</sub>, donde el CeO<sub>2</sub> está homogéneamente disperso por lo que decrece el tamaño del grano del CaO y por lo tanto previene la sinterización en los ciclos. También, M. Mohammadi et al. [43] doparon CaO con Ti, Al, Cu y Zr. Ellos demostraron que el compuesto dopado con Zr tiene una mayor estabilidad en los ciclos. Además, J.C. Mabry y Kanchan Mondal [44] estudiaron que el CaO soportado en MgO mejora las propiedades del CaO para no sinterizar, manteniendo su capacidad de carbonatación/calcinación durante 50 ciclos. Las mejoras que hoy en día se hacen al compuesto CaO para la captura de CO<sub>2</sub> se mencionan en la figura 1.



Figura 1. Mejoras al compuesto CaO en la captura de CO<sub>2</sub> [37].

El SO<sub>2</sub> se produce de la combustión de combustibles fósiles y puede ser capturado por materiales basados en Ca, también se investiga el efecto del SO<sub>2</sub> en la captura de CO<sub>2</sub> por el CaO. Desafortunadamente, se encontró que el SO<sub>2</sub> impide la captura de CO<sub>2</sub> cíclicamente ya que disminuye la actividad de sorción del CaO porque impide que el CaO se regenere al formar CaSO<sub>4</sub>. Ping Sun et al. [45] reportaron que el SO<sub>2</sub> impide la captura de CO<sub>2</sub> por el CaO ya que bloquea los poros con los productos del sulfato que se producen en cada ciclo. Por lo tanto, a pesar de que el rendimiento del CaO se puede influenciar alterando sus condiciones de carbonatación/calcinación, es mejor que se evite la presencia de SO<sub>2</sub> si el objetivo es la captura de CO<sub>2</sub> de los gases de combustión. Robert T. Symonds et al. [46] sugieren que la mejor manera de evitar el efecto del SO<sub>2</sub> es desulfurar los gases de combustión. También, el CaO modificado con Ce es más tolerante al SO<sub>2</sub> [37].

Existen otros materiales basados en óxidos metálicos alcalinos para la captura del CO<sub>2</sub> como son:

- Li<sub>2</sub>O es uno de los óxidos mas caros y la sorción de CO<sub>2</sub> depende de la difusión a través de la capa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Además, la temperatura y presión para la reacción reversible ,  $Li_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2 + Li_2O$ , aún no está totalmente determinado [47,48].
- Na<sub>2</sub>O es muy usado en la alúmina para promover la quimisorción del CO<sub>2</sub> en una reacción de oscilación térmica [49].
- MgO captura CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas ~500°C y también puede regenerarse a bajas temperaturas. Debido a su baja capacidad de adsorción y baja estabilidad térmica durante la regeneración, su aplicación es muy limitada [50].

- $\text{Al}_2\text{O}_3$  puede ser usado como captor de  $\text{CO}_2$  pero su capacidad de captura es muy pequeña; éste material es usado comúnmente como soporte [51].
- $\text{CaO-MgO}$  donde el  $\text{MgO}$  es utilizado para inhibir la sinterización del  $\text{CaO}$  y mejorar su estabilidad [52].
- $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$  donde el  $\text{La}_2\text{O}_3$  se utiliza para estabilizar al sorbente; también se utiliza para estabilizar a la alúmina donde la alúmina es un soporte [53].
- $\text{CsO}_x\text{-CaO}$  tiene mejores capacidades de captura de  $\text{CO}_2$  ya que al agregar Cs se incrementa la capacidad de adsorción del material. Este resultado revela una fuerte relación entre las características de adsorción y el aumento de la electropositividad o los radios atómicos equivalentes de los metales alcalinos [54].
- $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  nano estructurado tiene una gran capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  y una rápida descomposición [55].

Por lo tanto, la captura de  $\text{CO}_2$  debe tener varias características: gran capacidad de sorción de  $\text{CO}_2$ , cinética rápida de sorción y desorción, temperatura favorable de sorción y desorción, y una excelente estabilidad cíclica.

### ***1.3 Gas de Síntesis***

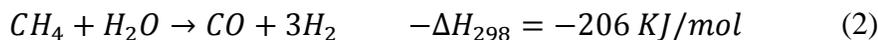
Uno de los primeros estudios sobre las reacciones de reformado se llevó a cabo por Fisher y Tropsch [56], informaron que el níquel y cobalto activaban el reformado de metano con  $\text{CO}_2$  y que el metano en el gas del coque era igualmente convertido con  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . En 1915 Mittash y compañeros de trabajo obtienen la primera patente sobre catalizadores de níquel soportados para el reformado de vapor [57]. El primer reformador tubular con gas natural fue instalado por la Standard Oil en Baton Rouge en 1930, pero el avance en la tecnología del reformador con vapor llegó en 1962 con dos reformadores tubulares de ICI operando a 15 bar [58]. Los últimos años han mostrado avances en las tecnologías de reformado debido a los materiales mejorados para los reformadores, mejores catalizadores y mayor variedad de materia prima [59].

El gas natural se puede convertir en combustibles líquidos, hidrógeno o amoniaco. Esto se realiza por una primera producción de gas de síntesis. El gas de síntesis es una mezcla de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  (cuando es reformado de vapor). La propiedad del gas de síntesis varía con

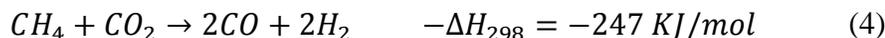
---

los productos finales que se producirán. Lo ideal sería que el gas de síntesis tenga la misma estequiometría que el producto final [60]. El costo de la producción de gas de síntesis es muy grande, ya que a gran escala normalmente sólo se tiene un 60% de conversión basada en el gas natural. Debido al alto costo en la inversión para la producción de gas de síntesis existe interés en optimizar todo el proceso. El gas de síntesis se puede producir por diferentes vías: el reformado con vapor, reformado con CO<sub>2</sub>, reformado autotérmico (ATR por sus siglas en inglés) y por oxidación parcial catalítica (CPO por sus siglas en inglés). La elección de la tecnología depende de la escala de operación y también de la estequiometría del producto deseado [60].

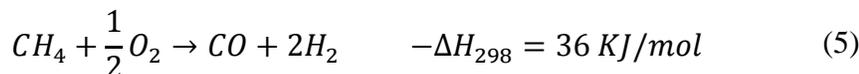
El reformado de vapor de agua es uno de los principales procesos para convertir gas natural y otros hidrocarburos en gas de síntesis. El reformado de vapor de agua convierte dos moléculas estables en el gas de síntesis, ecuaciones (2) y (3):



El vapor de agua puede ser sustituido por CO<sub>2</sub> y obtener una relación más favorable de H<sub>2</sub>/CO para muchas síntesis:



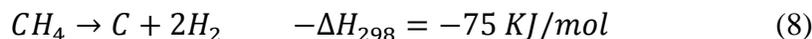
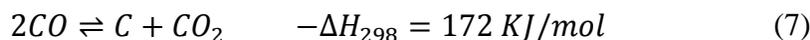
El metano también se puede convertir en gas de síntesis por medio del oxígeno a través de la oxidación:



El CO también se convierte a CO<sub>2</sub> por oxidación:



El CO también se convierte a CO<sub>2</sub> por la reacción de Boudouard y existe el riesgo de formar carbón o coque, también por la descomposición del metano:



Típicamente se utiliza un catalizador de níquel para las ecuaciones (2),(4) y (6), mientras que la reacción (5) puede ser no catalítica o utilizar un catalizador de níquel, platino o rodio soportado [61,62].

La formación de carbón en los catalizadores durante el reformado de metano con vapor de agua tiene lugar de tres formas: carbón en fibra, carbón encapsulado y carbón pirolítico. Este proceso provoca la desactivación del catalizador e incrementa la presión en los tubos del reformador.

El reformado de metano con vapor de agua tiene muchas configuraciones diferentes dependiendo del uso final del gas y el fabricante en la planta. Sin embargo, el reformado se realiza generalmente en cuatro etapas:

- 1) el gas natural se purifica de  $H_2S$  y compuestos de azufre orgánicos como el mercaptano y disulfuro de carbón. Estos se hidrogenan a  $H_2S$  y luego se adsorben, reduciendo el contenido de azufre a menos de 0.1 ppm.
- 2) el pre reformado se utiliza en las plantas de gasificación para proteger contra la formación de carbón cuando la composición de la materia prima varía (>30% aromático). La pre reformación limita la cantidad de vapor para reformar.
- 3) el reformado primario, utiliza la adición de vapor y calor (alotérmico) para soportar las reacciones altamente endotérmicas a  $825^{\circ}C$  sobre un catalizador de níquel.
- 4) el reformado secundario, utiliza oxígeno o aire para producir calor (autotérmico) a través de reacciones de combustión exotérmica que aumentan la temperatura ( $1300^{\circ}C$ ) y forzan las reacciones de reformado a un bajo equilibrio de metano (0.2-1%) que reduce la carga en el reformado primario [63].

Las condiciones del reformado varían por la configuración del reformado, la actividad del catalizador, la forma del catalizador y el metano que se necesita, pero las temperaturas generalmente son de  $825^{\circ}C$  y un intervalo de presión desde presión atmosférica a 44 bars. Presiones más altas (>44 bars) se utilizan en las plantas de síntesis de amoníaco para reducir costos en la compresión [63].

También Kato Y. et al. [4,5] proponen otra configuración en el reformado de metano con vapor de agua, al que llaman reformado regenerativo para aplicarlo en vehículos con celdas de combustible con una emisión cero de  $CO_2$ ; el reformado regenerativo consiste en:

- 1) los reactivos son reformados por la ecuación (2), utilizando una mezcla de  $CaO$  y un catalizador (níquel).
- 2) el  $CO_2$  generado es removido del gas producto mediante la carbonatación del  $CaO$  mediante la ecuación (1).

3) el CO producido es removido por la ecuación (3)

4) se genera H<sub>2</sub> puro.

En el proceso regenerativo, el CaO se regenera del CaCO<sub>3</sub> en el reactor usando altas temperaturas  $\geq 600^{\circ}\text{C}$ .

Vasant R. Choudhary y Amarjeet M. Rajput [64] estudiaron al NiO como catalizador y el CaO como soporte en el reformado de metano con CO<sub>2</sub>, reformado de metano con vapor de agua y ambos al mismo tiempo, demostrando buena actividad en los reformados y que la deposición del carbón disminuye considerablemente para el caso de ambos reformados. Además, obtienen níquel metálico por la reducción del NiO; y en el gas producto sólo obtienen gas de síntesis (H<sub>2</sub> y CO) en cantidades deseadas (1.5, 2 y 2.5 H<sub>2</sub>/CO) mediante la manipulación de la cantidad de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O suministrado sin obtener CO<sub>2</sub> ni H<sub>2</sub>O.

Unos años antes V.R. Choudhary et al. [65] estudiaron la oxidación de metano utilizando NiO como catalizador (reducido y no reducido) dispersado en CaO a bajas temperaturas  $\leq 700^{\circ}\text{C}$ . Ellos obtuvieron una gran producción de gas de síntesis a bajas temperaturas.

Recientemente, en 2015, Zhi Hua Lee et al. [66] estudiaron el papel del NiO en el compuesto CaO-NiO para la captura de CO<sub>2</sub>. Ellos observaron que la adición del NiO sobre el CaO permite la sorción de CO<sub>2</sub> del óxido de calcio a bajas temperaturas (465°C), donde la característica del níquel como metal de transición con varios estados de valencia, hace al óxido de níquel adecuado para el proceso de carbonatación del CaO. De cualquier forma la adición de NiO no mejora la regenerabilidad del compuesto CaO-NiO.

### ***1.4 Metas del Trabajo***

De los apartados anteriores, se pueden inferir las propiedades deseables y los requisitos indispensables para que un material sea considerado en la captura de CO<sub>2</sub> y reformado de metano, así como la oxidación de CO, que son las tecnologías que se utilizan o tratan de utilizar en la industria del cemento y el transporte:

- Presentar alta actividad en la captura de CO<sub>2</sub>, en la oxidación de CO y reformado de metano en seco.
- Presentar captura de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas.
- Demostrar alta estabilidad térmica.

- Mantener su actividad catalítica durante un periodo prolongado de operación continua.
- Evitar que su actividad contribuya a generar compuestos adicionales indeseables.
- Ser de bajo costo, es decir, que pueda ser elaborado a partir de sustancias baratas.

La producción de gas de síntesis y la captura de CO<sub>2</sub> han sido ampliamente estudiados por varios grupos de investigación. A los materiales se les impone condiciones severas de presión y temperatura, esto implica varios desafíos en relación a la pérdida de su actividad. En éste estudio los experimentos se realizaron a pequeña escala. Las metas de éste trabajo han sido obtener una comprensión de la captura de CO<sub>2</sub>, la oxidación de CO y el reformado de metano con CO<sub>2</sub>, además ésta investigación pretende ser un aporte a la problemática descrita en los puntos anteriores y para ello nos hemos planteado las siguientes hipótesis y objetivos de trabajo.

### *Hipótesis de Trabajo*

- El compósito\* CaO-NiO es una alternativa adecuada para la captura de CO<sub>2</sub>, reformado de metano con CO<sub>2</sub> y oxidación de CO para su posible uso en diferentes aplicaciones.
- El método de preparación del material basado en la mezcla NiO/CaO, juega un papel fundamental en la actividad de los mismos durante los experimentos.

\*Compósito: Un compósito es un material de una combinación de dos o más fases químicamente distintas e insolubles con una interfaz reconocible, de manera que sus propiedades y su desempeño estructural son superiores a las de sus componentes cuando actúan de modo independiente [67]. A partir de aquí en ésta tesis se escribirá como compósito.

### *Objetivos*

#### *Objetivo General*

Diseñar un compuesto basado en la mezcla NiO/CaO para la captura de CO<sub>2</sub>, oxidación de CO y reformado de metano con CO<sub>2</sub>.

#### *Objetivos Particulares*

- Preparar un compuesto a partir de la mezcla NiO/CaO por distintos métodos.
- Caracterizar estructural y microestructuralmente los compuestos CaO-NiO por diversas técnicas.
- Evaluar la captura de CO<sub>2</sub> de los compuestos CaO-NiO promovida con diferentes métodos de preparación.
- Evaluar los compuestos catalíticamente en diferentes procesos como son la oxidación de CO y el reformado de metano con CO<sub>2</sub>.
- Definir cuál de los compuestos entrega los mejores resultados en cuanto a la captura de CO<sub>2</sub>, oxidación de CO y reformado de metano con CO<sub>2</sub>.

### ***1.5 Bibliografía***

- [1] Sheinbaum C, Masera O. *Clim. Chan.* 2000,47,259-282.
- [2] Marland G, Andrés RJ, Boden TA. Global regional and national CO<sub>2</sub> emissions. 1994,505-584. In TA Boden, DP Kaiser, RJ Sepanski, FW Stoss, *Trends'93: Acompendium of data on global change.* ORNL/CDIAC-15 Carbon dioxide introduction analysis center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.
- [3] Fry M. *Geoforum.* 2013,49,127-138.
- [4] Kato Y, Ando K, Yoshizawa Y. *J. Chem. Eng. Jap.* 2003,36,860-866.
- [5] Kato Y, Otsuka K, Liu CY. *Chem. Eng. Rese. Design.* 2005,83,900-904.
- [6] Rumbach P, Xu R, Go DB. *ESC Meeting Abstracts.* Honolulu, Hawaii. Octubre 2-7, 2016.
- [7] Worrell E, Price L, Martin N, Hendriks Ch, Ozawa L. *Annu. Rev. Energy Environ.* 2001,26,303-329.
- [8] Lei Y, Zhang Q, Nielsen Ch, He K. *Atmos. Environ.* 2011,45,147-154.
- [9] Gartner E. *Ceme. Concre. Rese.* 2004,34,1489-1498.
- [10] Mokrzycki E, Uliasz-Bochericzkyk A. *Appli. Ener.* 2003,74,95-100.
- [11] Habert G, Billard C, Rossi P, Chen C, Roussel N. *Ceme. Concre. Rese.* 2010,40,820-826.
- [12] Taylor M, Tam C, Gielen D. *Korea.* 2006,50,61-67.
- [13] Schneider M, Romer M, Tschudin M, Bolio H. *Ceme. Concre. Rese.* 2011,41,642-650.
- [14] Ali MB, Saidur R, Hossain MS, Rene. *Sustain. Ener. Revi.* 2011,15,2252-2261.
- [15] Barker DJ, Turner SA, Napier-Moore PA, Clark M, Davison JE. *Ener. Proce.* 2009,1,87-94.
- [16] Burke AF. *Procee. IEEE.* 2007,95,806-820.
- [17] US gov. *Biomass Research & Development.* 2012,1-43.
- [18] Shaine K. *Natio. Rene. Ener. Labo.* 2001,1-16.
- [19] Farrell AE, Plevin RJ, Turner BT, Jones AD, O'Hare M, Kammen DM. *Science.* 2006,311,506-508.
- [20] Wang M. *US Deparment Energy.* p.3.
- [21] Shapouri H, Gallagher PW, Nefstead W, Schwartz R, Noe S, Conway R. *USDA-US Dep. Agri.* 2010,846,3-6.

- [22] Thomas J. West B, Huff S. Oak Ridge National Laboratory. 2015, p. 20.
- [23] Thomas JF, Huff SP, West BH. Oak Ridge National Laboratory. 2012, p. 12.
- [24] Demirdöven N, Deutch J. Science. 2004,305,974-976.
- [25] Markel T, Brooker A, Hendricks T, Jhonson V, Kelly K, Kramer B, O'Keefe M, Sprik S, Wipke K. J. Powe. Sour. 2002,110,255-266.
- [26] Clean cities 2016 vehicle buyer's guide. US Department of Energy. p. 40.
- [27] Clean cities guide to alternative fuel and advanced médium and heavy duty vehicles. US Department of Energy. 2016, p. 40.
- [28] Cell F. Fuel Cell Technologies Program. 2011.
- [29] Karim GA. Inter. Jour. Hydro. Ener. 2003,28,569-577.
- [30] Schlapbach L, Züttel A. Nature. 2001,414,353-358.
- [31] Tokumura D, Horii Y. Watanabe J. Fuel cell electric vehicle. 2008 US Patent 7,404,462 B2.
- [32] Panik F. J. Powe. Sour. 1998,71,36-38.
- [33] Lussac MG. J. of The Franklin Institute. 1837,24,62-64.
- [34] Niels GH. Method of and apparatus for burning carbonate rock. 1931 US Patent 1,798,802.
- [35] Bailey RT, McDonald MM. Ener. Conver. Mage. 1993,34,1145-1150.
- [36] Herzog H, Drake E, Adams E. EM. 1997,22-24.
- [37] Wang J, Huang L, Yang R, Zhang A, Wu J, Gao Y, Wang Q, O'Hare D, Zhong Z. Ener. & Environ. Sci. 2014,7,3478-3518.
- [38] Yong Z, Rodrigues AE. Ener. Conver. Manage. 2002,43,1865-1876.
- [39] Wang J, Manovic V, Wu Y, Anthony EJ. Appli. Ener. 2010,87,1453-1458.
- [40] Bok-Cho Y, Seo G, Rae-Chang D. Fuel Proce. Techno. 2009,90,1252-1258.
- [41] Xu P, Xie M, Cheng Z, Zhou Z. Ind. Eng. Chem. Res. 2013,52,12161-12169.
- [42] Wang S, Fan S, Fan L, Zhao Y, Ma X. Environ. Sci. Technol. 2015,49,5021-5027.
- [43] Mohammadi M, Lahijani P, Mohamed AR. Chem. Eng. Jour. 2014,243,455-464.
- [44] Mabry JC, Mondal K. Environ. Techno. 2011,32,55-67.
- [45] Sun P, Grace JR, Lim CJ, Anthony EJ, Ener. & Fuels. 2007,21,163-170.
- [46] Symonds RT, Lu DY, Manovic V, Anthony EJ. Ind. Eng. Chem. Res. 2012,51,7177-7184.
-

- [47] Mosqueda HA, Vazquez C, Bosh P, Pfeiffer H. *Cehm. Mater.* 2006,18,2307-2310.
- [48] Duan Y, Sorescu DC. *Phys. Rev. B.* 2009,79,014301(1-18).
- [49] Lee KB, Beaver MG, Caram HS, Sircar S. *AIChE Jour.* 2007,53,2824-2831.
- [50] Feng B, An H, Tan E. *Ener. & Fuels.* 2007,21,426-434.
- [51] Yong Z, Mata V, Rodrigues AE. *J. Chem. Eng. Data.* 2000,45,1093-1095.
- [52] Li L, King DL, Nie Z, Sharili X, Howard C. *Ener. Fuels.* 2010,24,3698-3703.
- [53] Albrecht KO, Wagenbach KS, Satrio JA, Shanks BH, Wheelock TD. *Ind. Eng. Res.* 2008,47,7841-7848.
- [54] Reddy EP, Smirniotis PG. *J. Phys. Chem. B.* 2004,108,7794-7800.
- [55] Wu SF, Li QH, Kim JN, Yi KB. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008,47,180-184.
- [56] Fisher F, Tropsch H. *Brennst-Chem.* 1928,9,39.
- [57] Mittasch A, Schneider Ch. *Process of producing hydrogen.* 1915 US Patent 1,128,804.
- [58] Rostrup-Nielsen JR. *Catal. Today.* 2002,71,243-247.
- [59] Aasberg-Petersen K, Bak-Hansen JH, Christensen TS, Dybkjaer I, Seier Ch, Stub-Nielsen C, Winter-Madsen SEL, Rostrup-Nielsen JR. *Appli. Catal. A General.* 2001,221,379-387.
- [60] Rostrup-Nielsen JR. *Catal. Today.* 2000,63,159-164.
- [61] Hou Z, Chen P, Fang H, Cheng X, Yashima T. *Inter. Jour. Hydro. Ener.* 2006,31,555-561.
- [62] Sakuma K, Miyajima K, Mafuné F. *J. Phys. Chem. A.* 2013,117,3260-3265.
- [63] Lee S. *Methane and its Derivatives.* Editorial Marcel Dekker, INC. 1997. pp.402
- [64] Choudhary VR, Rajput AM. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996,35,3934-3939.
- [65] Choudhary VR, Rajput AM, Prabhakar B. *Catal. Letters.* 1992,15,363-370.
- [66] Lee ZH, Ichikawa S, Lee KT, Mohamed AR. *J. Ener. Chem.* 2015,24,225-231.
- [67] Kalpakjian S. y Schmid S.R. *Manufactura, Ingeniería y Tecnología.* 5ta Edición. Pearson-Prentice Hall. 2008. pp. 1328

---

## Literatura

### 2.1 Utilización de CaO como sorbente de CO<sub>2</sub>

El óxido de calcio tiene una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), también se le dice que es un óxido con la estructura salina; con los átomos de Ca que ocupan los sitios atómicos reticulares y los átomos de O que ocupan los espacios intersticiales entre los sitios atómicos como se muestra en la figura 1.

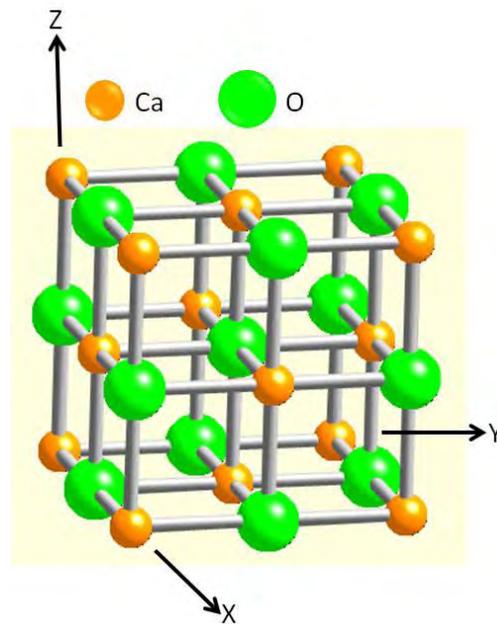
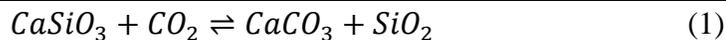


Figura 1. Modelo esquemático del CaO cristalino en la fase cúbica centrada en las caras.

El CaO tiene un parámetro de celda igual a 4.810 Å y es un semiconductor tipo n, además su gran energía de adsorción se atribuye a que su parámetro de red es grande. Al igual que la mayoría de los óxidos metálicos su principal defecto tiene que ver con los sitios del oxígeno [1,2]. La brecha de energía (gap) del óxido de calcio es de 7.03 eV y el ancho de la brecha de energía se asocia con una gran estabilidad y poca reactividad [3].

La carbonatación mineral es un proceso que ocurre naturalmente, porque el dióxido de carbono reacciona con minerales que se encuentran en las rocas como la wollastonita (CaSiO<sub>3</sub>) que forma carbonatos como la calcita (CaCO<sub>3</sub>). La carbonatación de éste mineral se lleva a cabo a través de la siguiente reacción:



El CaO se produce generalmente por la calcinación del carbonato de origen natural. Ahora el CaO se pone en contacto con una fuente de CO<sub>2</sub> a una alta temperatura para convertir rápidamente el óxido a carbonato. Entonces, el material se transporta a un horno donde se calcina con el fin de descomponer el carbonato, lo que permite regenerar el sólido a CaO, mientras en la liberación de dióxido de carbono éste se almacena o se utiliza. Si la regeneración del carbonato no sucede y el objetivo del proceso es el almacenamiento o reutilización de CO<sub>2</sub>, debe utilizarse otro material. Este es el caso del proceso de captura de CO<sub>2</sub> basado en los ciclos de carbonatación y calcinación [4]. El óxido de calcio (CaO) es un sorbente de CO<sub>2</sub> de alta temperatura (>400°C) con una alta capacidad de sorción y es de bajo costo, por lo que ha sido ampliamente usado [5]. El proceso de captura utilizando CaO ha sido investigado por mas de una década, éste proceso se basa en dos pasos: primero, el dióxido de carbono es capturado y se lleva a cabo la siguiente reacción:



después, el carbonato se calcina a alta temperatura dando lugar a la regeneración del óxido de calcio y a la producción de dióxido de carbono:



Shimizu et al. [6] propuso por primera vez éste par de reacciones (2) y (3) para la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CCS por sus siglas en inglés); el dióxido de carbono se capturó alrededor de 600°C y el carbonato se calcinó a 950°C lo que conduce a volver a obtener CaO y un flujo de CO<sub>2</sub> de aproximadamente 95% de pureza.

También se ha demostrado la capacidad del CaO de favorecer la migración de oxígeno a través de su superficie, corroborándose un mecanismo spillover en presencia de éste óxido [7]. C. Guler et al. [8] hicieron un amplio estudio termogravimétrico del carbonato de calcio y evaluaron su comportamiento en la descomposición con experimentos dinámicos e isoterma. Este estudio presenta que la descomposición del carbonato de calcio se ve afectada por las diferentes arcillas que se le agregan, esto mediante el cálculo de la energía de activación utilizando cuatro modelos cinéticos. Sin embargo, se debe hacer una comparación con otros modelos cinéticos. También, S. Kumar y S. K. Saxena [9] realizaron un amplio estudio teórico exploratorio con gran número de óxidos metálicos y evaluaron su comportamiento en la captura de CO<sub>2</sub> (Figura 2).

---

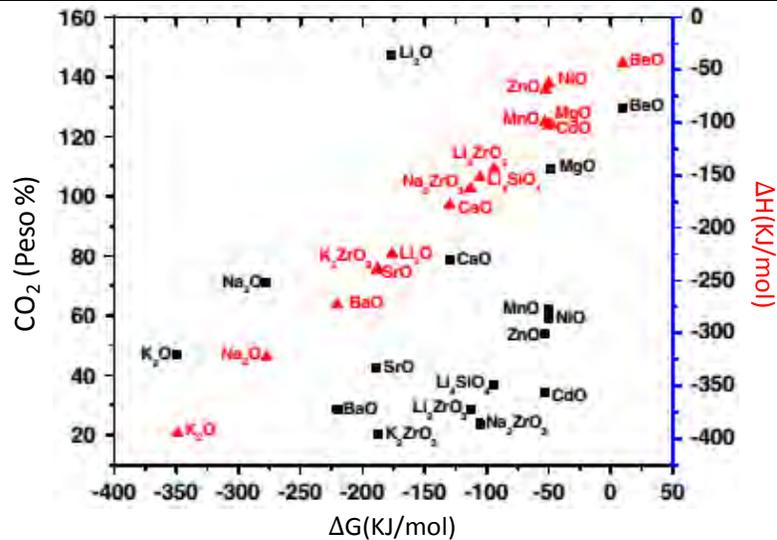


Figura 2. Propiedades termodinámicas y porcentaje en peso del CO<sub>2</sub> para óxidos metálicos  $MO(s)+CO_2(g)\rightleftharpoons MCO_3(s)$  a temperatura ambiente [9].

En la figura 2 se ilustran las propiedades termodinámicas y el CO<sub>2</sub>% en peso de diferentes óxidos metálicos, sin embargo, éstos no son los únicos factores para seleccionar algún óxido como captor de CO<sub>2</sub>. Basados en ésta figura, puede deducirse que el BeO tiene una termodinámica favorable, pero el polvo es dañino a la salud. Se debe notar que para una alta reacción exotérmica se requerirá una alta temperatura para regenerar el óxido. Además, si el óxido tiene un bajo porcentaje en peso (~40-50%) de captura de CO<sub>2</sub> se necesitará una gran cantidad de material ante un enorme flujo de gas de combustión a nivel industrial. En éste estudio el CaO resultó ser uno de los óxidos más prometedores en la captura de CO<sub>2</sub> en comparación con éstos óxidos metálicos Mn, Zn, Li, Sr, Ba, etc. Los autores encontraron que las mejores propiedades termodinámicas, como el potencial químico y el calor de reacción, en la reacción de sorción/desorción de CO<sub>2</sub> en el equilibrio las tiene el CaO.

Sin embargo, la principal limitación para la sorción de CO<sub>2</sub> en el CaO es la cinética de la reacción de carbonatación, ya que a pesar de ser altamente exotérmica se vuelve lenta después de la primera capa de formación de carbonato, ya que la reacción está limitada por diferentes procesos difusivos.

Más recientemente, un nuevo proceso de gasificación del carbón utilizando CaO para capturar CO<sub>2</sub>, producción de hidrógeno por reacción de gasificación integrada (HyPr-RING por sus siglas en inglés, Hydrogen Production by Reaction Integrated Novel Gasification),

ha sido propuesto por Kuramoto et al. [10]. También se ha investigado la captura de  $\text{CO}_2$  en la producción de hidrógeno mediante el reformado de metano con vapor de agua en presencia de óxido de calcio, donde B. Balasubramanian et al. [11] demostraron la producción de hidrógeno (95%) mediante la combinación de las reacciones de reformado de metano con vapor de agua y la captura de  $\text{CO}_2$  con  $\text{CaO}$  (figura 3).

En la figura 3 comparan los moles de  $\text{H}_2$  en el gas producto en equilibrio en función de la temperatura. En el reformado sin captor de  $\text{CO}_2$  el contenido de hidrógeno es proporcional al aumento de temperatura, alcanzando un máximo de 76% a  $850^\circ\text{C}$ . Este aumento se rige por la reacción endotérmica. Con el captor de  $\text{CO}_2$ , se tiene la formación de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Ca(OH)}_2$ , y el contenido de hidrógeno alcanza su máximo de ~96% a  $650^\circ\text{C}$  o mayor de 95% a todas las temperaturas menores que  $750^\circ\text{C}$ . Sin  $\text{CaO}$ , se necesitaría una temperatura de  $825^\circ\text{C}$  para obtener  $\text{H}_2$  además de la separación de  $\text{CO}_2$  y con el  $\text{CaO}$  se obtiene hidrógeno a  $650^\circ\text{C}$ .

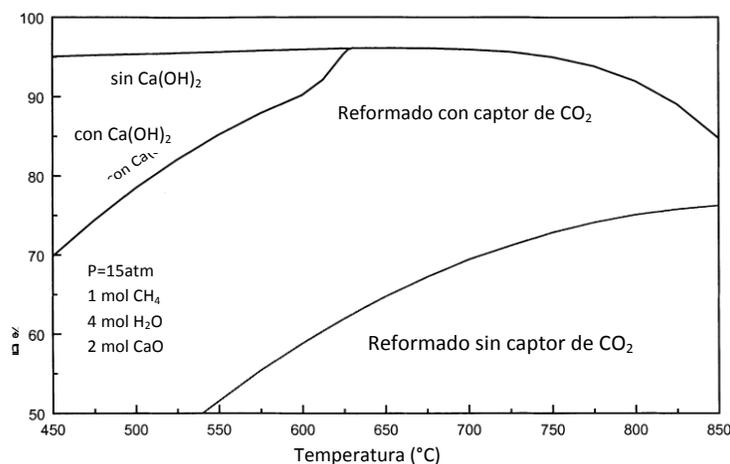


Figura 3. Contenido de  $\text{H}_2$  en función de la temperatura con y sin captor de  $\text{CO}_2$  (en equilibrio) [11].

Adicionalmente, Chun Han et al. [12] estudiaron la producción de hidrógeno mediante el reformado de metano con vapor de agua utilizando  $\text{CaO}$  para capturar el  $\text{CO}_2$  y obtener hidrógeno puro, obteniendo excelentes resultados en la captura de  $\text{CO}_2$  donde el  $\text{CaO}$  les permite combinar las reacciones.

Mahishi et al. [13] estudió el efecto de agregar óxido de calcio en el reformado de etanol con vapor de agua. Este estudio mostró que tener un sorbente mejora considerablemente la

reacción del reformado teniéndola en equilibrio, donde reduce el contenido de  $\text{CO}_2$  como gas producto en un 50.2%. El reformado con un sorbente de  $\text{CO}_2$  es una tecnología prometedora para mejorar el rendimiento y reducir el costo de producción de hidrógeno. Basados en éstos prometedores resultados, Mahishi et al. realizaron estudios experimentales sobre el reformado a partir de biomasa sólida con  $\text{CaO}$  como sorbente de  $\text{CO}_2$  [14]. Además existe el  $\text{CaO}$  como captor de  $\text{CO}_2$  en el reformado de metano con vapor de agua para la producción de hidrógeno puro. Donde Kato et al. utiliza el óxido de calcio como captor de  $\text{CO}_2$  en el reformado de metano con vapor de agua para obtener un sistema seguro y eficiente que suministre hidrógeno para utilizarse en las celdas de combustible [15]. En éste sentido, se ha demostrado que el  $\text{CaO}$  como sorbente de  $\text{CO}_2$  en el reformado de metano o biomasa con vapor de agua es un excelente captor, además de no obstruir la reacción de reformado y producir hidrógeno [16].

Aunque la producción de hidrógeno no se ve afectada teniendo  $\text{CaO}$  como sorbente de  $\text{CO}_2$  en el reformado con vapor de agua, ésta aplicación requiere que el sorbente sea sometido a muchos ciclos de carbonatación-calcinación, por lo que la durabilidad en la reactividad debido a múltiples ciclos de captura-liberación de  $\text{CO}_2$  es una cuestión clave que debe abordarse. Desafortunadamente, la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  del  $\text{CaO}$  decrece al incrementar el número de ciclos de carbonatación-calcinación [16,4]. Esto sugiere que la disminución de captura de  $\text{CO}_2$  se debe a fenómenos de sinterización que se producen durante la etapa de calcinación. La sinterización aquí se refiere a cambios en el crecimiento del grano durante el calentamiento en el cual se somete el  $\text{CaO}$  [17]. Se han propuesto diferentes opciones para aumentar la vida útil de los sorbentes basados en óxido de calcio. En los últimos años, se han dedicado grandes esfuerzos para mejorar las propiedades y evitar la sinterización del  $\text{CaO}$ . Xu et al. [18] sintetizaron el compuesto de  $\text{CaO}$  y  $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$  por el método sol-gel. Ellos obtuvieron tamaños de grano muy pequeños, una gran área superficial por lo que el compuesto mostró una excelente reactividad y estabilidad en ciclos de carbonatación-calcinación; además de una captura de  $\text{CO}_2$  de hasta un 90% de su peso. En éste sentido, Mohammadi et al. [19] doparon el  $\text{CaO}$  con Ti, Al, Cu y Zr; el  $\text{CaO}$  dopado con Zr mostró excelente durabilidad en los ciclos de carbonatación/calcinación. Además, Bok Yi et al. [20] observaron que agregando aditivos

que promuevan las vacancias de oxígeno en el CaO muestra una gran mejora en la estabilidad de los ciclos de sorción-desorción de CO<sub>2</sub>.

Se conoce que los ciclos de carbonatación-calcinación a presión atmosférica son favorables entre 650-700°C, por lo que al aumentar la temperatura >950°C y dejarlos demasiado tiempo en la calcinación favorece la sinterización [21,22].

Se espera que éstos nuevos sistemas para la producción de hidrógeno y captura de CO<sub>2</sub> estén disponibles a gran escala en un futuro cercano [16].

### 2.2 Utilización del níquel

El óxido de níquel tiene una estructura cúbica centrada en las caras y también se le dice que tiene la estructura salina; los átomos de Ni ocupan los sitios atómicos reticulares y los átomos de O ocupan los espacios intersticiales entre los sitios atómicos (figura 4).

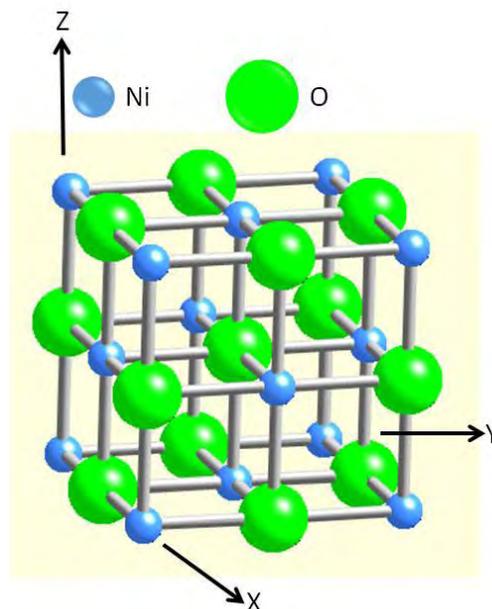


Figura 4. Modelo esquemático del NiO en la fase cúbica centrada en las caras.

El NiO tiene un parámetro de celda de 4.177Å. El níquel tiene electrones de valencia en orbitales d y es un semiconductor tipo p. Uno de los defectos mas importantes, como en la mayoría de los óxidos metálicos son las vacancias de oxígeno en la red, donde un átomo de oxígeno deja un sitio vacío en la red, dando lugar a la reducción del NiO. La reducción de

éste material es importante porque le otorga sus propiedades catalíticas y de disociación, aunque un exceso de vacancias lo puede desactivar.

La brecha de energía del óxido de níquel es de 2.92 eV lo que también se asocia a sus propiedades de disociación [23,24,1]. El NiO se puede usar en ventanas inteligentes [25], supercapacitores electroquímicos [26,27], como un superconductor tipo p en capa [28] y películas antiferro-magnéticas [29]. También ha sido ampliamente usado como fotocátodo sensibilizado con colorante [30].

En reacciones de reformado normalmente se utilizan compuestos basados en níquel. El cobalto y otros metales de transición que también funcionan pero son mucho mas caros [31,32]. El material debe funcionar en condiciones severas, incluidas las temperaturas desde 450-950°C y presiones de hasta 30bar. El material debe tener buena actividad, resistencia a la formación de carbón y resistencia mecánica [33]. Un catalizador comercial tiene normalmente actividad suficiente para lograr una conversión dentro de los límites dados por el diseño mecánico. El tamaño de las partículas de Ni es un factor importante en la actividad del material. Las partículas más pequeñas proporcionan una superficie mayor para la reacción y por lo tanto mejora la actividad del material [34]. Se sabe que los cristales más pequeños de NiO pueden tener mas defectos en la superficie que los cristales más grandes y por lo tanto una mayor actividad [32]. En éste sentido, Goula et al. reportaron que el tamaño de las partículas de NiO influye en la formación de carbono y que las partículas mas pequeñas tienen una superficie mas grande [35]. La formación de carbono en el material para el reformado de metano se lleva a cabo de tres formas similares: carbón en forma de fibras, carbón encapsulado y carbón pirolítico, como se resume en la tabla 1[36].

Cuando se trata de la formación de carbón, se ha observado que las partículas más pequeñas son mas resistentes. La formación de carbón es una reacción sensible a la estructura y no es capaz de proceder cuando los cristales están por debajo de un tamaño límite [32]. Chen et al. [37] encontraron que el tamaño de las partículas de Ni influye significativamente en la formación de carbón en el reformado de metano. Ellos indicaron una disminución considerable en la formación de carbón en las partículas de menor tamaño de Ni, y el tamaño óptimo para la formación de carbón de las partículas de Ni es de 34 nm.

Tabla 1. Formación de Carbón [36].

	<i>Carbón en forma de fibra</i>	<i>Carbón encapsulado</i>	<i>Carbón pirolítico</i>
<b>Formación</b>	Difusión del carbón a través de los cristales de níquel. Nucleación y crecimiento de las fibras en la parte superior de los cristales de níquel.	Lenta polimerización de los radicales $C_nH_m$ sobre la superficie del Ni encapsulándose dentro del bulk.	Rompimiento térmico. Depositación de precursores de carbono en el catalizador.
<b>Efectos</b>	No desactiva la superficie del Ni. Fragmenta al catalizador e incrementa la presión.	Desactivación progresiva.	Encapsula el catalizador. Desactiva e incrementa la presión.
<b>Temperatura</b>	>450	<500	>600
<b>°C</b>	Alta temperatura. Baja relación $H_2O/C_nH_m$ No mejora la adsorción de $H_2O$ . Baja actividad y alimentación aromática.	Baja temperatura. Baja relación $H_2O/C_nH_m$ Baja relación $H_2/C_nH_m$ Alimentación aromática.	Alta temperatura. Gran cantidad de vacío. Baja relación $H_2/C_nH_m$ Presión alta. Acidifica el catalizador.

Determinados materiales pueden ayudar a evitar la formación de carbón, como el CaO, el cual usado como soporte podría favorecer la gasificación del carbón y por lo tanto disminuir la formación de carbón en el material. Horiuchi et al. [38] reportaron que al agregar óxidos de Na, K, Mg y Ca, la formación de carbón disminuye durante el reformado de metano con  $CO_2$  y en ausencia del  $CO_2$ . También se ha encontrado que al agregar óxidos metálicos como el CaO, el catalizador mejora su actividad considerablemente en la producción de gas de síntesis ya que evita el crecimiento de las partículas de Ni. Choudhary et al. [39] encontraron que el NiO soportado con MgO, CaO u óxidos de tierras raras mostraban una mayor actividad catalítica en la producción de gas de síntesis que el NiO sin agregarle óxidos.

Los compósitos están formados por la combinación de dos o mas fases químicamente distintas, en este caso óxidos metálicos, donde la suma de sus propiedades son superiores a las de sus componentes cuando actúan de modo independiente. Los compósitos se adaptan entre sí para utilizar sus propiedades mediante la elección de los mismos, de sus proporciones, de su distribución, de su morfología, de su textura así como de su estructura.

Los compósitos se pueden diseñar para satisfacer necesidades tecnológicas aeroespaciales, automovilísticas, de construcción, de energía, biomédicas y otras industrias [40,41]. Xu et al. [42] reportaron un área superficial grande, volumen grande de poro y tamaños uniformes de poro para el compósito tri-compuesto de NiO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La mejora en su actividad catalítica se debe a que los poros confinan al Ni estabilizándolo durante el proceso de reacción, además el Ca evita la formación de carbón por la quimisorción del CO<sub>2</sub> promoviendo la actividad catalítica. Por lo antes mencionado se utilizan los compósitos de óxidos metálicos con NiO para el reformado de metano con CO<sub>2</sub> [43].

En 1975 se patentaron materiales para reformado de metano donde se reconocía que los materiales basados en Ni satisfacían los requisitos para producir gas de síntesis [44,45].

### ***2.3 Utilización del compósito CaO-NiO***

Los materiales metálicos que son usados para el reformado de metano son los metales del grupo VIII de la tabla periódica, usualmente níquel. Aunque los otros metales del grupo VIII son activos, tienen inconvenientes; por ejemplo, el hierro se oxida rápidamente, el cobalto no puede resistir las presiones parciales del vapor de agua en el reformado de metano con vapor de agua y los metales preciosos (rodio, rutenio, platino y paladio) son demasiado caros para el uso comercial. Generalmente, éstos materiales se utilizan en partículas y óxidos en el reformado de metano. Los soportes para la mayoría de los catalizadores que se utilizan en la industria son óxidos cerámicos. Los óxidos cerámicos que se usan comúnmente como soportes son los basados en  $\alpha$ -alúmina, magnesio y calcio. Los soportes basados en  $\alpha$ -alúmina son los más utilizados con un área superficial desde 2-5 m<sup>2</sup>/g hasta 15-20 m<sup>2</sup>/g. El inconveniente es que el  $\alpha$ -alúmina con área superficial grande tiende a sinterizarse rápidamente, aunque se puede estabilizar con zirconia; además como es un soporte ácido aumenta la formación de carbón, lo que quiere decir que el soporte sólo se podría utilizar con gas natural limpio o estabilizar el soporte con algún elemento alcalino. Los soportes basados en magnesio tienen un área superficial de 12-20 m<sup>2</sup>/g y son estables si han sido calcinados a altas temperaturas. Sin embargo, se debe tener cuidado de que la temperatura en el reformado de metano sea mayor a 300°C ya que se hidrata a hidróxido de magnesio, destruyendo su estructura cristalina. Los soportes basados en calcio

---

son los mas utilizados fuera de Norteamérica, tienen una buena estabilidad y son alcalinos por naturaleza [36].

Es bien sabido que los materiales de mezclas de óxidos metálicos se dividen principalmente en tres tipos: base, ácido y ácido-base (óxidos metálicos mixtos bifuncionales) [2].

El compuesto CaO-NiO ha sido usado en catálisis heterogénea para la producción de biodiesel del crudo JCO (Jatropha curcus oil, por sus siglas en inglés) por Siow Hwa Teo et al. recientemente en 2014 [46]. Además, ellos mostraron que el compuesto tiene mas sitios básicos que los óxidos en su forma individual, éstos sitios son mas activos para la reacción de transesterificación. También, la razón de la estabilidad del material se atribuye a la interacción de CaO con el NiO que es poco soluble. Por otra parte, el estudio realizado por L. Song et al. [47,48] el compuesto CaO-NiO se usa exitosamente en fotocatalisis para el tratamiento de aguas contaminadas con agentes orgánicos. Esto se atribuye a la separación de electrones y huecos formada en el compuesto NiO/CaO ya que el CaO es un semiconductor tipo n y el NiO es un semiconductor tipo p (Figura 5).

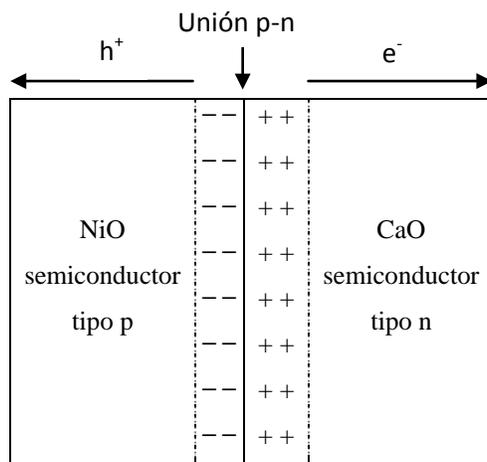


Figura 5. Modelo de la unión p-n y esquema de separación de electrón-hueco [48].

En estado de equilibrio, se forma un campo eléctrico que hace que al NiO que es un semiconductor tipo p atraiga las cargas negativas mientras que el CaO atraiga las cargas positivas.

El calcio y el níquel son los metales alcalinos más utilizados como captor de CO<sub>2</sub> y catalizador en el reformado de metano, respectivamente. V.R. Choudhary et al. [49] estudiaron el efecto de los óxidos alcalinos como catalizadores en el reformado de metano para la producción de gas de síntesis. Es importante destacar que los autores mostraron que

la sinterización del catalizador (NiO) incrementa debido a que se mezcla con un óxido demasiado alcalino como el BaO, con éste material el catalizador se desactiva completamente. Además, el NiO forma una solución sólida parcial con el CaO, y que el CaO-NiO muestra muy buena actividad catalítica a temperaturas  $<700^{\circ}\text{C}$ .

Ramzi Hammami et al. [1] concluyeron que en un compuesto ácido-base la interacción con los cationes es mas importante que con los aniones en la captura de  $\text{CO}_2$ . El CaO es la excepción a éste punto ya que los enlaces C–O están en la superficie del oxígeno y forman el carbonato. Por lo tanto, la unión al oxígeno superficial necesita la presencia de átomos de O subcoordinados. En la figura 6 se muestra la energía cohesiva de los átomos que tienen la estructura salina al ser óxidos, así como la distancia de enlace.

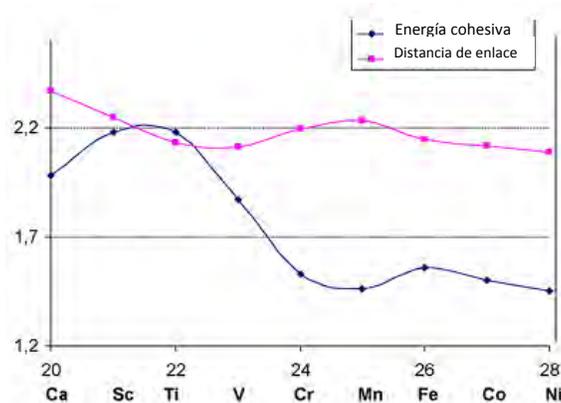


Figura 6. Energía cohesiva y distancia de enlace en el eje y vs número atómico en el eje x [1].

Se observa que la energía cohesiva decrece del CaO al NiO. Existen los máximos para el ScO, TiO y FeO mientras que el MnO es un mínimo. Lo que significa que el grado de interacción del NiO con otros elementos es poca y para el CaO es mucho mayor. El parámetro de red también decrece del CaO al NiO lo cual influye en la captura de  $\text{CO}_2$ .

Por otra parte, C. Xu et al. [50] hicieron crecer una capa uniforme y de poco espesor (~5nm) en un sustrato cristalino a partir de la cara (100) utilizando CaO y NiO los cuales tienen la misma estructura cristalina; haciendo crecer NiO sobre CaO y CaO sobre NiO. Ellos demostraron que el crecimiento y la estabilidad térmica en la superficie se pueden atribuir a las diferencias en el parámetro de red y el tamaño de los diferentes cationes de los óxidos individuales. Los parámetros de red similares facilitan el crecimiento capa por capa,

es decir, existe un empate entre las capas; grandes diferencias en los parámetros de red conduce a significativos agrupamientos 3-D de la capa superpuesta. También utilizaron MgO sobre NiO y NiO sobre MgO, realizaron la espectroscopía de dispersión de iones (ISS por sus siglas en inglés) para MgO-NiO (figura 7) y para el CaO-NiO (figura 8).

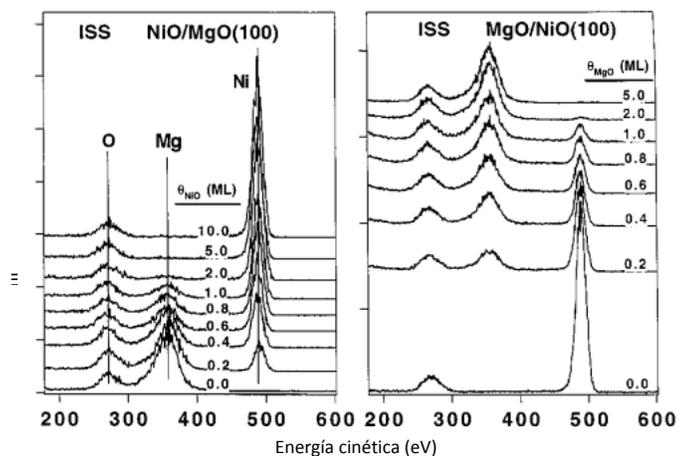


Figura 7. Espectro ISS para el el NiO sobre MgO (izq.) y para el MgO sobre NiO (der.) con varias coberturas [50].

En la figura 7 se localizan los picos correspondientes al O, Mg y Ni. Al incrementar la capa sobre el sustrato (NiO o MgO), el catión del sustrato va disminuyendo rápidamente, mientras que la señal del catión de la capa va aumentando gradualmente. Sin embargo, la intensidad máxima del oxígeno no cambia significativamente con el aumento de la capa, indicando una concentración constante de oxígeno en todos los casos.

Para la figura 8 se identifican los picos para el O, Ca y Ni. Al igual que en la anterior, la función de dispersión iónica del oxígeno para éste caso no cambia significativamente con el aumento del recubrimiento, mientras que el catión del sustrato (CaO o NiO) disminuye gradualmente y el catión de la capa aumenta. Si observamos en las gráficas para cada caso cuando la cobertura es equivalente a 1 monocapa (ML por sus siglas en inglés), las superficies del sustrato están cubiertas en un ~90% para NiO/MgO y MgO/NiO, pero sólo el ~65% está cubierto para CaO/NiO y NiO/CaO. Estos resultados implican un recubrimiento superior entre el NiO y MgO en comparación con el CaO y NiO. Además, éstos datos confirman que el NiO (o MgO) crecen esencialmente capa por capa, empatando cada una de ellas sobre el MgO (o NiO), mientras que se produce una

agrupación tridimensional del NiO para los casos cuando el CaO está sobre el NiO y el NiO sobre CaO.

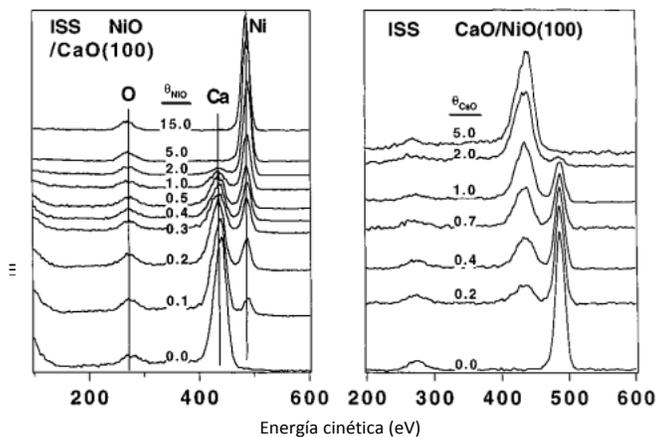


Figura 8. Espectro ISS para el el NiO sobre CaO (izq.) y para el CaO sobre NiO (der.) con varias coberturas [50].

Naruewan Chanburanasiri et al. [51] estudiaron los compuestos Ni/CaO y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que son una combinación de un material catalizador-sorbente, de los cuales su función no sólo es catalizar si no también sorber CO<sub>2</sub> simultáneamente para el reformado de metano con vapor de agua. Indicaron que la cantidad de Ni que se utiliza en el material afecta la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, utilizaron un 8, 10 y 12.5 % en peso de Ni. Cuando se aumenta la cantidad de Ni, el efecto de sorción sobre la reacción se reduce significativamente como en el caso de 12.5% en peso, donde se reduce hasta un 45%. Además, observaron que el níquel se encuentra en dos fases distintas: el níquel metálico y el óxido de níquel, los cuales pueden ser resultado de la oxidación del Ni o de la reducción del NiO formado. José A. Rodríguez et al. [24] estudiaron la reducción del NiO a presión atmosférica. Los autores demostraron que sólo existen dos fases: el NiO y el Ni, es decir no hay una fase intermedia en el proceso de reducción (figura 9).

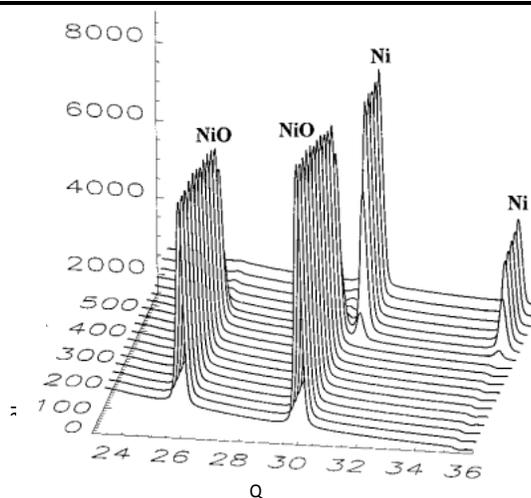
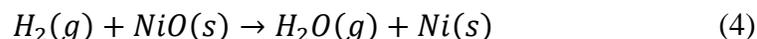


Figura 9. Difractograma de rayos X del calentamiento de los polvos de NiO de 25 a 600°C (20°/min). Donde Q está en unidades nanométricas inversas[24].

Existe una pequeña disminución en la intensidad de los picos hasta ~360°C, donde se produce una intensa disminución en la intensidad y aparecen simultáneamente líneas de difracción para el Ni metálico.

También observaron que no hay reacción entre el H<sub>2</sub> y el NiO hasta 350°C, ni de 27 a -193°C, por lo que concluyeron que la probabilidad es mínima de que ésta reacción ocurra en la superficie del NiO:



La reacción entre el H<sub>2</sub> y el NiO se dá de 400-600°C. La reducción se lleva a cabo por defectos que se forman por vacancias de O en todo el volumen con una alta eficiencia en la disociación del H<sub>2</sub>.

Por otra parte, Wei Lin et al. [52] estudiaron que la hidratación del CaO en el compuesto CaO-NiO decrece al ir aumentando la cantidad de NiO, aunque después de 20% mol decrece mas lentamente como se muestra en la figura 10.

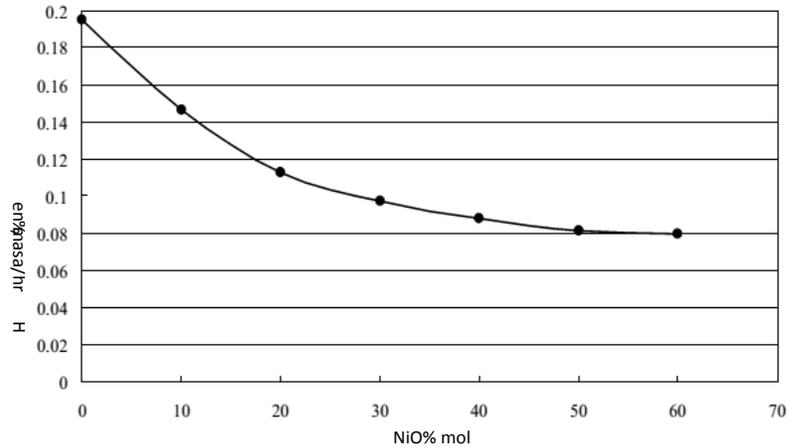


Figura 10. Hidratación del compuesto CaO-NiO [52].

El experimento lo llevaron a cabo a  $70^{\circ}\text{C} \times 90\%$  de humedad relativa. El mecanismo de hidratación para el CaO viene dado por:



En síntesis, los efectos que diversos estudios atribuyen a los metales alcalinos CaO y NiO en forma individual y en el compuesto CaO-NiO son:

- i)* efecto de separación de electrones y huecos.
- ii)* desactivación del material por utilizar óxidos demasiado alcalinos.
- iii)* el parámetro de red influye en la captura de  $\text{CO}_2$ .
- iv)* valores de energía cohesiva similares, los materiales tienden a ser miscibles; sino que ocurre lo contrario.
- v)* al parámetro de red y al tamaño de los cationes se atribuye el modo de crecimiento y la estabilidad térmica de los materiales.
- vi)* la cantidad de NiO en el CaO afecta la captura de  $\text{CO}_2$ .
- vii)* en la reducción del NiO, las vacancias de O favorecen la disociación del  $\text{H}_2$ .
- viii)* la hidratación del CaO disminuye al agregar NiO.

---

**2.4 Bibliografía**

- [1] Hammami R, Dhouib A, Fernandez S, Minot Ch. *Catal. Today*. 2008,139,227-233.
- [2] Chang F, Zhou Q, Pan H, Liu XF, Zhang H, Xue W, Yang S. *Energy Technol.* 2014,2,865-873.
- [3] Seth U., Chaney R. *Phys. Rev.* 1975,12,5923-2930.
- [4] Bhanage BM, Arai M. Transformation and utilization of carbón dioxide. Editorial Springer.2014. pp.370.
- [5] Wnag J, Huang L, Yang R, Zhang Z, Wu J, Gao Y, Wang Q, O'Hare D, Zhong Z. *Energy Environ. Sci.* 2014,7,3478-3518.
- [6] Shimizu T, Hiramata T, Hosoda H, Kitano K, Inagaki M, Tejima K. *Trans. IChemE.* 1999,77,62-68.
- [7] Kyotani T, Hayashi S, Tomita A. *Ener. & Fuels.* 1991,5,683-688.
- [8] Guler C, Dollimore D, Heal GR. *Thermochimica Acta.* 1982,54,187-199.
- [9] Kumar S, Saxena SK. *Mate. Rene. Sustain. Ener.* 2014,3,1-15.
- [10] Kuramoto K, Furuya T, Suzuki Y, Hatano H, Kumabe K, Yoshiie R, Moritomi H. *Fuel Proce. Technol.* 2003,82,61-73.
- [11] Balasubramanian B, Lopez Ortiz A, Kaytakoglu S, Harrison DP. *Chem. Engi. Sci.* 1999,54,3543-3552.
- [12] Han C, Harrison DP. *Chem. Engi. Sci.* 1994,49,5875-5883.
- [13] Mahishi MR, Sadrameli MS, Vijayaraghavan S, Goswami DY. *J. Engi. Gas Turb. Power.* 2008,130,011501.
- [14] Mahishi MR, Goswami SY. *Inter. J. Hydro. Ener.* 2007,32,2803-2808.
- [15] Kato Y, Otsuka K, Liu CY. *Chem. Engi. Rese. Design.* 2005,83,900-904.
- [16] Sherif SA, Goswami DY, Stefanakos EK, Steinfeld A. *Handbook of Hydrogen Energy.* Editorial CRC Press. 2014. pp.1120.
- [17] Blamey J, Anthony EJ, Wang J, Fennell PS. *Prog. Ener. Com. Sci.* 2010,36,260-279.
- [18] Xu P, Xie M, Cheng Z, Zhou Z. *Indus. Engi. Chem. Rese.* 2013,52,12161-12169.
- [19] Mohammadi M, Lahijani P, Mohamed AR. *Chem. Engi. Jour.* 2014,243,455-464.
- [20] Bok Yi K, Hyun Ko C, Park JH, Kim JN. *Catal. Today.* 2009,146,241-247.
- [21] Manovic V, Anthony EJ. *Environ. Sci. Technol.* 2008,42,4170-4174.
- [22] Grasa GS, Abanades JC. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006,45,8846-8851.
-

- [23] Chakrabarty S, Chatterjee K. *J. Phys. Sci.* 2009,13,245-250.
- [24] Rodrigues JA, Hanson JC, Frenkel AI, Kim JY, Pérez M. *J. Am. Chem. Soc.* 2002,124,346-354.
- [25] Granqvist CG. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Editorial Elsevier. 2002. pp. 617.
- [26] Srinivasan V, Weidner JW. *J. Electrochem. Soc.* 1997,144,L210-L213.
- [27] Liu KC, Anderson MA. *J. Electrochem. Soc.* 1996,143,124-130.
- [28] Sasi B, Gopchandran KG, Manoj PK, Koshy P, Rao PP, Vaidyan VK. *Vacuum.* 2003,68,149-154.
- [29] Krishnakumar SR, Liberati M, Grazioli C, Veronese M, Turchini S, Luches P, Valeri S, Carbone C. *J. Mag. Magne. Mater.* 2007,310,8-12.
- [30] He J, Lindström H, Haafeldt A, Lindquist SE. *J. Phys. Chem. B.* 1999,103,8940-8943.
- [31] Rostrup-Nielsen JR. *Catal. Today.* 1993,18,305-324.
- [32] Bengaard HS, Norskov JK, Sehested J, Clausen BS, Nielsen LP, Molenbroek ZM, Rostrup-Nielsen JR. *J. Catal.* 2002,209,365-384.
- [33] Bhattacharyya A, Chang VW, Schumacher DJ. *Appli. Clay Sci.* 1998,13,317-328.
- [34] Klabunde KJ. *Nanoscale Materials in Chemistry*. Editorial Wiley & Sons Inc. 2001. pp. 288.
- [35] Goula MA, Lemonidou AA, Efstathiou AM. *J. Catal.* 1996,161,626-640.
- [36] Lee S. *Methane and Its Derivatives*. Editorial Marcel Dekker Inc. 1997. pp. 237.
- [37] Chen D, Christensen KO, Ochoa-Fernández E, Yu Z, Totdal B, Latorre N, Monzón A, Holmen A. *J. Catal.* 2005,229,82-96.
- [38] Horiuchi T, Sakuma K, Fukui T, Kubo Y, Osaki T, Mori T. *Appli. Catal. A General.* 1996,144,111-120.
- [39] Choudhary VR, Uphade BS, Mamman AS. *Catal. Letters.* 1995,32,387-390.
- [40] Chung DDL. *Composite Materials Science and Applications*. 2da Edición. Editorial Springer. 2010. pp. 343.
- [41] Kalpakjian S, Schmid SR. *Manufactura, Ingeniería y Tecnología*. 5ta Edición. Editorial Perason Pentrice Hall. 2006. pp. 1328.
- [42] Xu L, Song H, Chou L. *ACS Catal.* 2012,2,1331-1342.
- [43] Xu L, Song H, Chou L. *Appli. Catal. B Enviro.* 2011,108,177-190.
-

- [44] Campbell LE, Johnson RL. Thermally Stable Composite Base metal oxide catalysts. US Patent 3,904,553, 1975.
- [45] Edwards JH, Maitra AM. Fuel Proces. Techno. 1995,42,269-289.
- [46] Teo SH, Rashid U, Hin Y, Yap T. Fuel. 2014,136,244-252.
- [47] Song L, Zhang S. J. Hazar. Mater. 2010,174,563-566.
- [48] Song L, Zhang S, Chen B, Sun D. Catal. Communi. 2009,10,421-423.
- [49] Choudhary VR, Rajput AM, Mamman AS. J. Catal. 1998,178,576-585.
- [50] Xu C, Oh W S, Goodman DW. J. Phys. Chem. B 2000, 104,10310-10315.
- [51] Chanburanasiri N, Ribeiro AM, Rodriguez AE, Arpornwichanop A, Laosiripojana N, Praserttham P, Assabumrungrat S. Ind. Eng. Chem. Res. 2011,50,13662-13671.
- [52] Lin W, Zhao J, Ommoyoji J, Yamaguchi A. Advan. Sci. Techno. 2006,45,2284-2291.

---

## *Sección Experimental*

### *3.1 Síntesis de los compuestos CaO y NiO por el método de estado sólido*

Los compuestos se prepararon de manera independiente por el método de estado sólido. Para ello se utilizaron los siguientes reactivos: carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$  Meyer 99.9%) y acetato de níquel ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , Sigma-Aldrich 99%).

El diagrama de flujo de la figura 1 ejemplifica el desarrollo en la preparación de los compuestos CaO y NiO.

Una vez que se pesaron los reactivos, éstos fueron sometidos a tratamientos térmicos a 900 y 600°C ( $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) respectivamente; y así remover los productos intermediarios y obtener la formación de los compuestos de interés. Además, se utilizó una razón de aumento de 5°C/min para llegar a la temperatura deseada.

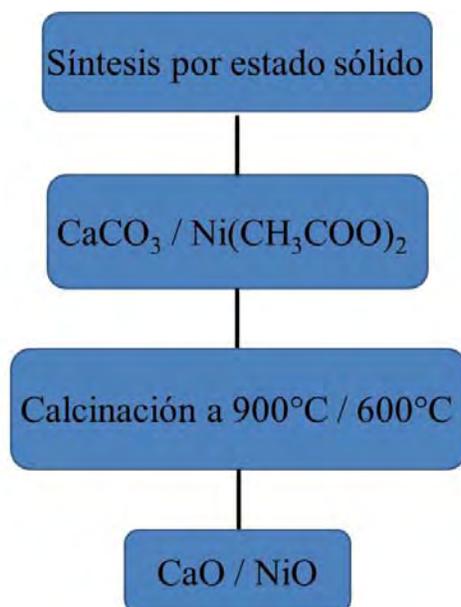


Figura 1. Diagrama de flujo en la preparación de los compuestos CaO y NiO.

#### *3.1.1 Preparación del compósito CaO-NiO por medios mecánicos*

Para obtener el compósito CaO-NiO en las relaciones molares 0.97:0.03, 0.95:0.05 y 0.90:0.10, se pesó cada uno de los óxidos (CaO, NiO) de acuerdo a la fracción molar

---

requerida. En la preparación de las tres muestras se mezcla cada una de forma mecánica para homogeneizar y obtener el compuesto CaO-NiO de acuerdo a la fracción requerida.

#### 3.1.2 Síntesis del compuesto por el método de impregnación incipiente

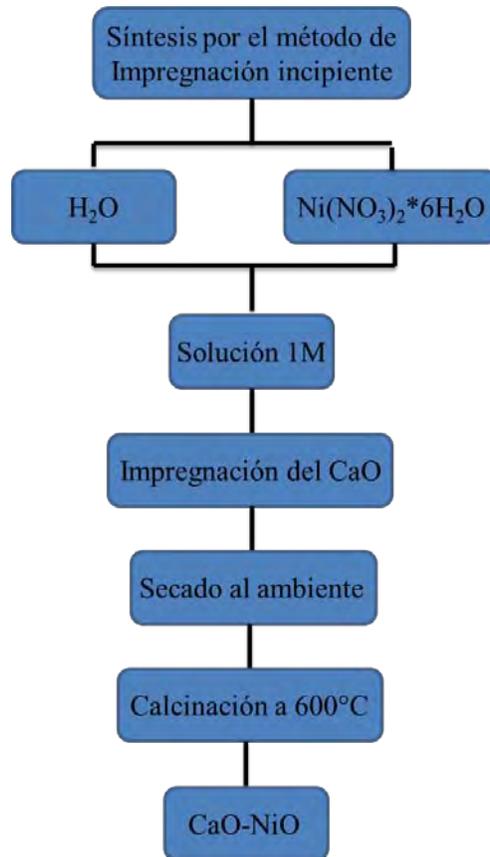


Figura 2. Diagrama de flujo en la preparación del compuesto CaO-NiO.

Para obtener el compuesto CaO-NiO, se le agrega el óxido de níquel, que es el catalizador, al óxido de calcio en polvos por impregnación incipiente. El proceso en la preparación del compuesto (ver figura 2) se describe enseguida. En este caso, se realiza una solución acuosa 1M de nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich 99%). Esta solución humedece homogéneamente el CaO una vez con 1100  $\mu\text{L}$ , dos veces con 900  $\mu\text{L}$  y cinco veces con 900  $\mu\text{L}$ , en cada vez el sólido húmedo se deja secar al ambiente. Después, cada muestra (ver tabla 1) de manera individual se sometieron a un tratamiento térmico de

---

600°C por 4 h, y se utilizó una razón de aumento de 5°C/min para llegar a la temperatura deseada. Las muestras permanecen en el horno hasta su enfriamiento (25°C).

Tabla 1. Impregnación para la muestra CaO.

Muestra	Cantidad de solución 1M (μL)
CaO	1100
CaO	1800
CaO	4500

## 3.2 Técnicas de Caracterización

### 3.2.1 Difracción de rayos X en polvo

Ésta técnica nos permite identificar y estudiar materiales cristalinos. Brevemente, la difracción ocurre cuando la radiación penetra la muestra, tal que los rayos X entran en el material y son difractados. La dirección e intensidad de los rayos difractados depende de la orientación de la red cristalina con respecto a la radiación incidente. Cada cara de la red cristalina consiste en arreglos de átomos paralelos entre sí y separados por una única distancia (distancia-d), los cuales permiten la difracción de los rayos X. El resultado del análisis es una descripción gráfica de una serie de picos con una intensidad registrada en el eje Y y el ángulo de incidencia en el eje X. La ley de Bragg relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interplanar con el ángulo de incidencia del haz difractado [1].

En ésta investigación, la información de la estructura cristalina de los polvos fue obtenida de los difractogramas de XRD (por sus siglas en inglés). Los patrones de difracción de los polvos se obtuvieron usando un difractómetro Siemens D5000 con una radiación  $\text{Co}\lambda$  1.7903 Å, con un voltaje de 40 kV y 30 mA.

#### ***3.2.2 Adsorción y desorción volumétrica de N<sub>2</sub>***

La adsorción física nos permite conocer el área total de los materiales e identificar si se trata de un material con estructura porosa. La teoría más usada para la adsorción física es llamada BET, la cual fue diseñada por Brunnauer, Emmett y Teller en 1938. Ésta teoría se basa en que las moléculas de N<sub>2</sub> son adsorbidas en la superficie y forman una capa que cubre la superficie, además la segunda capa y las subsecuentes capas empiezan a formarse después de que la primera se haya formado completamente. La ecuación de BET relaciona el volumen de gas adsorbido, el volumen de la monocapa formada, la presión del gas y la presión de vapor saturado del gas a la temperatura de adsorción; cuando hay poros en la muestra la presión se incrementa para la adsorción, para la desorción la presión sigue decreciendo formando una histéresis en la gráfica donde el valor de P/P<sub>0</sub> se determinará por el radio del poro [2,3].

Para realizar ésta técnica fue necesario el apoyo del equipo BEL-Japan MINI-sorp a 77 K (-196.15°C). Todas las muestras fueron desgasificadas previamente en una estación de pretratamiento, a vacío durante 4 h. Los valores del área superficial se determinaron usando el método BET.

#### ***3.2.3 Microscopía electrónica de barrido***

Es una técnica muy usada en la visualización y análisis microestructural de materiales. En microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), la superficie de la muestra (eléctricamente conductora) es examinada con un escaneo (barrido) de un haz de electrones de alta energía (hasta 30 KV) y al mismo tiempo la imagen es formada. La interacción del haz de electrones con la muestra da lugar a la emisión de electrones (retrodispersados, secundarios, Auger y transmitidos) con diferentes energías, además de rayos X característicos. La señal de electrones secundarios, en particular, permiten la formación de imágenes de la superficie de la muestra. Los electrones secundarios poseen energías inferiores a 50 eV y son generados dentro de una zona de aproximadamente 10 nm de profundidad. La espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés) permite realizar un microanálisis químico elemental cualitativo o un mapeo

---

químico de elementos. Esta técnica separa los rayos X característicos producidos por la interacción haz electrónico-muestra, de acuerdo a su energía, mediante el uso de un detector cristalino de estado sólido Si(Li); ésta técnica tiene una sensibilidad de 1000 ppm [4,5].

En este trabajo se empleó un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL, modelo JSM7800FEG, con resolución de hasta 0.7 nm. Este instrumento permite obtener imágenes de alta resolución que hicieron posible el estudio morfológico, microestructural y un mapeo químico de elementos. Los parámetros que se consideraron en el análisis de las muestras fueron:

- Voltaje de aceleración de 3kV.
- Profundidad de campo desde 0.0305mm hasta 0.1976mm.

#### ***3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión***

En un microscopio electrónico de transmisión, los electrones producidos por un cañón de electrones, penetran la muestra, se dispersan al pasar a través de ella y se enfocan con un lente objetivo; posteriormente, se amplifican mediante un lente amplificador y finalmente se produce la imagen deseada en dos dimensiones.

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés), es una técnica para estudiar las muestras nanocristalinas. Un haz de electrones de alto voltaje (>120 kV) atraviesa la muestra (<100 nm de espesor), y la imagen se obtiene del área en la cual no hubo paso de electrones [5-8].

Para éste estudio, se utilizó HRTEM para conocer la forma, tamaño y estructura cristalina de nanopartículas. El microscopio electrónico de transmisión utilizado es de la marca JEOL modelo JEM2010FEG. Las condiciones de trabajo fueron:

- Voltaje de aceleración de 200kV.
- Resolución espacial, punto a punto de 0.19nm.

#### ***3.2.5 Espectroscopía de absorción atómica***

La espectroscopía de absorción atómica es un método para la detección y la determinación de elementos químicos, particularmente de elementos metálicos. Éste método se basa en la

---

absorción de una luz monocromática por una nube de átomos del metal que se va a analizar. La luz monocromática es producida por una fuente emisora fabricada con el mismo tipo de átomos que se quiere determinar y que produce una fuente de radiación electromagnética de muy alta selectividad. El método incluye flama, en el cual, un rayo luminoso de una cierta longitud de onda, producido por un tipo especial de lámpara como se ha mencionado, se dirige a lo largo del eje longitudinal de una llama plana y hacia un espectrofotómetro. Simultáneamente, la solución de la muestra es aspirada hacia el interior de la llama. Antes de entrar en ésta, la solución es dispersada formando una niebla de gotitas muy finas, que se evaporan en la llama dando inicialmente la sal seca y luego el vapor de la sal, el cual se disocia en átomos del elemento que se desea determinar [9,10].

En éste estudio se cuantificó el calcio y el níquel en la muestra sólida que se sintetizó mediante impregnación incipiente. Se emplea un equipo Varian SpectraAA 220 con computadora acoplada.

#### ***3.2.6 Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier***

Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales. Toda la radiación infrarroja pasa a través de la muestra y llega al detector del espectrómetro[11].

En éste estudio, se utilizó FTIR por sus siglas en inglés, para estudiar las vibraciones de los compuestos. Los espectros fueron obtenidos usando un Perkin-Elmer-Spectrum 100, usando un rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### ***3.2.7 Desorción a temperatura programada***

La desorción a temperatura programada (Temperature Programmed Desorption TPD) se utiliza particularmente en materia de superficies, empleándola en el estudio de la desorción de gases en cristales u otras superficies. Cuando un gas o vapor hace contacto con una superficie sólida, el sólido toma parte de ése gas o vapor. Las moléculas que fueron tomadas del gas o vapor entran en el sólido o permanecen unidas a la superficie; éstos

---

### 3. Sección Experimental

fenómenos son llamados absorción y adsorción respectivamente. Cuando ambos fenómenos ocurren simultáneamente, a éste proceso se le llama sorción. El sólido que toma parte del gas o vapor se le nombra adsorbente y al gas o vapor se le nombra adsorbato. Los gases pueden ser adsorbidos mediante dos formas: fisisorción (adsorción física) o quimisorción (adsorción química). En la tabla 2 se presenta la comparación entre los tipos de sistemas de adsorción.

Tabla 2. Comparación entre quimisorción y fisisorción [12].

<i>Quimisorción</i>	<i>Fisisorción</i>
Intercambio de electrones	Polarización
Formación de enlace químico	Fuerzas de van der Waals
Fuerte	Débil
Mayores a 1 eV	Menores de 0.3 eV, estable a temperaturas criogénicas

En la fisisorción, la atracción entre el adsorbato y la superficie sólida se genera por fuerzas de van der Waals. La interacción entre la superficie y el adsorbato es débil y el gas (adsorbato) permanece intacto, es decir, no existe ningún rompimiento de los enlaces de la molécula de gas o vapor.

En la quimisorción, existen fuerzas mucho más fuertes, tales como las que forman los enlaces químicos. La interacción entre el gas y el adsorbente se genera mediante el enlace químico, usualmente después de que los enlaces de la molécula de gas o vapor han sido rotos por la influencia de las fuerzas de la superficie [13,14].

En un experimento tradicional de TPD, la muestra es expuesta a un gas con condiciones específicas de temperatura y presión, éste gas es sorbido por la muestra. Después de que el gas restante ha salido del reactor, la muestra es sometida a una rampa lineal de temperatura, es decir, que la temperatura se incrementa linealmente en un flujo de gas acarreador inerte. Los intervalos de desorción del adsorbato son monitoreados continuamente mediante la detección del adsorbato en el flujo de gas [15]. Los datos obtenidos de éste experimento consisten en la variación de la intensidad de la desorción del material en función de la temperatura.

En éste estudio, se analizó la desorción del dióxido de carbono y monóxido de carbono de las muestras CaO, el compuesto CaO-NiO y el CaO impregnado con NiO. Se coloca la muestra a evaluar en una celda de cuarzo en el reactor. Antes de la sorción de CO<sub>2</sub> y CO, la muestra se somete a un pre-tratamiento con un flujo de He (30 mL/min) hasta 850°C por 85 min para purgarla quitando la humedad y las impurezas sorbidas. Después, la temperatura decrece hasta la temperatura de sorción (40°C). A ésta temperatura, un flujo de CO<sub>2</sub> o CO (50 mL/min) pasa a través del reactor por 30 y 60 min respectivamente. Después el flujo se cambia por He (30 mL/min) y se incrementa la temperatura desde 40 hasta 850°C con una rampa de 10°C/min en el mismo flujo de He. Para realizar ésta técnica se utilizó un equipo BELCAT de BEL-Japan.

#### **3.2.8 *Análisis termogravimétrico***

El análisis termogravimétrico (TGA) ha sido ampliamente utilizado para el estudio de las reacciones en la descomposición de sólidos y de los cambios físicos o químicos que ocurren en una sustancia mientras se calienta con un programa de temperatura controlado.

Una termobalanza es un dispositivo diseñado para la medida simultánea del peso de una muestra y la temperatura a que se somete. Este dispositivo es capaz de calentar la muestra a una velocidad determinada, controlar la atmósfera a la que se somete la muestra y adquirir los datos de temperatura, tiempo y peso mediante una computadora. El calentamiento se produce por medio de resistencias eléctricas, el control de temperatura mediante uno o varios termopares y el peso se mide con una balanza. El tipo de balanza utilizado para el análisis termogravimétrico es null-point, donde el cambio de peso de la muestra se compensa de forma que la muestra no se mueve.

El régimen de calentamiento puede ser isotermico (estrictamente hablando no existe, puesto que siempre habrá una etapa inicial de calentamiento), no isotermico o dinámico (la velocidad de calefacción hasta 20°C/min) y quasi-isotermico (con etapas sucesivas de calentamiento y mantenimiento a una temperatura determinada). El termopar está encima de la muestra, esto puede dar problemas de reacción de los gases con el termopar.

Para cada experimento se utilizan 10 mg de muestra la cual es colocada en un portamuestra de alúmina. Todos los experimentos se llevaron a cabo con un flujo de CO<sub>2</sub> (60 mL/min) o

---

---

CO-O<sub>2</sub> (95-5 mL/min) con una rampa de 5°C/min. Primero se realizó el experimento dinámico de 30 a 850°C. Para el estudio isotérmico, se realizaron los experimentos a las siguientes temperaturas: 400, 500, 550, 600 y 650°C. Se utilizó una termobalanza TA Instruments Q-500HR.

El análisis térmico en general ha sido utilizado en muchos campos, y uno de ellos es el estudio de cinética de reacción.

Cuando se estudia la cinética de reacciones, lo que se trata de conocer es, si existe uno o varios procesos y cuáles son las constantes de reacción características de éstos. Éste estudio se hace por medio de modelos cinéticos, los cuales suponen la ley cinética tipo Arrhenius:  $k=k_0 \exp(-E/RT)$ , donde  $k_0$  es el factor preexponencial, E es la energía de activación, R es la constante universal de los gases (8.3143 J/K\*mol) y T es la temperatura. El procedimiento tradicional o clásico es que primero se elige un modelo ( $f(w$  o  $\alpha$ ) y se tiene una ecuación diferencial), donde los modelos más comunes son el de primer orden, Avrami-Erofe'ev, Prout-Tompkins, shrinking core o reducción de la esfera, doble exponencial, etc. En un segundo paso, se toman los valores iniciales del experimento (condiciones iniciales), como tercer paso se integra o diferencia numéricamente la ecuación elegida utilizando las condiciones iniciales de los experimentos y esto se realiza mediante métodos numéricos como Gauss-Newton-gradiente descendiente, Euler, Runge Kutta 4to orden, etc.

En el análisis termogravimétrico, se utiliza una balanza sensible, que sigue el cambio de peso de la muestra en función de la temperatura. En muchas de las aproximaciones cinéticas, la forma de la ecuación cinética para una reacción en cualquier instante es la siguiente [16]:

$$\frac{dw}{dt} = kf(w) \quad (1)$$

donde

w es el producto de la conversión ( $1-\alpha=w$  donde  $\alpha$  es la fracción de peso)

t es el tiempo

k es la ecuación de Arrhenius

$f(w$  o  $\alpha)$  es el modelo de reacción

Las expresiones de los modelos de reacción que se utilizaron para éste trabajo se muestran en la tabla 3.

---

Tabla 3. Modelos de reacción aplicados.

	<i>Modelo de reacción</i>	<i>f(w o α)</i>
1	Primer Orden	w
2	Avrami-Erofeev	$n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-\frac{1}{n}}$
3	Contracción de la esfera	$1 - w^{1/3}, 1 - 3(\alpha)^{2/3} - 2\alpha$
4	Doble exponencial	$y = Ae^{-k_1t} + Be^{-k_2t} + c$

\*Cada modelo se desarrolla explícitamente en los apéndices 1-4.

La ecuación de Arrhenius junto con el modelo de reacción también se le llama triplete cinético [17]. Bajo condiciones isotérmicas en las cuales la muestra es calentada a temperatura constante, la ecuación (1) se transforma para tener la dependencia implícita del tiempo:

$$\frac{dw}{dt} = k \exp(-\beta) f(w) \quad (2)$$

donde  $\beta = dt/dT$  es la rampa del tiempo.

En éste estudio, se analizó la captura de dióxido de carbono en las muestra CaO, compuesto CaO-NiO y el CaO impregnado con NiO, además se obtuvieron las constantes de reacción características de los procesos existentes para cada modelo.

### 3.2.9 Catálisis

El análisis de oxidación de CO y reformado de metano en seco muestra el comportamiento de los compósitos (CaO-NiO mezcla y CaO-NiO impregnada) a lo largo de ambas reacciones y es un indicativo de la capacidad de producir CO<sub>2</sub> y gas de síntesis.

El análisis se realizó en un micro reactor diseñado por BEL Japan, Inc., el cual está acoplado a un cromatógrafo de gases (CG) Shimadzu GC2014 equipado con una columna Carbonex-100, basado en la medición de la variación de la concentración del gas en el flujo de salida del reactor con respecto al tiempo o a la temperatura. La figura 3 muestra un esquema del reactor empleado para el análisis de los compósitos usados en éste trabajo. Consiste en un sistema para alimentar gases, un microreactor y de un sistema de análisis de gas (CG). El sistema de alimentación de gases tiene diferentes filtros de gas conectados a los diferentes controladores máxicos conectados a unas válvulas automáticas de dos vías. El reactor está montado verticalmente en un horno eléctrico. El portamuestras tubular está

### 3. Sección Experimental

hecho de acero inoxidable con un diámetro de 5 mm y longitud de 45 cm. Dos controladores de temperatura del horno y de la muestra con un error de  $\pm 4^\circ\text{C}$ . El reactor tiene una toma de presión conectada para medir el aumento de presión en la muestra. Los problemas de aglomeración por el carbón producido y el exceso de gas producido por la muestra se pueden detectar por el aumento de presión durante la operación. La composición y concentración de gas a la salida del reactor se mide en el cromatógrafo de gases el cual está conectado a la válvula automática de 6 vías.

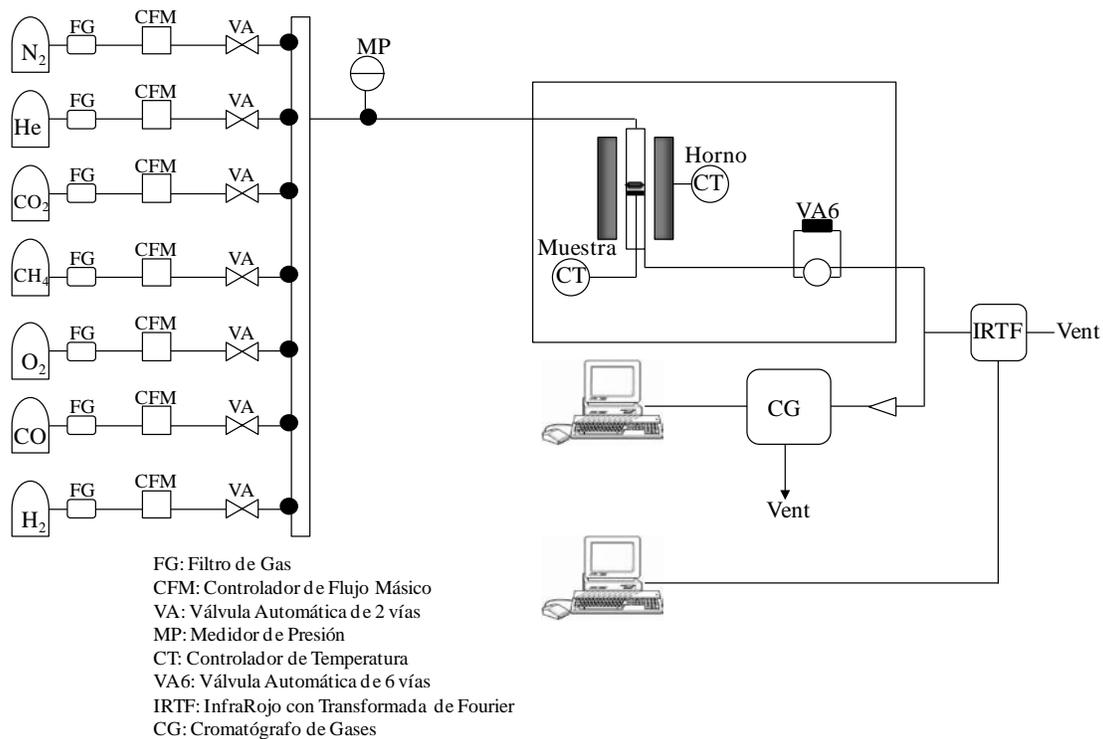


Figura 3. Esquema de la instalación del reactor.

La figura 4 presenta un esquema del cromatógrafo de gases empleado para analizar los productos gaseosos en el flujo de salida del reactor. Consiste de un sistema de inyección, una columna, un detector y la computadora que almacena los datos. El sistema de inyección de gases es un bloque de silicona auto sellable. La muestra se inyecta suavemente cada 8.3 min (cada  $15^\circ\text{C}$ ) en el bloque calentado a  $200^\circ\text{C}$  para la rápida vaporización de toda la muestra que llega a la columna. La columna capilar es de sílice fundido de alta pureza con película de  $12\text{m} \times 0.53\text{ mm}$  con un grosor de  $3\mu\text{m}$ . Esta columna está localizada dentro de un

### 3. Sección Experimental

horno con control de temperatura. El cromatógrafo tiene un detector de conductividad termal (TCD, por sus siglas en inglés) para monitorear los gases que emergen de la columna con una temperatura de 200°C. En la computadora se almacenan los datos y se obtienen las gráficas de los picos de la concentración correspondientes a cada componente gaseoso en función del tiempo.

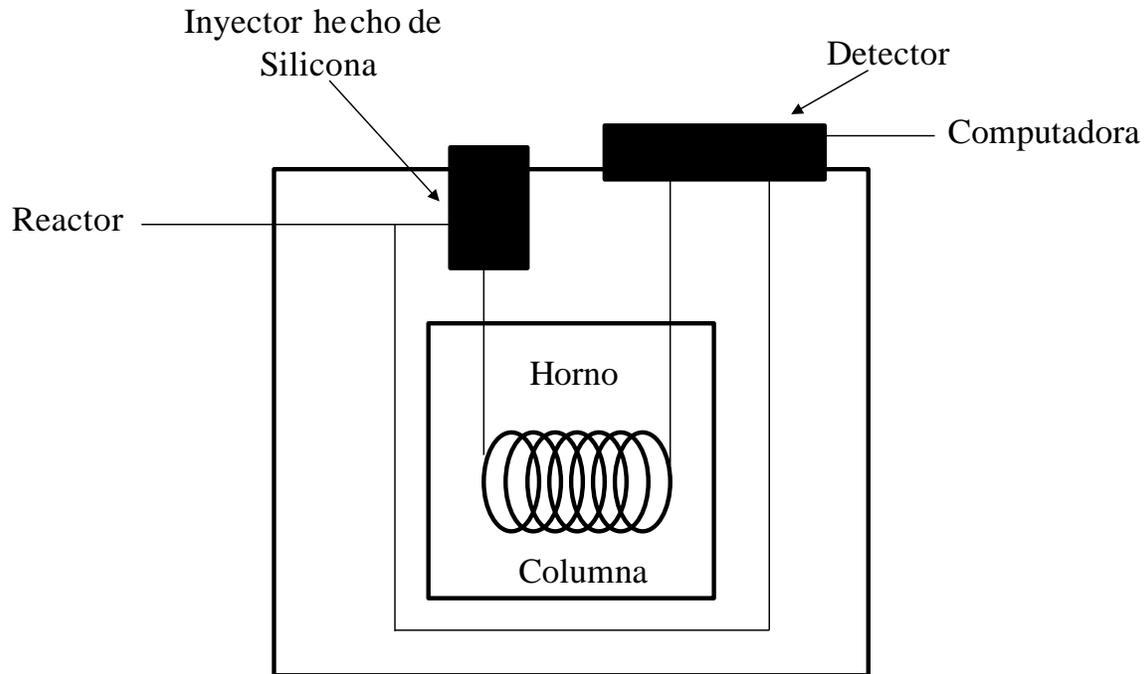


Figura 4. Esquema de la instalación del cromatógrafo de gases.

Los gases también se van monitoreando con un analizador FTIR Alpha Platinum de Bruker conectado a una celda de gas ZnS.

En éste trabajo, los experimentos realizados para la oxidación de CO se empleó 0.3 g de cada muestra con flujo de 95 mL/min de CO (mezcla 5% CO, 95% N<sub>2</sub>) y 5 mL/min de O<sub>2</sub> a una temperatura desde 30°C hasta 900°C. Además se hicieron experimentos fijando la temperatura del reactor a 300, 350, 450, 550, 650 y 750°C.

En el caso del reformado de metano en seco los experimentos se realizaron con 0.1 g de los compósitos con flujo de CO<sub>2</sub>=10 mL/min, N<sub>2</sub>=90 mL/min y en un experimento diferente con CO=95 mL/min (mezcla 5% CO y 95% N<sub>2</sub>), O<sub>2</sub>=5 mL/min, se calentó la muestra hasta 600°C durante una hora y después se enfrió hasta 200°C para el proceso de captura de CO<sub>2</sub>

### 3. Sección Experimental

---

por el CaO, previamente al reformado de metano en seco. Para esto último se utilizó un flujo de  $\text{CH}_4=2$  mL/min y  $\text{N}_2=98$  mL/min desde 200 a 900°C.

En los experimentos multiciclo del reactor se utilizó 0.1 g de la muestra CaO-NiO impregnada, un flujo de  $\text{CO}_2=10$  mL/min,  $\text{N}_2=90$  mL/min y  $\text{CO}=95$  mL/min (mezcla 5% CO, 95%  $\text{N}_2$ ),  $\text{O}_2=5$  mL/min a una temperatura de 600°C durante 60 min y enfriando hasta 200°C. Este doble procedimiento se realizó por 5 ciclos agregando un sexto ciclo con  $\text{O}_2=30$  mL/min a 600°C durante 2 h y después enfriando hasta 200°C.

Con la distribución de los productos gaseosos obtenidos durante las reacciones de oxidación de CO y reformado de metano en seco se puede conocer la cantidad de dióxido de carbono y gas de síntesis producidos, respectivamente en un tiempo y temperatura determinada.

### 3.3 Bibliografía

- [1] Zachariasen W.H. Theory of x-ray diffraction in crystals. Dover publications InC. 1967.
- [2] Ross JRH. Heterogeneous catalysis fundamentals and applications. Elsevier. 2012.
- [3] Martín Martínez JM. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante.
- [4] Williams DB, Barry Carter C. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. Plenum Press. 1996.
- [5] Callister WD Jr. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Reverté. 2007.
- [6] Klabunde KJ. Nanoscale materials in chemistry. John Wiley & Sons. 2001.
- [7] Reimer L. Transmission electron microscopy. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1984.
- [8] Poole CP Jr, Owens FJ. Introducción a la nanotecnología. Reverté. 2007.
- [9] Fuentes Arderiu X, Castiñeiras Lacambra MJ, Queraltó Compañó JM. Bioquímica clínica y patología molecular Vol I. Reverté. 1998.
- [10] Smith BC. Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy. CRC Press. 2011.
- [11] Kolasinski KW. Surface science: foundations of catalysis and nanoscience. John Wiley & Sons. 2008.
- [12] Show DJ. Introduction to colloid and surface chemistry. Butterworth-Heinemann. 1992.
- [13] Hunter RJ. Foundations of colloid science. Oxford university Press. 2001.
- [14] Wise H, Oudar J. Material concepts in surface reactivity and catalysis. Academic Press. 1990.
- [15] Conesa Ferrer JA. Curso básico de análisis térmico. ECU.
- [16] Vyazovkin S, Wight CA. Thermochimica Acta. 340-341(1999)53-68.
- [17] Carballo Suárez LM. Introducción a la catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Colombia. 2002.

---

## Resultados de Caracterización

### 4.1 Resultados de la caracterización del CaO y NiO

#### 4.1.1 Difracción de rayos X

En el caso del óxido de calcio, el polvo se obtuvo después de que se le aplicó un tratamiento térmico de 900°C al carbonato de calcio como se explica en la sección experimental. En la figura 1 se presenta el difractograma de difracción de rayos X del CaO. El CaO obtenido presenta un pico principal en  $2\theta=43.5^\circ$ , el cual corresponde al pico (200) del CaO tomando como referencia el archivo PDF 37-1497. En base a ello, resultó que el CaO presenta una estructura cúbica centrada en las caras y grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . Los valores de los parámetros de la estructura se presentan en la tabla 1.

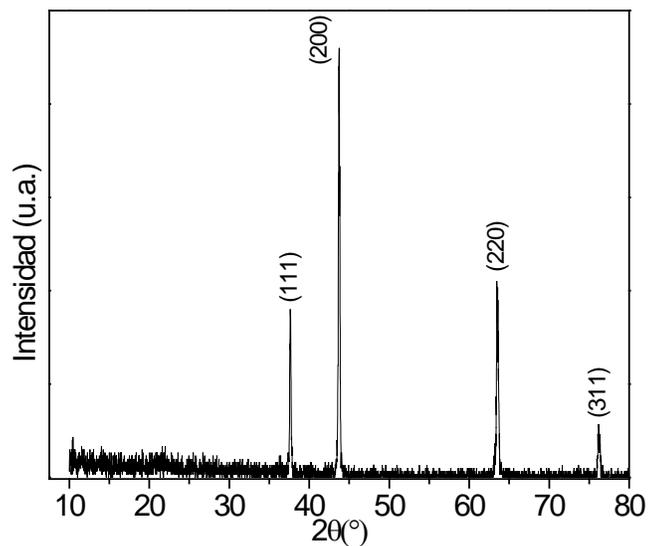


Figura 1. Difractograma de rayos X en polvo del material CaO con los índices de Miller.

Este difractograma de difracción de rayos X en polvo (figura 1), indicó la pureza del material, ya que no se tiene la presencia de algún pico que indique la formación de otro compuesto. Además, lo angosto de los picos es indicativo de un tamaño grande de cristal [1].

#### 4. Resultados de Caracterización

Tabla 1. Parámetros de celda de CaO.

<i>Material</i>	<i>Parámetros</i> <i>a(Å)</i>	<i>de</i> <i>b(Å)</i>	<i>celda</i> <i>c(Å)</i>
CaO	4.810	4.810 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	4.810

Por el contrario, en el caso del óxido de níquel se realizó un tratamiento térmico de 600°C. La figura 2 muestra el difractograma del material NiO, en éste difractograma se pueden ver los picos que identifican la fase del material según la tarjeta PDF 47-1049.

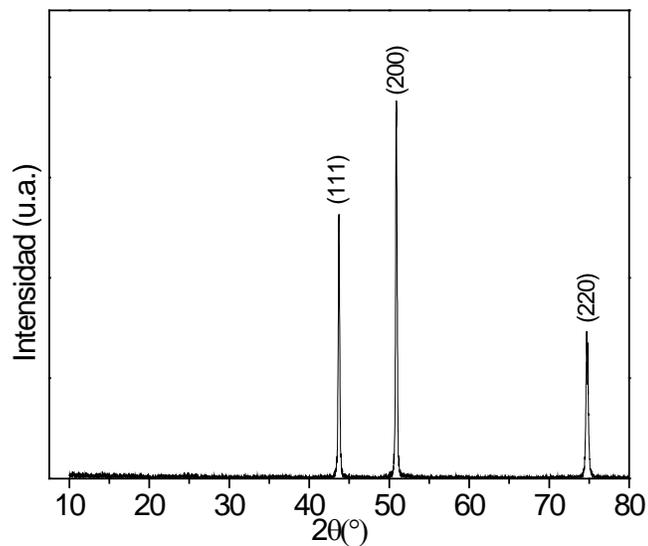


Figura 2. Difractograma de rayos X del material NiO calcinado a 600°C con los índices de Miller.

Se pueden ver los picos principales con mayor intensidad ubicados en  $2\theta=43.7^\circ$ ,  $51^\circ$  y  $74.6^\circ$ , con sus planos: (111), (200) y (220), respectivamente.

El NiO presenta una estructura cúbica centrada en las caras y pertenece al grupo  $Fm\bar{3}m$ . Los valores de los parámetros de celda se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de celda de NiO.

<i>Material</i>	<i>Parámetros</i> <i>a(Å)</i>	<i>de</i> <i>b(Å)</i>	<i>celda</i> <i>c(Å)</i>
NiO	4.177	4.177 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	4.177

#### 4. Resultados de Caracterización

Para el caso del compuesto CaO-NiO los resultados concuerdan con los publicados por Lensveld et al. [2]. Ellos obtuvieron el NiO mediante la impregnación incipiente de una solución de nitrato de níquel en el material MCM-41 calcinando a 500°C por 4 horas en aire, para ser utilizado como catalizador.

En la figura 3 se muestra el difractograma del compuesto CaO-NiO que se obtuvo por la mezcla mecánica. Como se observa en la figura 3 se localizan todos los picos de difracción del NiO y CaO. Además, una pequeña parte del óxido de calcio está hidratado como pequeños cristales de CaO\*H<sub>2</sub>O identificado con el archivo PDF 02-0968.

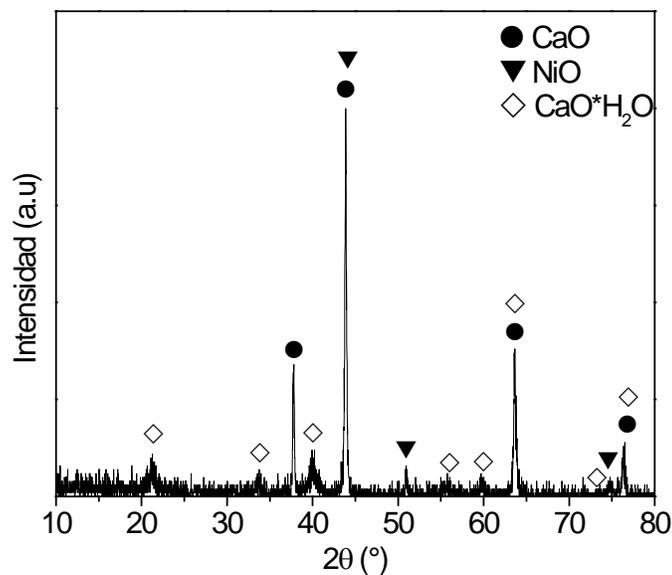


Figura 3. Difractograma del compuesto NiO-CaO por mezcla mecánica.

En la figura 4 se muestra el difractograma del compuesto CaO-NiO que fue obtenido por impregnación incipiente, donde los picos característicos del CaO y NiO se observan claramente; también una parte del óxido de calcio se carbonató (CaCO<sub>3</sub>) identificado con el archivo PDF 05-0586.

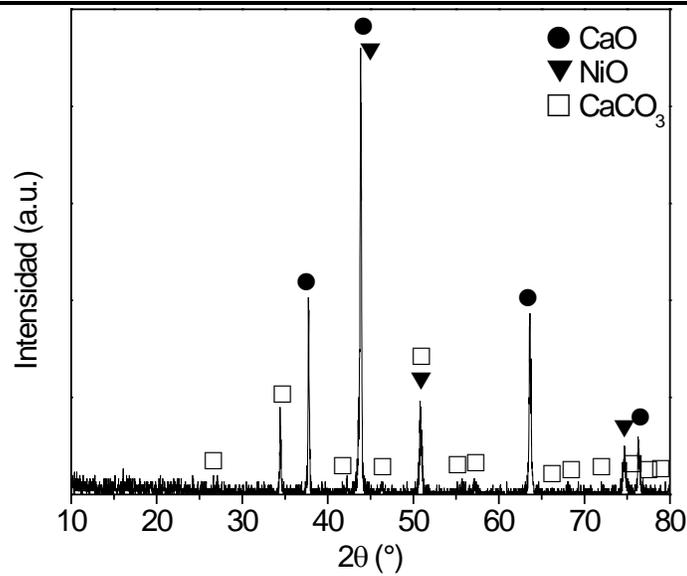


Figura 4. Difractograma del compuesto CaO-NiO por impregnación incipiente.

#### 4.1.2 Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier

La figura 5 muestra el espectro de FTIR de la muestra CaO obtenida a 900°C. Se pueden observar tres diferentes regiones: entre los 400 y 630  $\text{cm}^{-1}$ , ente los 875 y 1796  $\text{cm}^{-1}$  y en 3630  $\text{cm}^{-1}$ .

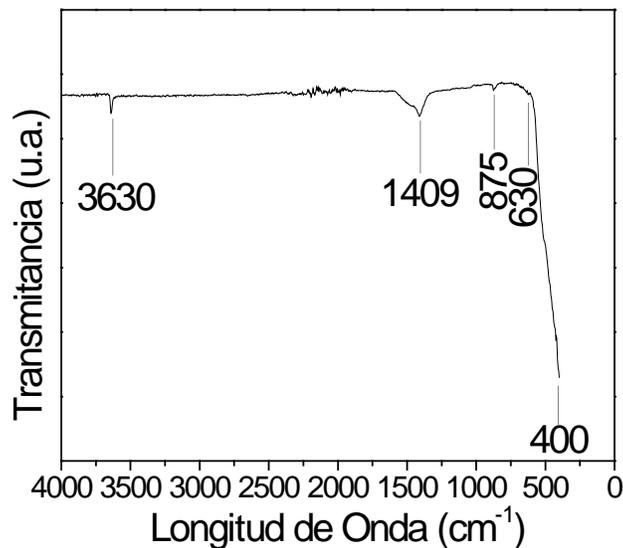


Figura 5. Espectro de infrarrojo de la muestra CaO a 900°C.

#### 4. Resultados de Caracterización

Las vibraciones entre los 400 y 630  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las bandas de vibración del metal-oxígeno (Ca-O) [3]. En la segunda región se identifican dos picos, uno a 875  $\text{cm}^{-1}$  y otro a 1409  $\text{cm}^{-1}$ . Éstos picos son indudablemente relacionados con las bandas de vibración del  $\text{CaCO}_3$  (carbonato de calcio) [4]. Esto se debe a la sorción del dióxido de carbono que hay en el ambiente por el CaO, formando carbonato de calcio en la superficie. Finalmente, la vibración en 3630  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a los modos OH por adsorber vapor de agua a los 25°C [4]. En la tabla 3 se muestran los modos de vibración encontrados en el óxido de calcio.

Tabla 3. Modos de vibración de infrarrojo del CaO.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo de vibración	Referencia
400	(Ca-O)	3,4
630		4
875	( $\text{CO}_3^{-2}$ ) del $\text{CO}_2$ capturado	4
1409	del ambiente	4
3630	(OH) del vapor de $\text{H}_2\text{O}$ del ambiente	4

En la figura 6 se observa el espectro de infrarrojo para el NiO obtenido a 600°C. En el espectro del NiO aparece una única banda a 522  $\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde a la vibración Ni-O.

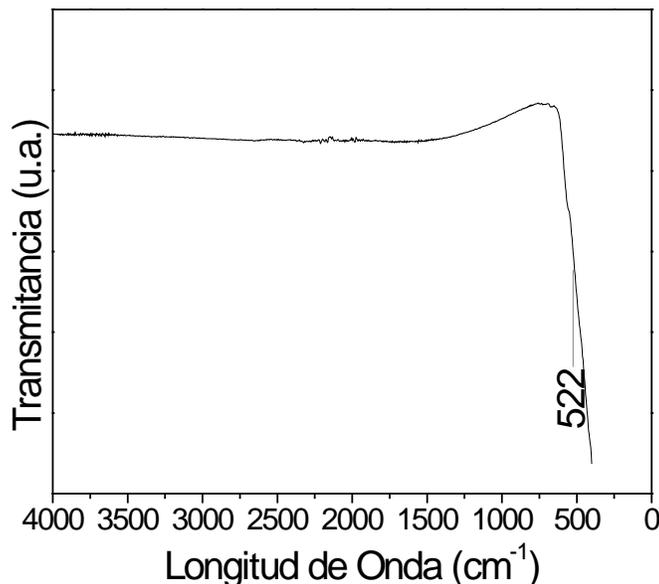


Figura 6. Espectro de infrarrojo de la muestra NiO a 600°C.

#### 4. Resultados de Caracterización

En la figura 7 se muestra el espectro FTIR para el compuesto CaO-NiO preparado por la mezcla mecánica. Al igual que en los dos espectros anteriores, se observa una banda de vibración a longitudes menores de  $600\text{ cm}^{-1}$ , asociada a las vibraciones metal-oxígeno (M-O, donde M=Ni o Ca). Además se observó la presencia de agua adsorbida por las bandas en los intervalos de  $1457\text{-}1772\text{ cm}^{-1}$  y  $3629\text{-}3854\text{ cm}^{-1}$ , lo cual es resultado de la hidratación del CaO en aire [5]. Estas bandas se asocian a los grupos OH del agua (HOH) en la red de la superficie del compuesto ( $3629\text{-}3854\text{ cm}^{-1}$ ). Con la evaporación del agua ( $\sim 300$ ), los átomos de calcio quedan libres para la sorción de  $\text{CO}_2$ .

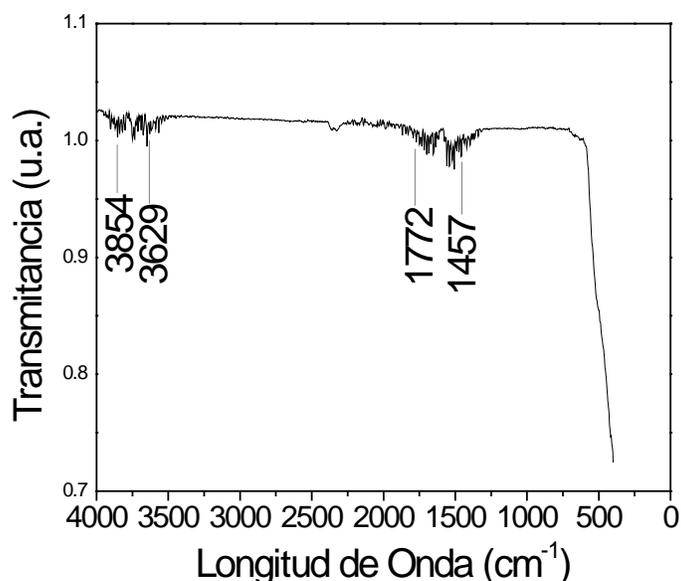


Figura 7. Espectro FTIR del compuesto CaO-NiO preparado por mezcla mecánica.

En la figura 8 se observa el espectro FTIR para el compuesto CaO-NiO preparado por impregnación incipiente. Al igual que en los espectros anteriores, se observa una banda de vibración a longitudes de  $600\text{ cm}^{-1}$  asociada a las vibraciones metal-oxígeno (M-O, donde M=Ni o Ca). Por las bandas en los intervalos de  $712\text{-}1409\text{ cm}^{-1}$ , corresponden al carbonato de calcio y esto debido a la sorción de dióxido de carbono que hay en el medio ambiente. También se atribuye al segundo tratamiento de calcinación para ésta muestra favoreciendo la carbonatación. Finalmente, la vibración en  $3630\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al agua adsorbida a los  $25^\circ\text{C}$ .

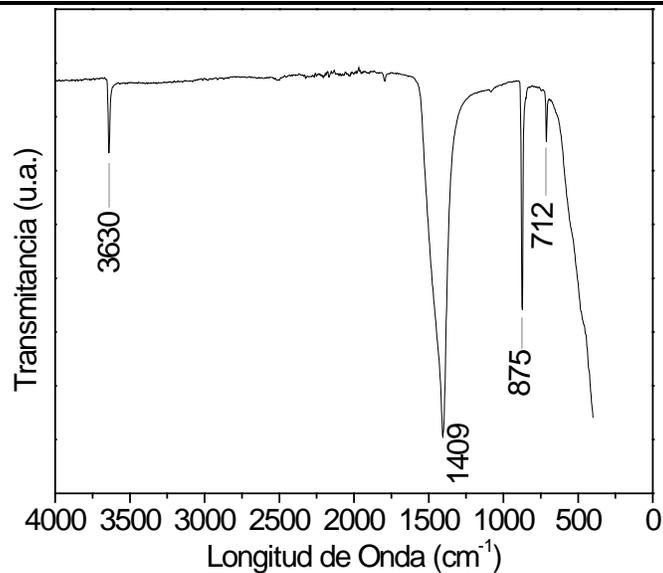


Figura 8. Espectro FTIR del compuesto CaO-NiO preparado por impregnación incipiente.

De acuerdo con los resultados de DRX (Difracción de Rayos X) y de espectroscopía infraroja (FTIR) el CaO, NiO y los compósitos preparados presentan las reflexiones y vibraciones típicas del CaO y NiO cristalino. La ligera ampliación en los picos de NiO para la muestra preparada por impregnación incipiente se debe sin duda a la disminución de tamaño del cristal. Sin embargo, algunos picos intensos de DRX a  $2\theta=39.93$  y  $2\theta=34.42$  muestran que algo de agua y carbonato de calcio está presente respectivamente en las muestras preparadas por mezcla mecánica e impregnación incipiente. Este punto está claramente confirmado por estudios infrarojos que mostró adsorción en la región de 1457-1772, 3629-3854  $\text{cm}^{-1}$  y 712, 875, 1182, 1796  $\text{cm}^{-1}$  para el agua y el carbonato de calcio respectivamente.

El CaO es de muy fácil hidratación [6], por lo que el compuesto preparado por mezcla mecánica en un mortero se hidrató debido a ésta molienda ya que obtuvo el agua del medio ambiente (hidratación en aire).

El CaO obtenido a 900°C es impregnado con una solución de nitrato de níquel hexahidratado y calcinado nuevamente a 600°C para obtener el compuesto CaO-NiO (como se menciona en el capítulo de sección experimental). El segundo tratamiento de calcinación a 600°C revela que es una temperatura adecuada para obtener cristales de  $\text{CaCO}_3$  (confirmado por DRX y FTIR) además de la carbonatación desde temperatura ambiente. Esto debido a las condiciones ambientales empleadas.

## 4. Resultados de Caracterización

Por lo tanto, se encontró una coexistencia de ambas fases, CaO y NiO, que muestra que éstas dos fases cristalinas pueden estar presentes a temperatura ambiente en condiciones cristalinas en los compósitos.

### 4.1.3 Adsorción volumétrica de $N_2$

En la figura 9 se muestran las isotermas de adsorción volumétrica de nitrógeno para los materiales sintetizados. Todas las isotermas de adsorción presentan la característica de reversibilidad, es decir no hay histéresis de adsorción durante el proceso.

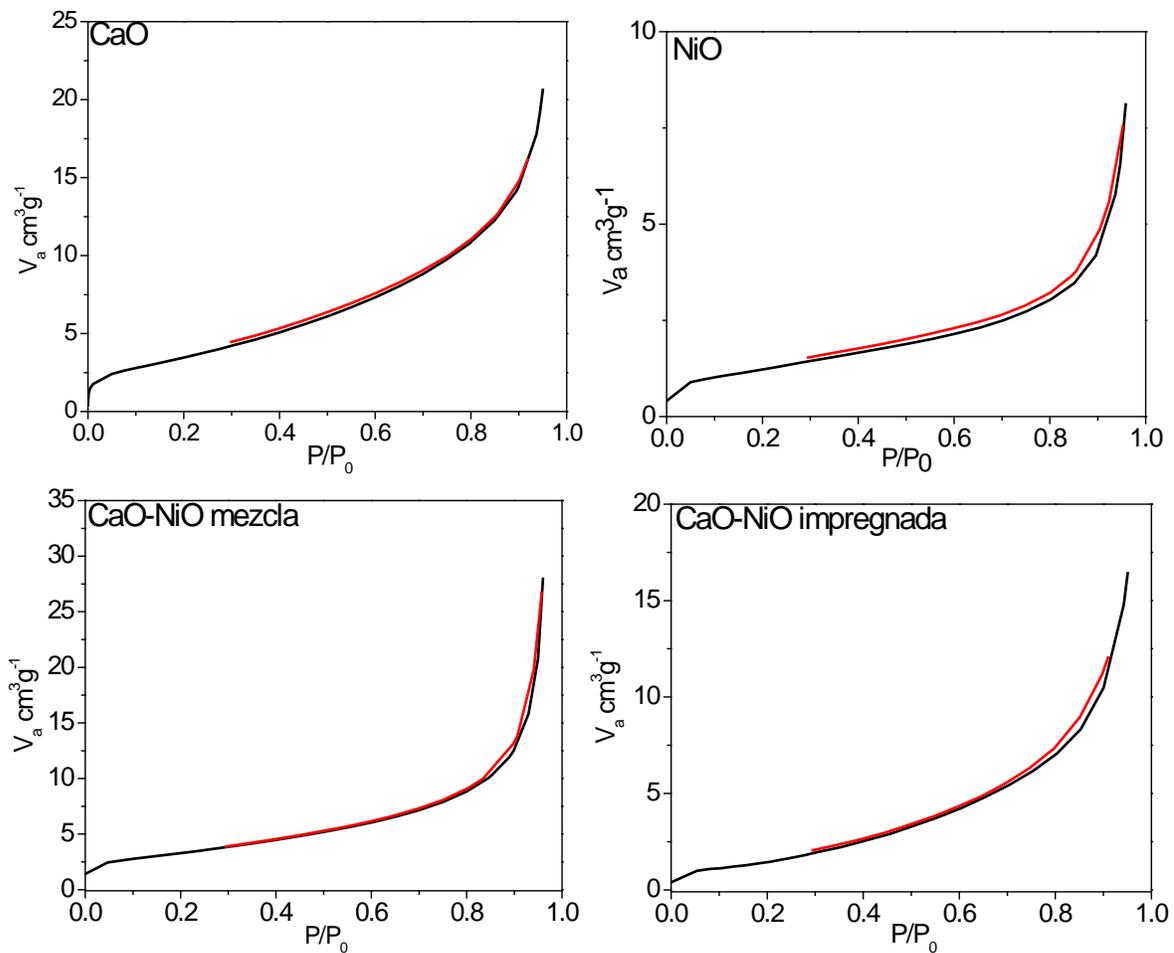


Figura 9. Isotermas de sorción de  $N_2$  a 77 K para los óxidos de calcio y níquel, así como para los dos compósitos.

## 4. Resultados de Caracterización

Estas isothermas corresponden a la isoterma tipo II según la IUPAC [7] que es característica de la adsorción en sólidos no porosos o macroporosos donde se completa la monocapa y a partir de la cual comienza la adsorción en multicapas.

En la tabla 4 se presentan los resultados obtenidos sobre las áreas superficiales específicas de las muestras. Se puede observar que el área de los compósitos depende del área superficial de cada uno de los componentes. Las muestras, en cuestión de área superficial quedaron en el siguiente orden: CaO>CaO-NiO mezcla>CaO-NiO impregnado>NiO. La calcinación a altas temperaturas sinteriza los cristales mas finos, produciendo una aglomeración y causando una disminución en el área superficial para los óxidos. Esto se confirma en el compósito impregnado ya que se calcina por segunda vez a 600°C que es una temperatura mayor que la temperatura de sinterización para el CaO (~529°C), [8] por lo que el CaO comienza a sinterizar. Por lo tanto, el área superficial del compósito CaO-NiO mezcla y el compósito impregnado decrece en un 14% y 42% con respecto al CaO, respectivamente.

Tabla 4. Áreas superficiales específicas obtenidas por el método BET.

<i>Muestra</i>	<i>A<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</i>
CaO	14
NiO	4.5
CaO-NiO mezcla	12
CaO-NiO impregnada	8

Las muestras tienen diferencias microestructurales (como se ratifica mas adelante con MEB), en éste caso el parámetro a considerar sería el método de síntesis. Por lo tanto, el método de preparación, como se ha reportado en otros trabajos, juega un papel muy importante en la microestructura final de los compósitos lo cual deberá influir en la adsorción.

### 4.1.4 Microscopía electrónica de barrido

El CaO se analizó por la técnica de MEB, con objeto de estudiar la morfología del material. En la figura 10 se presenta una vista general del CaO, observándose una alta heterogeneidad con tamaños de partícula oscilando entre los 2.1 µm y los 12.3 µm y una aglomeración en las partículas.

#### 4. Resultados de Caracterización

En cuanto a la morfología, observamos partículas cúbicas de CaO. Lo que se puede corroborar en la figura 11 a una amplificación mayor. Además, se observa que la superficie de las partículas está agrietada.

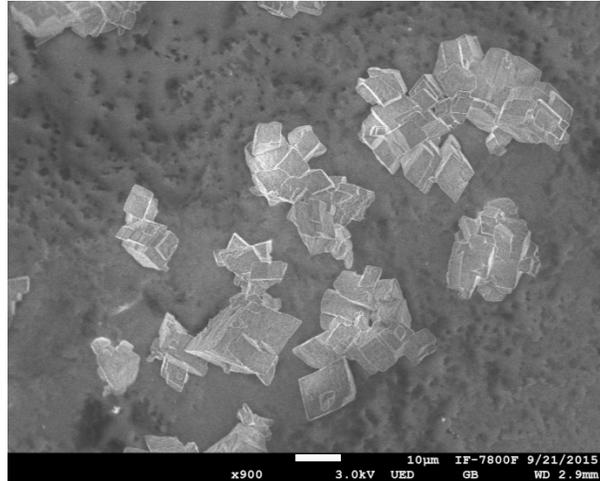


Figura 10. Vista general de la muestra CaO obtenida por MEB con electrones secundarios.

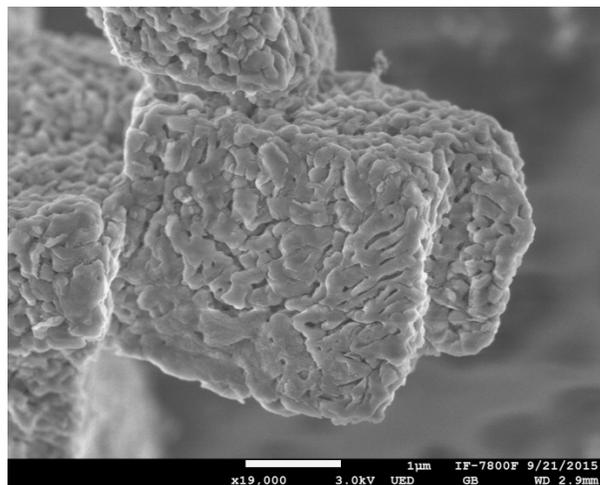


Figura 11. Imagen de una partícula puntual de CaO obtenida por MEB con electrones secundarios.

En la figura 12 se presenta una vista general del óxido de níquel, observándose una alta heterogeneidad con tamaños de partícula oscilando entre los 2 μm y los 31.6 μm.

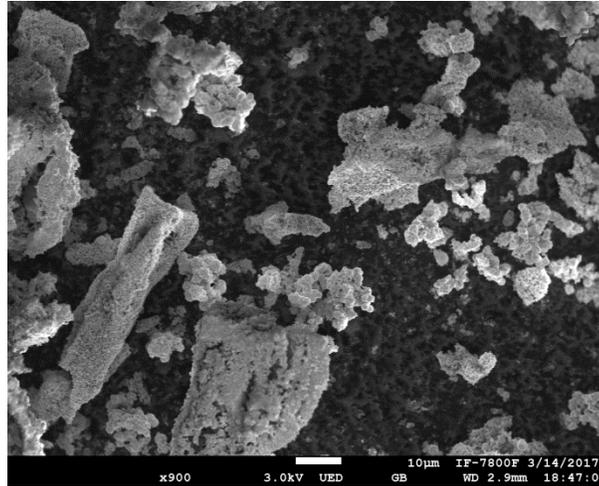


Figura 12. Vista general de la muestra NiO obtenida por MEB con electrones secundarios.

Respecto a la morfología, se observa en la figura 13 pequeñas partículas esféricas agrupadas demostrando una aglomeración en las partículas y se ve claramente que la superficie es irregular. Por lo tanto, el NiO presenta una morfología granular con partículas esféricas de diámetro menor de 1 μm.

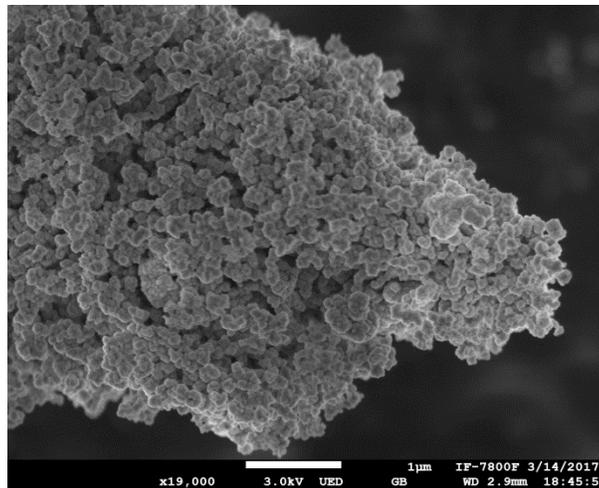


Figura 13. Imagen puntual de NiO obtenida por MEB con electrones secundarios.

En la figura 14 se muestra la imagen de la microestructura del compuesto CaO-NiO preparado por mezcla mecánica. Respecto a la morfología, se puede observar una gran abundancia de partículas cúbicas (similares a las del CaO) que están cubiertas con otras partículas más pequeñas. El grupo de las partículas pequeñas, de aproximadamente 200-300nm, presentan

#### 4. Resultados de Caracterización

morfología poliédrica (Figura 15) y su composición corresponde al NiO sobre la superficie de las partículas de CaO.

Con base en la imagen de la figura 15 y considerando zonas donde las partículas pequeñas fueran identificables, se determinó la distribución del tamaño de partículas poliédricas que están sobre la superficie.

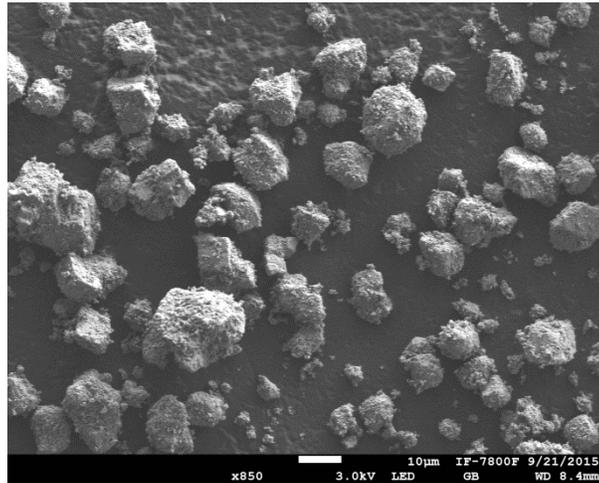


Figura 14. Imagen general del compuesto CaO-NiO mezcla mecánica obtenida por MEB con electrones secundarios.

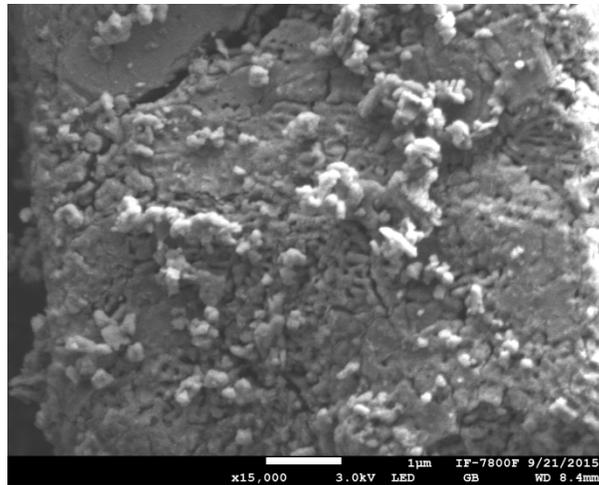


Figura 15. Imagen puntual del compuesto CaO-NiO mezcla mecánica en amplificación 15000x obtenida por MEB con electrones secundarios.

#### 4. Resultados de Caracterización

Tal distribución se muestra en la figura 16 y relaciona el porcentaje en el número de partículas medidas y el tamaño. En la figura 16 se observa que un 56% en el diámetro de las partículas está en el intervalo de 0.06 a 0.20  $\mu\text{m}$  y con un tamaño promedio de 0.13  $\mu\text{m}$ .

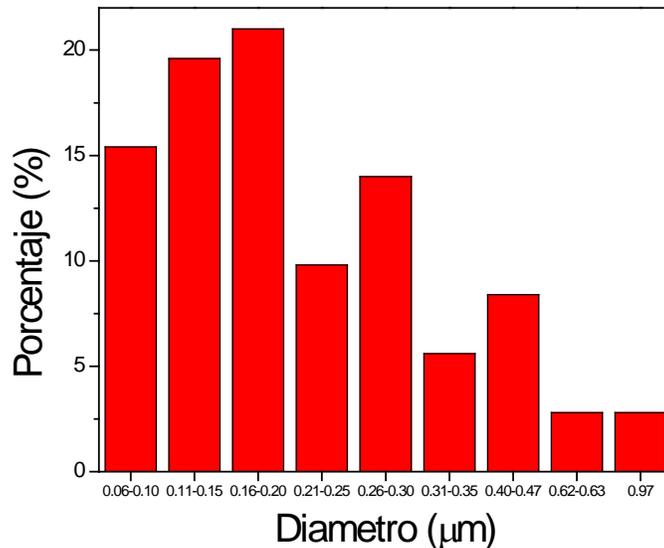


Figura 16. Distribución del tamaño de partícula poliédrica sobre la superficie del CaO para el compuesto CaO-NiO por mezcla mecánica.

En la figura 17 se muestra una vista general del compuesto CaO-NiO preparado por impregnación incipiente, observándose una alta heterogeneidad, con superficie irregular y con cierta aglomeración de partículas. Esta aglomeración es debida al segundo tratamiento térmico al cual fue sometido el material.

En cuanto a la morfología, se observan partículas poliédricas. Estas partículas se han encontrado depositadas e incrustadas sobre la superficie del CaO (Figura 18) que corresponden al NiO después de la impregnación y el calentamiento del material. Con base en la imagen de la figura 18 y considerando las zonas donde las partículas incrustadas fueran identificables, se determinó la distribución del tamaño de éstas partículas. Esta distribución se muestra en la figura 19 y relaciona el porcentaje en el número de partículas medidas y el tamaño. Se observa que 73.8% de las partículas depositadas está en el intervalo de 0.02 a 0.05  $\mu\text{m}$  y con tamaño promedio de alrededor de 0.09  $\mu\text{m}$ . Ésta estimación cuantitativa sugiere la presencia de nanopartículas.

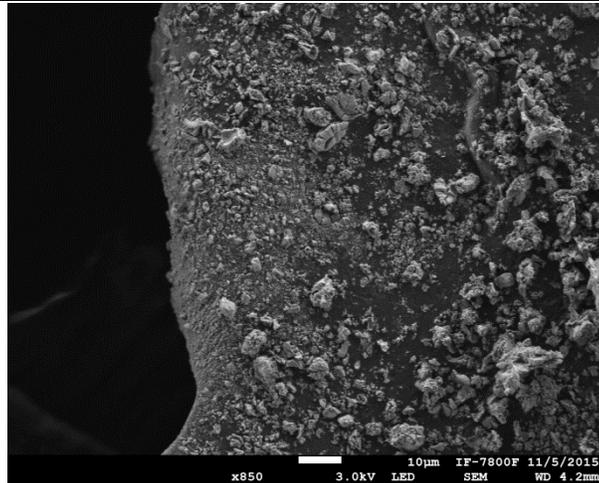


Figura 17. Imagen general del compuesto CaO-NiO impregnado obtenida por MEB con electrones secundarios.

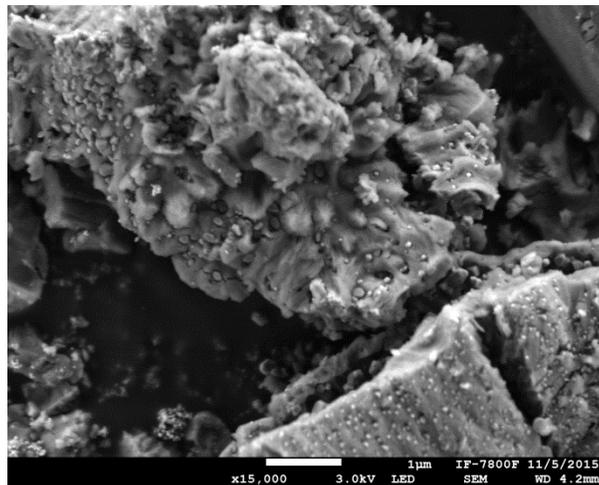


Figura 18. Imagen puntual del compuesto CaO-NiO impregnado en amplificación 15000x obtenida por MEB con electrones secundarios.

Debido a la existencia de partículas muy pequeñas en la superficie del material, el alcance de ésta técnica no permitió establecer la forma y tamaño de éstas partículas, esto se demostrará mas adelante con HRTEM.

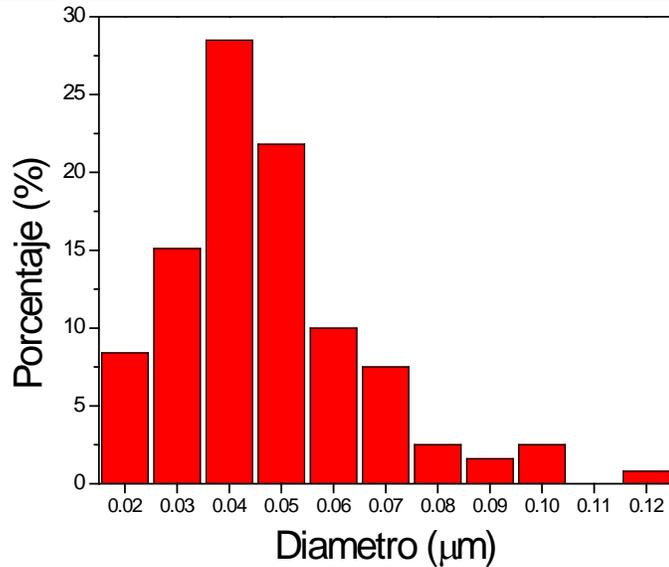


Figura 19. Distribución del tamaño de las partículas incrustadas en el compuesto CaO-NiO impregnado.

Mediante la espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés), se detectó la presencia de los elementos que conforman la muestra mediante un mapeo químico de elementos. La figura 20 muestra el mapeo de elementos químicos del compuesto preparado por impregnación incipiente. En este caso, se observa que las partículas pequeñas incrustadas contienen níquel y lo más probable es que sea NiO (como se mencionó anteriormente) con lo que se evidencia que la mayoría de las partículas de NiO están sobre la superficie.

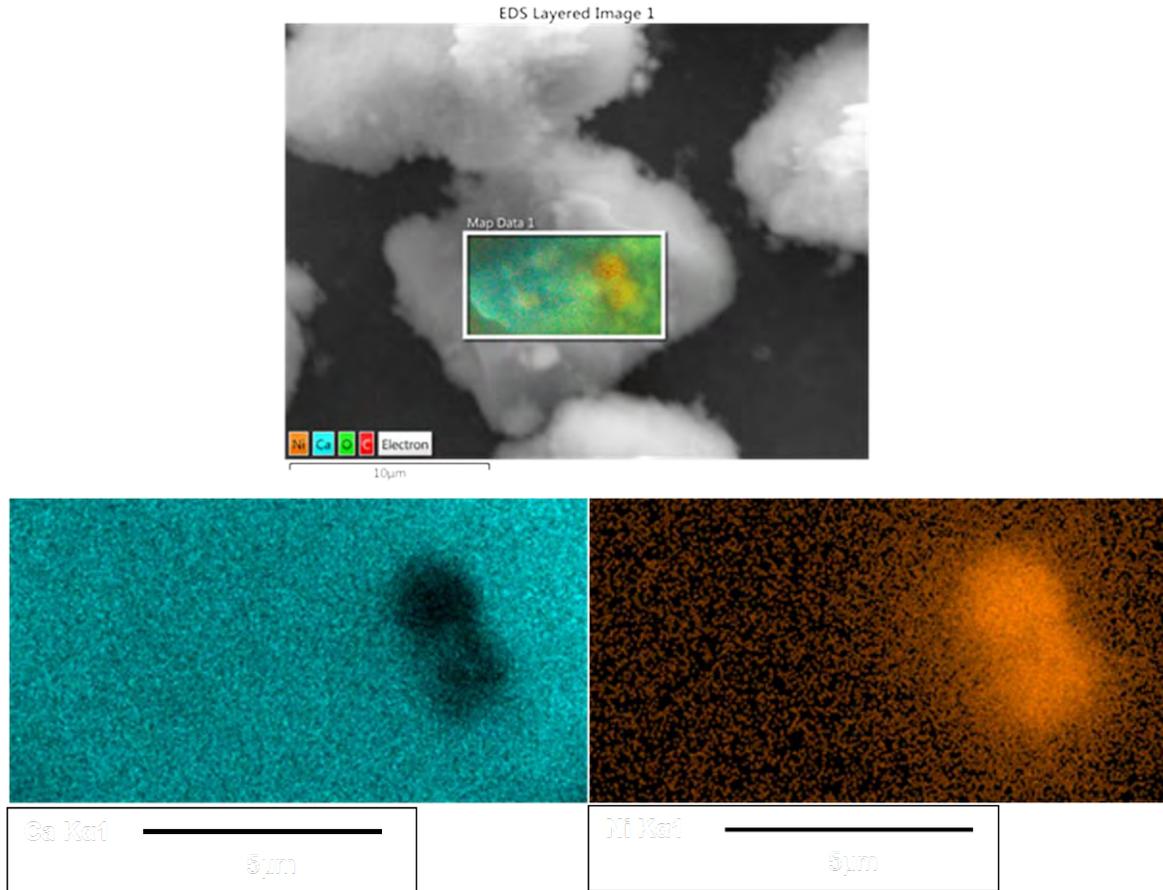


Figura 20. Mapeo químico de elementos de la superficie del compuesto CaO-NiO impregnado.

La comparación de la forma y el tamaño de partícula analizada por MEB, al usar la ruta de preparación por mezcla mecánica del compuesto CaO-NiO, se encontraron partículas cristalinas de 200-300 nm y morfología poliédrica. Mientras que al preparar el compuesto CaO-NiO por ruta de impregnación incipiente, también se observó la morfología poliédrica; la cual está formada por partículas muy pequeñas que va desde 0.02 µm o 20 nm que están depositadas o incrustadas en la superficie.

### ***4.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión***

Se hizo un análisis más fino de la microestructura del compuesto CaO-NiO preparado por impregnación incipiente. El estudio de éste material por medio de ésta técnica permitió

#### 4. Resultados de Caracterización

---

conocer en detalle el tamaño y la morfología de las partículas más pequeñas que se mencionan en el análisis realizado por MEB. El aspecto general de ésta muestra se observa en la figura 21, donde se muestra una vista general de campo claro. Esta figura indica que los polvos presentan una morfología muy irregular, también se puede corroborar la aglomeración de partículas.

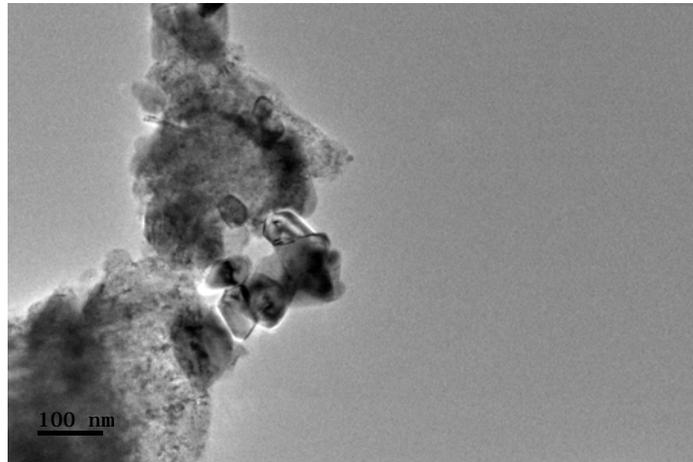


Figura 21. Imagen general por microscopía electrónica de transmisión del compuesto CaO-NiO impregnado.

Las zonas oscuras son producidas por la dificultad de transmisión del haz de electrones a través de la muestra, debido a la aglomeración de partículas presentes. Concerniente a las partículas más pequeñas, se realizó un análisis de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés). En la figura 22 se presenta una imagen de HRTEM y su correspondiente transformada de Fourier. En éste caso la fase cristalina identificada fue NiO.

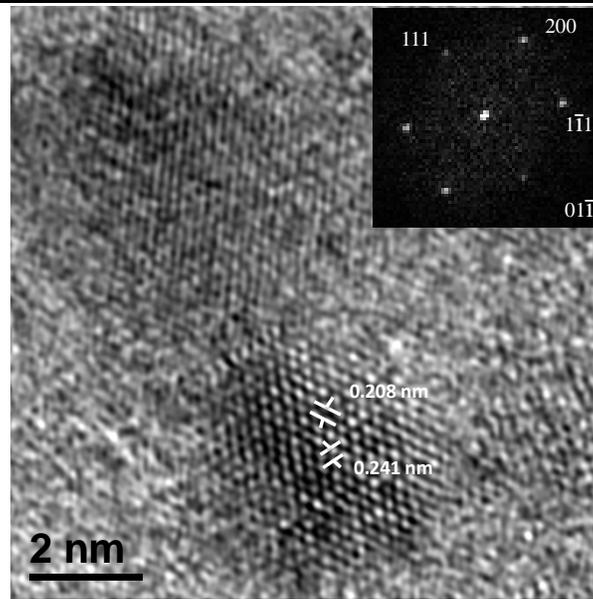


Figura 22. Imagen de HRTEM del compuesto CaO-NiO impregnado, donde se identificaron nanopartículas de NiO. La inserción es su transformada de Fourier, en la dirección  $[01\bar{1}]$ .

El tamaño de los cristales es de 2-3 nm, aunque se observó en MEB que su tamaño varía desde nanómetros a micrómetros. Además, en la transformada de Fourier (insertado en la figura 22), se pueden observar alineaciones de los puntos brillantes de las reflexiones cristalinas, en los que a partir de la distancia entre dos puntos atravesando el centro, se determina la distancia interplanar  $d$  y calculando el recíproco (ya que se trabaja en el espacio recíproco) se obtienen las distancias interplanares que indican la existencia de NiO, la cual es una fase cúbica centrada en las caras con grupo espacial  $(Fm\bar{3}m)$  y en la dirección  $[01\bar{1}]$ . Las distancias calculadas correspondientes a los planos se observan en la tabla 5.

Tabla 5. Indexación de la transformada de Fourier mostrada en la figura 22 (PDF 47-1049).

$d \text{ \AA}$	Planos	Fase
2.08	200	NiO
2.41	111	NiO

En la figura 23 se muestra la simulación de la nanopartícula de NiO con el software SimulaTEM, en el eje de zona  $[01\bar{1}]$  con estructura FCC, compuesta por 125 átomos.

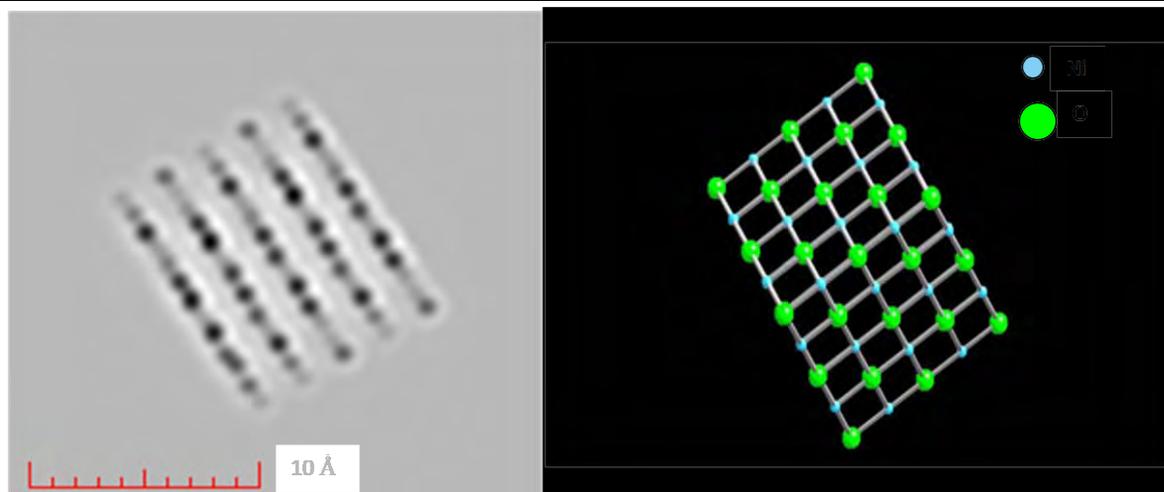


Figura 23. Imágenes simuladas de las nanopartículas de NiO en el eje de zona  $[01\bar{1}]$ .

Se observa una gran similitud entre la partícula simulada y la obtenida en el MET, con ello se confirma que las nanopartículas corresponden a la fase NiO.

Con base en los resultados anteriores, se puede establecer que el método de preparación por impregnación incipiente es un método adecuado para obtener nanopartículas. Este método de preparación implica un tamaño variado de partículas de NiO que se forman en la calcinación de la impregnación. El efecto que tiene el tamaño de partícula es como una medida de la fracción de átomos de metal en la superficie y por lo tanto disponible para los reactantes que entran [9], por lo que las nanopartículas de NiO tienen un mayor número de átomos sobre la superficie.

### ***4.2 Estudio de la reactividad de superficie en las muestras por TPD***

#### ***4.2.1 Análisis cualitativo de TPD con CO<sub>2</sub>***

##### ***4.2.1.1 CaO puro***

Se analizó la interacción entre el CO<sub>2</sub> y óxido de calcio puro por TPD (Temperature Programed Desorption, por sus siglas en inglés), donde el gas se sorbe y luego se desorbe. En la figura 24 se muestra el resultado a través de la curva de intensidad de los picos de

#### 4. Resultados de Caracterización

desorción del gas en función de la temperatura (desde temperatura ambiente hasta 850°C). Se observan tres diferentes picos, los cuales están centrados o tienen su máximo de temperatura a 88, 318 y 563°C (Tabla 6).

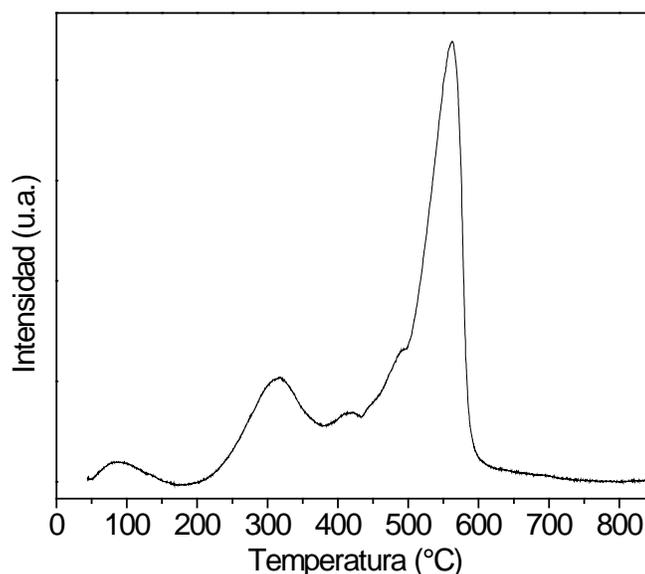


Figura 24. Curva de CO<sub>2</sub>-TPD para la muestra CaO.

El primer pico (88°C) muestra que hubo una sorción de CO<sub>2</sub> en el CaO y debido a la baja temperatura en que se desorbió se atribuye una fisisorción superficial del gas. Además, la intensidad del pico de desorción es pequeña por lo que se puede asociar a que se ocuparon pocos sitios básicos en la superficie del CaO para la fisisorción del CO<sub>2</sub>; pero también menos sitios básicos del CaO están ocupados por CO<sub>2</sub> quimisorbido ya que se ha reportado que el CaO se carbonata desde temperatura ambiente [10] y se comprobó con los datos FTIR para ésta muestra (sección 4.1.2). En el segundo pico (318°C) se necesitó mayor temperatura para desorber el CO<sub>2</sub> del CaO por lo que se puede atribuir a una sorción química (quimisorción) del gas, no sólo en la superficie, sino que también en una parte del volumen del CaO por lo que se incrementa la cantidad de sitios básicos de Lewis en los que se quimisorbe el CO<sub>2</sub> y esto se asocia al incremento de la intensidad del pico de desorción. Finalmente se observa el pico con la mayor intensidad (563°C) asociado a una mayor cantidad de sitios básicos de Lewis del CaO en los que se quimisorbió el CO<sub>2</sub> formando CaCO<sub>3</sub> ya que la carbonatación a ésta temperatura se puede asociar a todo el volumen debido al proceso de difusión del gas (se comprobará con TGA). Debido a que el último pico de desorción es a mayor temperatura

#### 4. Resultados de Caracterización

(563°C) se atribuye una sorción química del gas (quimisorción), ya que se necesitó una mayor temperatura para desorber el CO<sub>2</sub> en todo el material.

Tabla 6. Intensidades de TPD para el CaO.

Muestra	Intervalo de Temperatura (°C)	Temperatura máxima del Pico (°C)
CaO	48-166	88
	206-373	318
	434-600	563

##### 4.2.1.2 Muestra CaO-NiO mezcla

La figura 25 muestra la intensidad de los picos de desorción del CO<sub>2</sub> en función de la temperatura. Se observan tres picos de desorción diferentes para la muestra CaO-NiO mezcla. El primer pico está centrado a una temperatura de 90°C, el segundo tiene una temperatura máxima de 304°C y por último el de mayor intensidad tiene una temperatura máxima de 550°C. Estos tres picos indican la sorción de CO<sub>2</sub> atribuible al CaO, lo cual se confirmará posteriormente. Los resultados para la muestra CaO-NiO mezcla se presentan en la tabla 7.

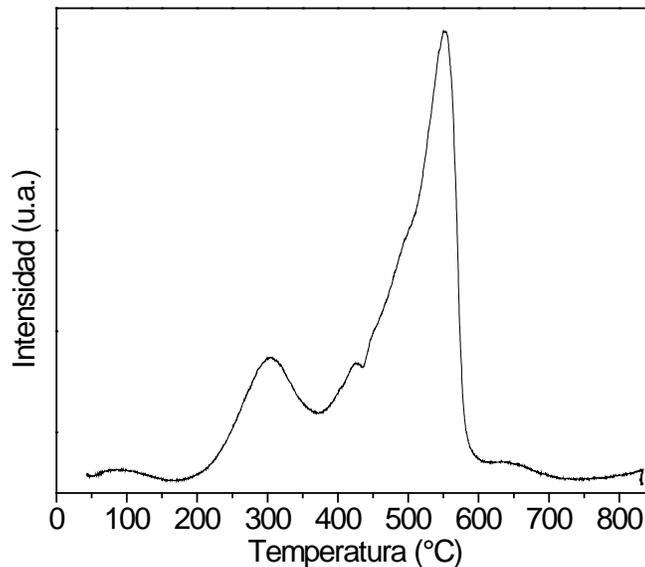


Figura 25. Curva de CO<sub>2</sub>-TPD para la muestra CaO-NiO mezcla.

## 4. Resultados de Caracterización

Cuando el pico de desorción se observa a 90°C se atribuye una sorción física (también se considera poco CO<sub>2</sub> quimisorbido del medio ambiente que no se desorbe a ésta temperatura) sólo en la superficie debido a la baja temperatura en la que ocurre. Además, la intensidad del pico es pequeña a lo que se asocia muy pocos sitios básicos del CaO ocupados por el CO<sub>2</sub> fisisorbido en la superficie del material. En el segundo pico no sólo la intensidad se incrementa, también aumenta la temperatura de desorción (305°C). El primer punto descrito (incremento de la intensidad) confirma que hay una mayor cantidad de sitios básicos ocupados con el CO<sub>2</sub>, mientras que el segundo punto descrito (incremento de temperatura) indica que el CO<sub>2</sub> es quimisorbido en la superficie y parte del volumen en el CaO por lo que necesita de mayor energía para desorberlo. El tercer pico de desorción a una temperatura de 550°C indica una quimisorción del CO<sub>2</sub> en el CaO formando CaCO<sub>3</sub> en el material y la mayor intensidad de éste pico se asocia a que una gran cantidad de sitios básicos del CaO están ocupados con el CO<sub>2</sub> quimisorbido. En éste material los sitios básicos vienen dados por el CaO ya que el NiO no sorbe CO<sub>2</sub> (se comprobará con TGA).

Tabla 7. Intensidades de TPD para el CaO-NiO mezcla.

Muestra	Intervalo de Temperatura (°C)	Temperatura máxima del Pico (°C)
CaO-NiO mezcla	53-154	90
	181-374	304
	375-605	550

### 4.2.1.3 Muestra CaO-NiO impregnada

La figura 26 muestra el resultado del experimento TPD a través de la curva de intensidad de los picos de desorción del CO<sub>2</sub> en función de la temperatura. Esta figura muestra la desorción del CO<sub>2</sub> en la muestra CaO-NiO impregnada mediante tres picos, los cuales son similares a los que se observan para las muestras CaO pura y CaO-NiO mezcla. El primer pico de desorción se encuentra con un máximo de temperatura de 90°C, el segundo pico corresponde a una temperatura de 309°C y el tercer pico está centrado en una temperatura máxima de 551°C. Los resultados se presentan en la tabla 8.

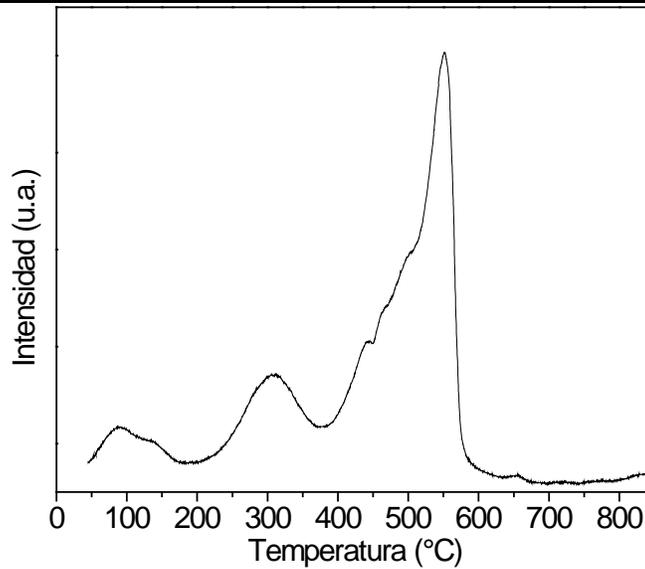


Figura 26. Curva de CO<sub>2</sub>-TPD para la muestra CaO-NiO impregnada.

El primer pico es el de menor intensidad y está centrado en la menor temperatura de 90°C (figura 26) y se puede atribuir a que el CO<sub>2</sub> está fisisorbido al igual que en las muestras anteriores en la superficie del CaO, ocupando muy pocos sitios básicos del mismo (CaO). Por otro lado, el segundo pico de mayor intensidad y centrado a una mayor temperatura (309°C) que el primero, por lo que se asocia que el CO<sub>2</sub> ocupa una mayor cantidad de sitios básicos superficiales del CaO y el gas está quimisorbido en la superficie y parte del volumen del óxido de calcio. Por último, el CaO presenta un pico centrado a 551°C por lo que a ésta temperatura se puede asociar la quimisorción del gas en el CaO formando CaCO<sub>3</sub> en la superficie y el volumen del sólido; además a esto se relaciona la mayor intensidad de éste pico ya que se puede asociar a la mayor cantidad de sitios básicos ocupados por el CO<sub>2</sub> quimisorbido no sólo en la superficie sino también en el volumen del material.

Tabla 8. Intensidades de TPD para el CaO-NiO impregnada.

Muestra	Intervalo de Temperatura (°C)	Temperatura máxima del Pico (°C)
CaO-NiO impregnada	45-173	90
	204-372	309
	385-592	551

#### 4. Resultados de Caracterización

---

El comportamiento de desorción de  $\text{CO}_2$  se presentó en las figuras 24-26 para cada una de las muestras. Es evidente que la intensidad de cada pico de desorción se asocia a la cantidad de sitios básicos ocupados por el  $\text{CO}_2$ , es decir, es proporcional a la cantidad sorbida originalmente o proporcional a la cobertura superficial y volumétrica ya que en el CaO existe un proceso de difusión del gas como se comprobará más adelante en TGA. Además, la posición del pico (máxima temperatura) está relacionada a la fuerza de unión a la superficie, es decir, cuanto mayor sea la temperatura mas fuerte es el enlace. En el caso de las tres muestras la fisisorción del  $\text{CO}_2$  en el CaO se tiene a una temperatura  $\sim 90^\circ\text{C}$  correspondiendo al primer pico de desorción de cada una de las muestras. Cabe mencionar que el primer pico ( $90^\circ\text{C}$ ) de las muestras es muy pequeño en intensidad por lo que a ésta temperatura la cantidad fisisorbida originalmente es muy poca. En la caso de la quimisorción del  $\text{CO}_2$  en el CaO de las tres muestras se tiene a una temperatura  $\sim 318^\circ\text{C}$  correspondiendo al segundo pico de desorción y de mayor intensidad que el primer pico de cada muestra. La mayor intensidad corresponde al tercer pico de cada una de las muestras a una temperatura de  $\sim 550^\circ\text{C}$  y se puede asociar a una mayor cantidad de sitios básicos del CaO ocupados por el gas quimisorbido en la superficie y el volumen de la muestra debido al proceso de difusión. Estos aumentos en los picos es una clara correlación entre el incremento del contenido de  $\text{CO}_2$  en la muestra.

Por otra parte, cabe mencionar que el pico de quimisorción de mayor intensidad de las muestras que contienen el NiO se mueven a menor temperatura,  $\sim 13^\circ\text{C}$  menos con respecto a la temperatura del pico de quimisorción del CaO puro ( $563^\circ\text{C}$ ), lo cual se sugiere que esto puede ser debido a que al agregar NiO éste tiene una interacción de tipo electrónica con el CaO [11,12] en la superficie del mismo, lo que desestabiliza la interacción  $\text{CO}_2$ -CaO, por lo que los sitios básicos de CaO liberan  $\text{CO}_2$ ; donde Siow Hwa Teo et al. [5] obtuvieron éste mismo resultado para  $\text{CO}_2$ -TPD con un compósito CaO-NiO. En base a ello, se establece que el NiO desestabiliza el proceso de quimisorción-desorción del  $\text{CO}_2$  en el CaO.

---

### 4.2.2 Análisis de TPD con CO

#### 4.2.2.1 CaO puro

En la figura 27 se muestra que hubo sorción de CO debido a dos picos de desorción en la gráfica. El primer pico está centrado a una temperatura máxima de 340°C y el segundo se localiza a una temperatura máxima de 500°C. La intensidad del primer pico es mucho mayor que la del segundo, indicando que hubo una sorción de CO mucho mayor que la del segundo ya que la intensidad del segundo pico es muy pequeña lo que lo hace casi imperceptible. Debido a que el primer pico se localiza a bajas temperaturas se asocia a una fisisorción de CO, además de que no existen indicaciones de que forme carbonato en el CaO[10] por lo que el CO sólo se fisisorbe en el material (CaO puro).

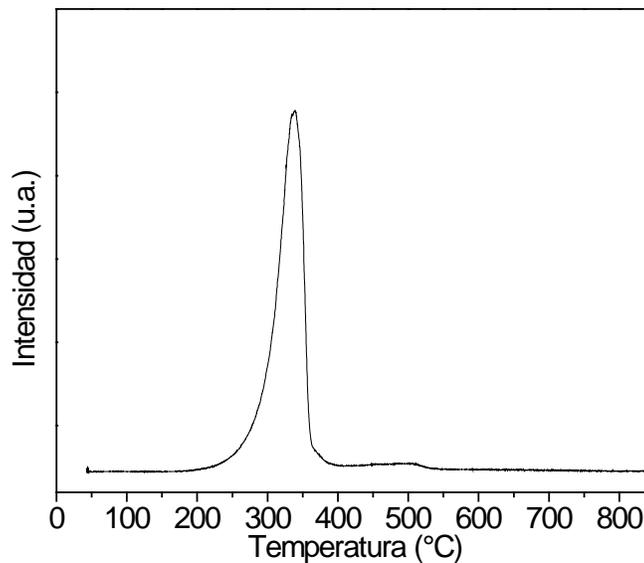


Figura 27. Curva de CO-TPD para la muestra CaO.

#### 4.2.2.2 Muestra CaO-NiO mezcla

En la figura 28 se muestran dos picos de desorción del gas para el compuesto CaO-NiO mezcla. Esto se puede atribuir a que el CO puede sorberse en dos sitios diferentes. El primer pico y con mayor intensidad está centrado en una temperatura máxima de 286°C, esto puede indicar que éste primer pico de desorción pertenece al CO desorbido del NiO ya que a 250°C

## 4. Resultados de Caracterización

el CO sorbido a temperatura ambiente se desorbe del NiO [13]. La mayor intensidad del primer pico se puede asociar a que hay mayor cantidad de gas adsorbido en la superficie del material (NiO). El segundo pico se localiza a una temperatura máxima de 361°C lo que puede indicar que éste pico de desorción pertenece al CO desorbido por el CaO. Éste segundo pico (361°C) correspondería al primer pico (340°C) del CaO puro. También se observó que la intensidad del segundo pico de desorción decrece, esto se relaciona con el bajo contenido de gas sorbido en la superficie del material (CaO). En el caso del CaO el CO sólo se fisisorbe, pero en el caso del NiO debido a que el pico se localiza a bajas temperaturas esto sugiere que la energía de interacción del CO con el NiO es muy baja [13]. Entonces se puede considerar que las moléculas del CO también están fisisorbidas en el NiO. Los picos observados para ésta muestra representan una fisisorción de CO tanto en el NiO (286°C) como en el CaO (361°C).

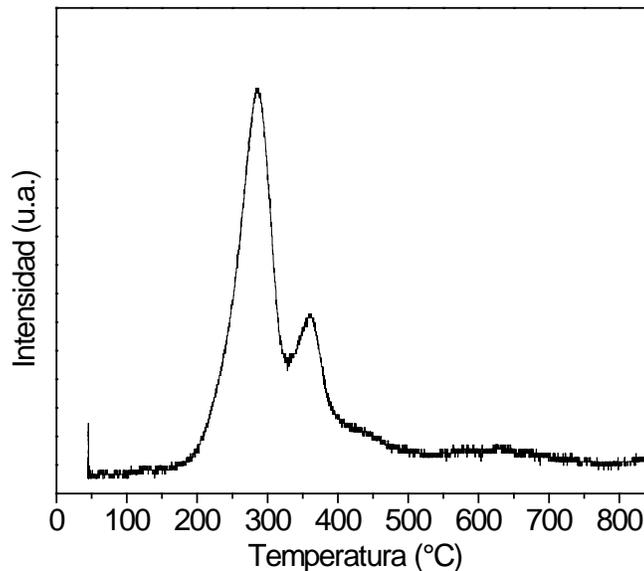


Figura 28. Curva de CO-TPD para la muestra CaO-NiO mezcla.

### 4.2.2.3 Muestra CaO-NiO impregnada

En la figura 29 se muestra el resultado de los experimentos TPD mediante la curva de intensidad de los picos de desorción del gas en función de la temperatura (desde temperatura ambiente hasta 850°C). En esta figura se observa la sorción del gas a través de dos picos de desorción, éstos picos están centrados en una temperatura máxima de 315°C correspondiente

#### 4. Resultados de Caracterización

---

al primer pico y de menor intensidad, y a 680°C de mayor intensidad. Como se mencionó anteriormente (sección 4.2.2.1), el primer pico localizado a baja temperatura (315°C) se puede atribuir a la fisisorción del CO en el CaO, ya que para el caso del CaO sólo ocurre el fenómeno de fisisorción [10]. Además como la intensidad de éste primer pico es muy pequeña se puede asociar una pequeña cantidad de CO fisisorbido en el CaO. Por otra parte, el segundo pico de mayor intensidad que el primero se localiza a alta temperatura (680°C) esto se puede atribuir a la desorción de CO<sub>2</sub> que se quimisorbió en el CaO, ya que esto es congruente con la temperatura de desorción de CO<sub>2</sub> por el CaO (~550°C). Esta desorción de CO<sub>2</sub> se atribuye también a la oxidación de CO por el NiO formando CO<sub>2</sub> y quimisorbiéndose en el CaO. En la reacción de oxidación de CO, al principio el CO está débilmente unido (fisisorción) al NiO. Luego pasa de la fisisorción a la quimisorción ya que el CO se une fuertemente al NiO, entonces un átomo de oxígeno del NiO y el CO quimisorbido se unen para formar CO<sub>2</sub> y níquel metálico. Cabe mencionar que la oxidación del CO por el NiO se lleva a cabo desde temperatura ambiente en el NiO rico en oxígeno comprobado por Kazuko Sakuma et al. [13]. Debido a la interacción entre el CaO y el NiO, el NiO convive con los oxígenos del CaO por lo que el NiO queda enriquecido de oxígeno en ésta interacción superficial, entonces se da la oxidación de CO por el NiO [13]. Los picos observados para ésta muestra representan una fisisorción de CO en el CaO correspondiente al primer pico (315°C) y una quimisorción de CO en el NiO correspondiente al segundo pico (680°C). La gran intensidad del segundo pico se puede asociar a una mayor cantidad de CO quimisorbido en el NiO formando CO<sub>2</sub> que a su vez se quimisorbe en el CaO y después lo desorbe.

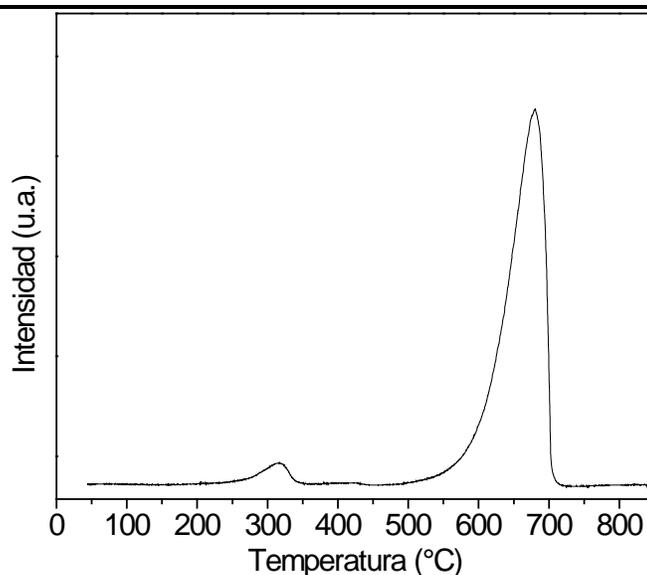


Figura 29. Curva de CO-TPD para la muestra CaO-NiO impregnada.

Las figuras 27-29 muestran los picos de desorción de gas para cada una de las muestras, comprobando la sorción de gas. Las tres muestras presentan picos a temperaturas menores de 400°C lo que corresponde a una fisorción del CO en la superficie de las muestras, sólo se observó un pico pequeño a 500°C para el CaO puro pero también es indicativo de fisorción de CO ya que no se forma carbonato en el CaO como se mencionó anteriormente. El primer pico de desorción de la muestra CaO puro y CaO-NiO impregnada corresponden a una fisorción de CO en el óxido de calcio, pero para el compuesto CaO-NiO mezcla indica una fisorción de CO en el óxido de níquel ya que como se mencionó anteriormente el CO se desorbe a ~250°C del NiO. En la muestra CaO-NiO impregnada la intensidad de éste primer pico es muy pequeña sugiriendo que hay poca cantidad de CO fisorbido en el CaO. El segundo pico de desorción del compuesto CaO-NiO mezcla indica la desorción de CO fisorbido en el CaO y se puede atribuir poca cantidad de CO fisorbido asociado a la baja intensidad del pico.

Cabe mencionar que si las moléculas de gas reaccionan sobre la superficie de la muestra, también pueden detectarse los productos de las reacciones ya que la producción de CO<sub>2</sub> en la superficie se origina cuando el CO reacciona con el oxígeno del NiO de acuerdo a la ecuación:



ésta reacción se ve favorecida en el compuesto CaO-NiO impregnado debido a las nanopartículas de NiO ya que tienen el efecto de gran superficie con lo que poseen una elevada actividad superficial, dejando al NiO enriquecido de oxígenos por la interacción con el CaO. Después de que las nanopartículas oxidan al CO, se quimisorbe en el CaO formando CaCO<sub>3</sub>. El único pico que se localiza a altas temperaturas (680°C) correspondiente a la muestra CaO-NiO impregnada se puede atribuir a la desorción de CO<sub>2</sub>, donde el CO<sub>2</sub> quimisorbido por el CaO fue formado por el NiO y se redujo el NiO. Debido a la quimisorción del dióxido de carbono en el CaO se puede atribuir la poca fisisorción de CO en el CaO observada en el primer pico (315°C).

### ***4.3 Actividad de sorción de CO<sub>2</sub>***

La primera aproximación al comportamiento de las muestras analizadas en secciones anteriores, se realizó mediante un análisis termogravimétrico para conocer la capacidad de sorción de CO<sub>2</sub> en condiciones de atmósfera seca y con una rampa de 5°C/min en experimentos dinámicos. También se realizaron las pruebas experimentales isotérmicas durante 180 minutos, con las que se han validado cuatro diferentes modelos cinéticos. En cada uno de los experimentos isotérmicos, las muestras fueron calentadas hasta la temperatura de interés en presencia de un flujo de N<sub>2</sub> (60 mL/min), cuando la muestra alcanzó la temperatura deseada se cambió el flujo a los gases deseados e inició la medida de la isoterma.

La tabla 9 muestra las condiciones de operación de las diversas pruebas experimentales realizadas en la termobalanza.

#### 4. Resultados de Caracterización

Tabla 9. Condiciones de operación de las pruebas realizadas en la termobalanza Q-500.

<i>Muestra</i>	<i>Gas(mL/min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Masa de muestra (mg)</i>	<i>Tipo de Crisol</i>	<i>Prueba</i>
CaO	CO <sub>2</sub> (60)	30-850	10	Cerámico	Dinámica
CaO-NiO mezcla	CO <sub>2</sub> (60)	30-850	10	Cerámico	Dinámica
CaO-NiO impregnada	CO <sub>2</sub> (60)	30-850	10	Cerámico	Dinámica
NiO	CO <sub>2</sub> (60)	30-850	10	Cerámico	Dinámica
CaO	CO <sub>2</sub> (60)	400	10	Cerámico	Isoterma
CaO	CO <sub>2</sub> (60)	500	10	Cerámico	Isoterma
CaO	CO <sub>2</sub> (60)	550	10	Cerámico	Isoterma
CaO	CO <sub>2</sub> (60)	600	10	Cerámico	Isoterma
CaO	CO <sub>2</sub> (60)	650	10	Cerámico	Isoterma
CaO-NiO mezcla	CO <sub>2</sub> (60)	400	10	Cerámico	Isoterma
CaO-NiO mezcla	CO <sub>2</sub> (60)	500	10	Cerámico	Isoterma
CaO-NiO mezcla	CO <sub>2</sub> (60)	550	10	Cerámico	Isoterma
CaO-NiO mezcla	CO <sub>2</sub> (60)	600	10	Cerámico	Isoterma
CaO-NiO mezcla	CO <sub>2</sub> (60)	650	10	Cerámico	Isoterma
CaO-NiO impregnada	CO <sub>2</sub> (60)	400	10	Cerámico	Isoterma
CaO-NiO impregnada	CO <sub>2</sub> (60)	500	10	Cerámico	Isoterma
CaO-NiO impregnada	CO <sub>2</sub> (60)	550	10	Cerámico	Isoterma
CaO-NiO imprgnada	CO <sub>2</sub> (60)	600	10	Cerámico	Isoterma
CaO-NiO impregnada	CO <sub>2</sub> (60)	650	10	Cerámico	Isoterma

##### 4.3.1 Resultados experimentales dinámicos en TGA con CO<sub>2</sub>

En la figura 30 se muestran las curvas de ganancia de peso en función de la temperatura realizadas en las condiciones detalladas en la tabla 9, para las muestras analizadas. En cada experimento, excepto para el NiO, se observa una ganancia en peso inicial en temperaturas entre los 300 y 552°C. En la muestra CaO puro, CaO-NiO mezcla y CaO-NiO impregnada ésta ganancia de peso es de ~18% y sigue aumentando para los compósitos, mientras que el NiO no presenta una ganancia de peso a ninguna temperatura. En ésta primera etapa se indica el proceso de quimisorción del CO<sub>2</sub> sobre la superficie de las muestras lo que conlleva a la formación de una capa externa de carbonato de calcio y la fase del NiO sin reaccionar para las

#### 4. Resultados de Caracterización

muestras que tienen óxido de níquel. El CaO presenta dos incrementos significativos de peso entre los 552 y 640°C (20% aprox.) y de 640 a 815°C (6% aprox.), en éste intervalo de temperaturas se observa el proceso de quimisorción de CO<sub>2</sub> en el volumen de la muestra. Después, por encima de éstas temperaturas se observa la pérdida abrupta de peso. Esta pérdida de peso se asocia a la desorción del CO<sub>2</sub>, es decir, la descomposición de CaCO<sub>3</sub> formado.

El compósito CaO-NiO mezcla presenta incrementos entre los 552 y 650°C (16% aprox) y de 650 a 815°C (6% aprox.), por encima de ésta temperatura se observa una pérdida abrupta de peso (igual que en la muestra anterior), hasta valores mínimos de peso a los 850°C. El compósito CaO-NiO impregnado presenta un último incremento entre los 552 y 815°C (2% aprox.). En ambos casos se puede observar la quimisorción de CO<sub>2</sub> a nivel superficial y a nivel volumétrico, tal cual se describió en el caso del CaO.

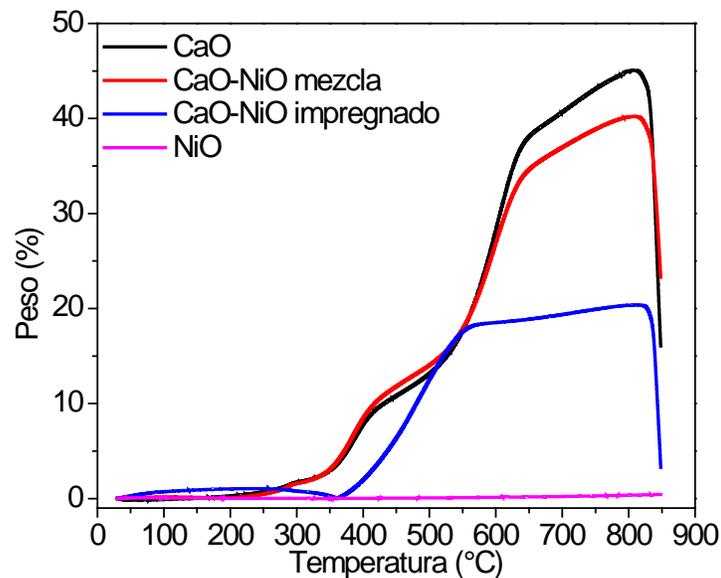


Figura 30. Termograma dinámico para el CaO, CaO-NiO mezcla, CaO-NiO impregnado y NiO. Flujo de aire: CO<sub>2</sub> 60 mL/min. Velocidad de calentamiento: 5°C/min.

Los experimentos dinámicos de captura con flujo de CO<sub>2</sub> en la termobalanza demuestran la quimisorción o captura del dióxido de carbono por el óxido de calcio, ya que el NiO no captura CO<sub>2</sub> (figura 30).

#### 4. Resultados de Caracterización

---

La capacidad de quimisorción de  $\text{CO}_2$  incrementa conforme incrementa la temperatura, ya que la reacción se favorece a altas temperaturas ( $>400^\circ\text{C}$ ) [14].

La muestra  $\text{CaO}$  pura y el compósito  $\text{CaO-NiO}$  mezcla presentan tres incrementos en el peso debido a la quimisorción de  $\text{CO}_2$ , mientras que el compósito  $\text{CaO-NiO}$  impregnado sólo se observan dos incrementos. El primer incremento de peso para cada una de las muestras se asocia a la sorción química del  $\text{CO}_2$  en la superficie del óxido de calcio, en éste inicio la sorción de  $\text{CO}_2$  todavía no se completa. Posteriormente, el segundo incremento para las tres muestras confirma que de acuerdo al incremento de la temperatura aumenta la sorción de  $\text{CO}_2$ . Aunque el incremento en peso para el  $\text{CaO}$  es del 20% aproximadamente, para el compósito  $\text{CaO-NiO}$  mezcla es de 16% aproximadamente y para el compósito  $\text{CaO-NiO}$  impregnado es de 2% aproximadamente. Estas diferencias de incremento de peso entre las muestras se asocia al área superficial de cada muestra (confirmado con BET). En el compósito  $\text{CaO-NiO}$  mezcla, los granos de  $\text{NiO}$  son muy grandes y no están distribuidos uniformemente (comprobado con MEB), por lo que, una mala distribución de  $\text{NiO}$  sobre el  $\text{CaO}$  causa un decremento en el área superficial [14] lo que ocurre al preparar el compósito por mezcla mecánica. En el caso del compósito  $\text{CaO-NiO}$  impregnado el área superficial disminuye considerablemente así como la sorción del  $\text{CO}_2$ , esto se asocia principalmente al segundo tratamiento térmico que se le aplica al material por prepararlo por impregnación incipiente, ya que el  $\text{CaO}$  sinterizó. Al seguir incrementando la temperatura se observa un tercer incremento de peso para las muestras  $\text{CaO}$  puro y el compósito  $\text{CaO-NiO}$  mezcla, mientras que para el compósito  $\text{CaO-NiO}$  impregnado se observa un mínimo incremento de peso en volumen, esto debido a la menor área y la sinterización del  $\text{CaO}$  por el método de síntesis (impregnación incipiente). Este último incremento hasta  $815^\circ\text{C}$  es de 6% para ambas muestras ( $\text{CaO}$  puro y  $\text{CaO-NiO}$  mezcla), el monto es mucho menor que el de la temperatura anterior ( $650^\circ\text{C}$ ), entonces al incrementar la temperatura la capacidad de sorción de  $\text{CO}_2$  disminuye.

El  $\text{CaO}$  ha sido el óxido mas estudiado en cuestión de sorción de  $\text{CO}_2$  y Jensen et al. [15] encontró energías de sorción muy elevadas ( $\text{CaO}$ ). La basicidad es muy grande y lo hace mas reactivo. Por lo que el  $\text{CaO}$  es la excepción como base. El modo de sorción del  $\text{CO}_2$  en el  $\text{CaO}$  es: el  $\text{CO}_2$  es paralelo a la fila de oxígenos, el átomo de carbón está sobre un átomo de oxígeno y los átomos de oxígeno del  $\text{CO}_2$  no están orientados sobre los átomos de  $\text{Ca}$  (cation), formando los enlaces carbonato. El  $\text{CO}_2$  se sorbe sobre los oxígenos del  $\text{CaO}$ . En el

caso del NiO no sorbe CO<sub>2</sub> formando un carbonato, puesto que sería una fase termodinámicamente inestable [16].

### *4.3.2 Resultados experimentales de las isotermas en TGA con CO<sub>2</sub>*

Respecto al análisis de TGA dinámico de la sorción química de CO<sub>2</sub> para todas las muestras, se decidió trabajar con la muestra CaO que tuvo un incremento máximo en peso del 45%. Por lo que se le realizaron varias isotermas en TGA durante 180 minutos, las condiciones se detallaron en la tabla 9. En la figura 31 se presentan los resultados agrupados de forma que se puede observar el efecto de las diferentes temperaturas en el incremento de peso a un tiempo determinado. Se observa que la curva para cada temperatura es una exponencial, es decir, el incremento en el peso es exponencial ya que su variación en el tiempo es proporcional a su valor, lo que implica que crece muy rápidamente con el tiempo. Este incremento o crecimiento exponencial se asocia a que la sorción de CO<sub>2</sub> no sólo se da en la superficie del CaO sino en todo el volumen por lo que se atribuye otro proceso en la carbonatación del CaO llamado difusión. El incremento máximo de peso es de 13.8, 26.3, 35.4, 36.6 y 42.5% a temperaturas de 400, 500, 550, 600 y 650°C, respectivamente. La muestra a temperatura de 600°C solo captura ~1% con respecto a la anterior (550°C), esto puede asociarse a que el material comienza a desorber CO<sub>2</sub> ya que conforme aumenta la temperatura esta reacción se ve favorecida por lo que la captura disminuye; pero también puede deberse a la sinterización del CaO ya que la temperatura en que comienza a sinterizar es ~529°C [8].

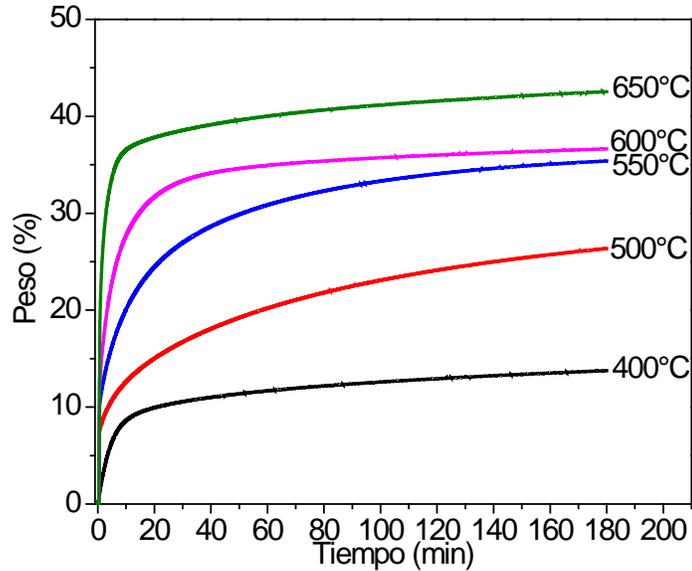


Figura 31. Isotermas de adsorción química de CO<sub>2</sub> del CaO. (Gas: CO<sub>2</sub>).

El mayor incremento en peso para la muestra a 650°C se puede atribuir más claramente a un proceso de difusión y no sólo a la quimisorción de CO<sub>2</sub> en la superficie del CaO por lo que el área superficial y la sinterización son factores que no influyen directamente en la sorción química del CO<sub>2</sub> en éste intervalo de temperaturas.

En cada una de las temperaturas se presenta una rápida captura con un incremento de peso de 8, 13, 24, 31 y 36% durante los primeros 20 minutos del experimento, que es por arriba del 50% del total capturado, y a partir de éste tiempo aumenta más lentamente puesto que al suponer un proceso difusivo éste debe de ser más lento (se comprobará más adelante).

### 4.3.2.1 Tratamiento de los datos experimentales del TGA

Se realizó un análisis cinético para conocer y comprobar si existe uno o varios procesos en la carbonatación del CaO y cuáles son las constantes cinéticas características de los procesos. Con esto se detalló el proceso de captura de dióxido de carbono en el óxido de calcio a las diferentes temperaturas de las isotermas (figura 31), de 400, 500, 550, 600 y 650°C. Para describir la cinética de la captura y determinar los parámetros cinéticos de los datos obtenidos por TGA, se realizó un estudio comparativo de los modelos matemáticos, previa verificación

#### 4. Resultados de Caracterización

---

de su validez [17], primer orden, Avrami-Erofeev, reducción de esfera (Shrinking core, en inglés) y doble exponencial (ver tabla 3, capítulo 3). La descripción de cada modelo se puede observar en los apéndices 1, 2, 3 y 4.

Los datos experimentales (figura 31) se utilizaron para analizar los modelos mencionados anteriormente. La ecuación de cada modelo ( $f(w)$  y  $f(\alpha)$  solo para desorción en reducción de la esfera) se sustituye en la ecuación:  $\frac{dw}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \exp(-\beta) f(w \text{ o } \alpha)$  excepto en el modelo doble exponencial, obteniendo tres diferentes ecuaciones diferenciales. Después, se tomaron unos valores de prueba de los parámetros de cada modelo con base en los datos experimentales y éstas fueron las condiciones iniciales. Posteriormente, se resolvió numéricamente cada ecuación diferencial utilizando las condiciones iniciales con el método Levenberg-Marquardt [18,19] que está implementado en Origin 6.0 por lo que se agregó cada ecuación a éste software y se realizó el ajuste no lineal colocando las condiciones iniciales de cada experimento, por último se compara la curva experimental con la calculada.

En la figura 32 se muestra la gráfica de la comparación de los valores experimentales con los calculados para el modelo doble exponencial. Se observa que la ecuación (16) (Apéndice1) no puede adaptar bien los datos experimentales en todas las temperaturas y sólo ajusta para la temperatura de 400°C en un cierto intervalo ( $w > 0.8$ ). Entonces el modelo doble exponencial no describe completamente el proceso de sorción del CO<sub>2</sub> en el CaO, ya que no toma en cuenta otros procesos como el de sinterización el cual ocurre en éste material como se ha mencionado anteriormente. Además, la tendencia de los valores de alejarse de la media puede deberse a una dependencia entre la captura química en superficie y captura química controlada por procesos difusivos que está marcada en la ecuación del modelo de doble exponencial.

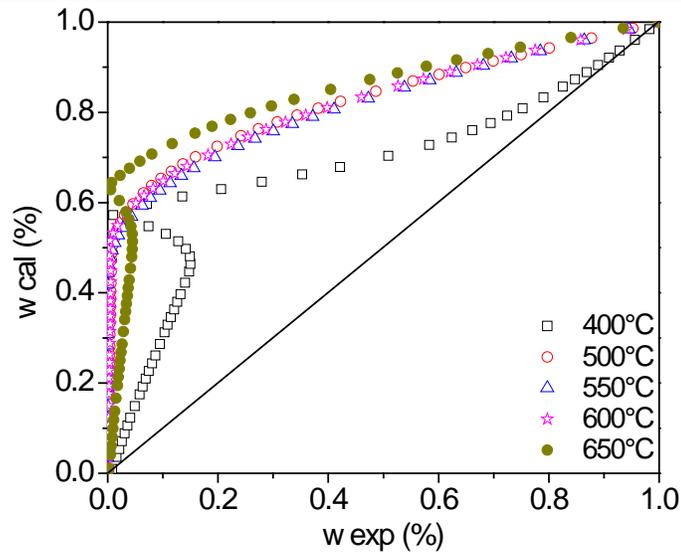


Figura 32. Relación entre los valores de  $w$  calculados y experimentales para el modelo doble exponencial.

De los termogramas obtenidos (Figura 31) se ha calculado  $w$ . En la figura 33 se muestra la gráfica comparando los datos experimentales con los calculados para el modelo primer orden. Se observa un buen ajuste en todas las temperaturas para la ecuación (5) (Apéndice 2). El modelo de primer orden asume una reacción espontánea e irreversible del CaO para formar carbonato de calcio; debido a que las muestras presentan desorción (comprobado con TPD) éste modelo no es adecuado para describir el proceso de sorción de  $\text{CO}_2$ . El buen ajuste de éste modelo se puede atribuir a que sí sucede una nucleación instantánea (ya que los modelos se aplicaron para los primeros 30 s).

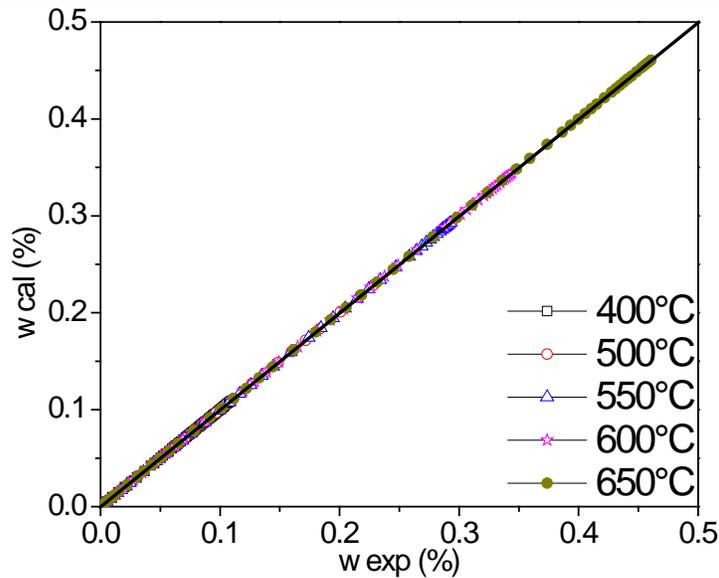


Figura 33. Relación entre los valores de  $w$  calculados y experimentales para el modelo primer orden.

En la figura 34 se muestra la gráfica de la comparación de los valores experimentales con los calculados para el modelo Avrami-Erofeev. Este modelo asume que la transformación del CaO a carbonato de calcio se realiza mediante la nucleación y el crecimiento de la nueva fase, es decir, éste método modela la expansión de la nueva fase. Si  $n=1$  es un crecimiento superficial y en una dimensión,  $n=2$  es un crecimiento en dos dimensiones y  $n=3$  es un crecimiento en tres dimensiones (Apendice 3). En la figura 34 se muestra que la ecuación (9) (Apendice 3) tiene un buen ajuste de los valores experimentales con los calculados en todas las temperaturas. Los valores de  $n$  obtenidos con éste modelo para cada temperatura son igual a uno ( $n=1$ ) lo que significa un crecimiento superficial en una dimensión; excepto el exponente correspondiente a la temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$  que es igual a 1.7 ( $n=1.7$ ) lo que supone que la reacción está controlada por el proceso de difusión ya que éste exponente no es entero y se tiene una fracción de 0.7 [20]. Debido a que éste modelo sugiere una nucleación en la superficie del material y un crecimiento en una dimensión, es un modelo poco adecuado para describir el proceso de sorción de  $\text{CO}_2$ ; aunque deja entre ver que existe un proceso de difusión a  $600^{\circ}\text{C}$ , pero no sólo debería ocurrir a  $600^{\circ}\text{C}$  ya que la difusión se llevaría a cabo en cuanto la capa de  $\text{CaCO}_3$  comience a formarse y esto debería suceder en todas las

temperaturas. El modelo Avrami-Erofeev no describe completamente el proceso de sorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{CaO}$ .

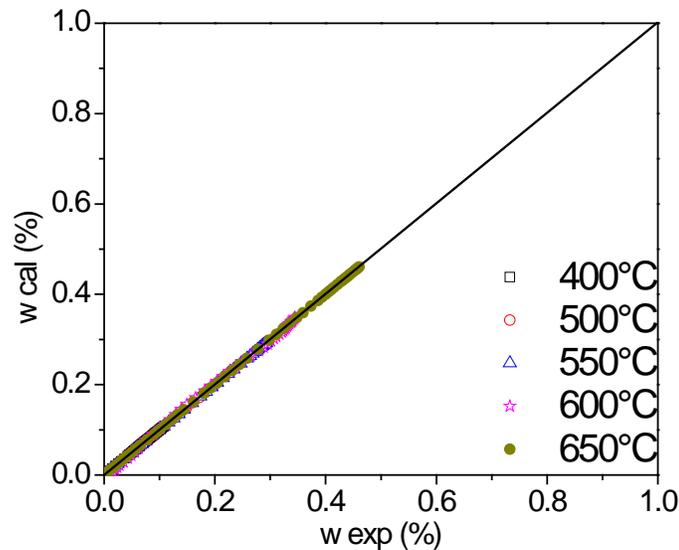


Figura 34. Relación entre los valores de  $w$  calculados y experimentales para el modelo Avrami-Erofeev.

También se realizó el estudio cinético con el modelo de reducción de la esfera (Shrinking Core Model, en inglés), el cual asume que el  $\text{CaO}$  es una partícula esférica que reacciona con el  $\text{CO}_2$  formando una capa de  $\text{CaCO}_3$  y el gas se va difundiendo a través de la capa formada. La ecuación (9) (Apéndice 4) es el caso donde la reacción química es el mecanismo controlable y sucede en la superficie, donde la relación entre el producto ( $w$ ) y el tiempo ( $t$ ) describen esta ecuación. De los termogramas obtenidos se calculó  $w$  para tiempos cortos, durante los primeros 30 s. A partir de éstos datos experimentales se obtuvieron los valores calculados para cada isoterma con la ecuación antes mencionada (ecuación (9) Apéndice 4). La figura 35 muestra la gráfica de la comparación de los valores experimentales con los calculados para cada temperatura. Se observa un buen ajuste de los valores experimentales con los calculados en todas las temperaturas, por lo que se verifica que existe un ajuste adecuado con la ecuación que describe que el  $\text{CO}_2$  se adsorbe en la superficie del  $\text{CaO}$  formando una capa de  $\text{CaCO}_3$  rodeando al  $\text{CaO}$  y dejando  $\text{CaO}$  sin reaccionar.

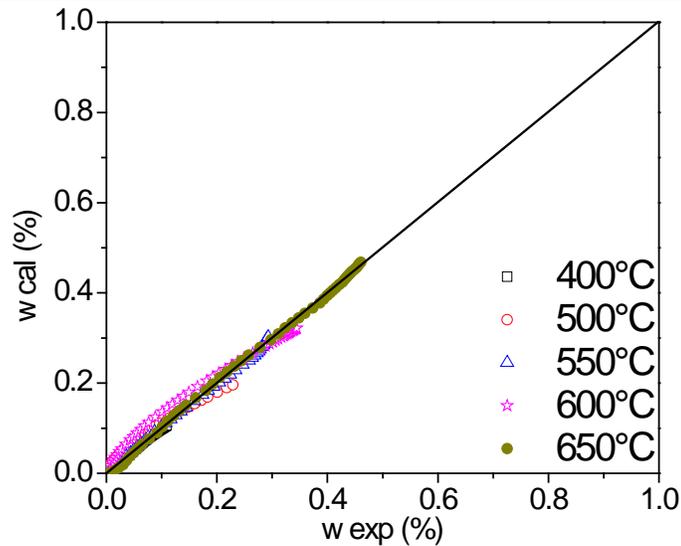


Figura 35. Relación entre los valores de  $w$  calculados y experimentales para el modelo Reducción de la Esfera en la reacción química (SCM, por sus siglas en inglés).

En el caso donde la difusión corresponde al mecanismo controlante es decir existe la difusión del gas ( $\text{CO}_2$ ) a través de la capa formada [21,22,23]. De los termogramas obtenidos se calculó  $\alpha$  ( $\alpha = 1 - w$ ) para los 5370s a partir del segundo 31, que es la fracción de CaO sin reaccionar, es decir que el CaO se consume por unidad de tiempo por lo que cuando el radio del CaO es igual a cero quiere decir que la partícula se consumió totalmente y el proceso de difusión se llevó a cabo. En la figura 36 se muestra que la ecuación (20) (Apendice 4) ajusta los datos experimentales en todas las temperaturas. Esto quiere decir que la reacción tiene lugar en la superficie sin reaccionar, donde el gas ( $\text{CO}_2$ ) se difunde y alcanza la superficie del sólido (CaO) por lo que éste (CaO) disminuye y el producto ( $\text{CaCO}_3$ ) aumenta. Cuando no queda nada del sólido (CaO) significa que el gas ( $\text{CO}_2$ ) contribuyó totalmente en la formación de la capa o el producto.

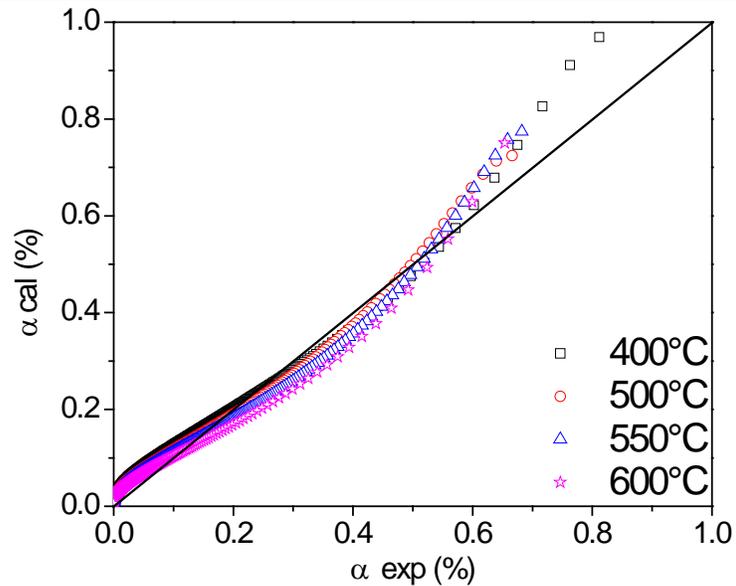


Figura 36. Relación entre los valores de  $\alpha$  calculados y experimentales para el modelo Reducción de la Esfera en la difusión (SCM, por sus siglas en inglés).

Los parámetros cinéticos de los mecanismos controlantes para el CaO en diferentes temperaturas de reacción se resumen en la tabla 10 donde  $K_s$  es la constante de la reacción en la superficie,  $D_g$  es la constante de difusión del gas, R3 corresponde a la reacción química y D3 corresponde al proceso de difusión. La comparación de la constante de velocidad de reacción ( $K_s$ ) que se obtuvo con los datos de la literatura para el CaO puro, reveló que éstas constantes son de un orden de magnitud mucho menor que los valores reportados en este trabajo; donde Grassa et al. [24] reportaron valor medio de  $K_s$  igual a  $2.94 \cdot 10^{-5}$  m/s, Bhatia and Perlmutter [25] obtuvieron constantes  $K_s$  semejante a  $3.47 \cdot 10^{-5}$  m/s obtenidos a tiempos largos  $\sim 30$  min. El orden de magnitud que es mucho mayor en las constantes cinéticas  $K_s$  obtenidas en éste trabajo se pueden atribuir a los tiempos cortos (30s) en el que se aplicó el modelo cinético y que el fenómeno de sinterización y aglomeración no afecta significativamente la reacción. También, las constantes de difusión del gas ( $D_g$ ) obtenidas en éste trabajo son mucho mayores que las reportadas (valor medio  $D_g = 2.38 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s [23]) esto puede atribuirse que en éste trabajo el radio de partícula se dejó variable al ajuste de los datos ya que no se obtuvieron partículas esféricas. Además éstas diferencias pueden deberse a que la estructura final, tamaño, forma de preparación, etc. no es idéntica a los ya reportados, a pesar de que se trata de CaO. Por lo tanto no se pueden obtener valores iguales en las

#### 4. Resultados de Caracterización

constantes. Sin embargo, los resultados son acordes a lo reportado ya que las constantes para la reacción en la superficie ( $K_s$ ) son mayores que las constantes para la difusión del gas ( $D_g$ ), confirmando que la reacción de carbonatación en la superficie es extremadamente rápida y que el proceso de difusión del gas a través de la capa formada es un poco mas lento. Además de los resultados presentados en la tabla 10 se observa que conforme incrementa la temperatura la constante de reacción en la superficie  $K_s$  disminuye, es decir, presenta una resistencia a la reacción química en la superficie. Esta resistencia puede ser debida a la sinterización y aglomeración que comienza a  $\sim 533^\circ\text{C}$  [26]. Además, el material comienza a desorber  $\text{CO}_2$ , ya que esta reacción se ve favorecida conforme aumenta la temperatura, como se mencionó anteriormente. En el caso de la constante de difusión, conforme incrementa la temperatura la constante cinética  $D_g$  aumenta hasta  $550^\circ\text{C}$ , para  $600^\circ\text{C}$  ésta constante disminuye por lo que la difusión es un poco mas lenta a ésta temperatura, por lo que la resistencia a la difusión aumenta, esto es atribuible a lo antes mencionado, la sinterización. En general la reacción química de captura de  $\text{CO}_2$  en la superficie del  $\text{CaO}$  y la difusión del  $\text{CO}_2$  a través de la capa de  $\text{CaCO}_3$  formada contribuyen al mecanismo de captura de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{CaO}$ .

Tabla 10. Constantes cinéticas de los mecanismos controlantes de la reacción de captura de  $\text{CO}_2$  utilizando  $\text{CaO}$  a diferentes temperaturas de carbonatación.

<i>Temperatura (<math>^\circ\text{C}</math>)</i>	<i>R3 (s)</i>	<i>D3 (s)</i>	<i><math>K_s</math> (m/s)</i>	<i><math>D_g</math> (<math>\text{m}^2/\text{s}</math>)</i>
400	30	5370	0.32883	0.01183
500	30	5370	0.26853	0.02135
550	30	5370	0.03506	0.0763
600	30	5370	0.10378	0.06994
650	30	5370	0.01728	0.10427

\*R3 es el modelo que describe la reacción química en esfera de 3D, D3 es el modelo que describe la difusión del gas en esfera 3D,  $K_s$  es la constante de la reacción en la superficie y  $D_g$  es la constante de difusión del gas.

Como se mencionó anteriormente, el propósito de ésta sección es entender los factores que limitan la sorción química global de  $\text{CO}_2$  por la muestra de  $\text{CaO}$ . Los resultados de ésta sección confirman que la carbonatación del  $\text{CaO}$  ocurre en dos partes sucesivas, esto

#### 4. Resultados de Caracterización

reportado por varios autores [27,28]; la primera inicia muy rápido seguida por una segunda parte en la que la carbonatación es mas lenta (Figura 37). En la primera parte (Fig 37 (a)) la adsorción de  $\text{CO}_2$  se da en la superficie formando  $\text{CaCO}_3$  incluyendo las grietas en los granos y rodeando todo el grano; donde ésta primera capa de  $\text{CaCO}_3$  rodea al  $\text{CaO}$ , la capa de  $\text{CaCO}_3$  alcanza un cierto grosor ( $\sim 20\text{nm}$  [28]) quedando momentáneamente desactivada ésta primera parte de sorción de  $\text{CO}_2$  y dificultando severamente la difusión del  $\text{CO}_2$  para que reaccione con el  $\text{CaO}$  que está en el interior de ésta capa. La segunda parte (Figura 37 (b)) consiste en que la capa del producto ( $\text{CaCO}_3$ ) sigue aumentando debido a la difusión del  $\text{CO}_2$  a través de ésta capa, por lo que ésta parte es mas lenta. Cuando la reacción cesa completamente es debido a que el  $\text{CaO}$  se transformó completamente, es decir, el radio de la partícula de  $\text{CaO}$  es igual a cero.

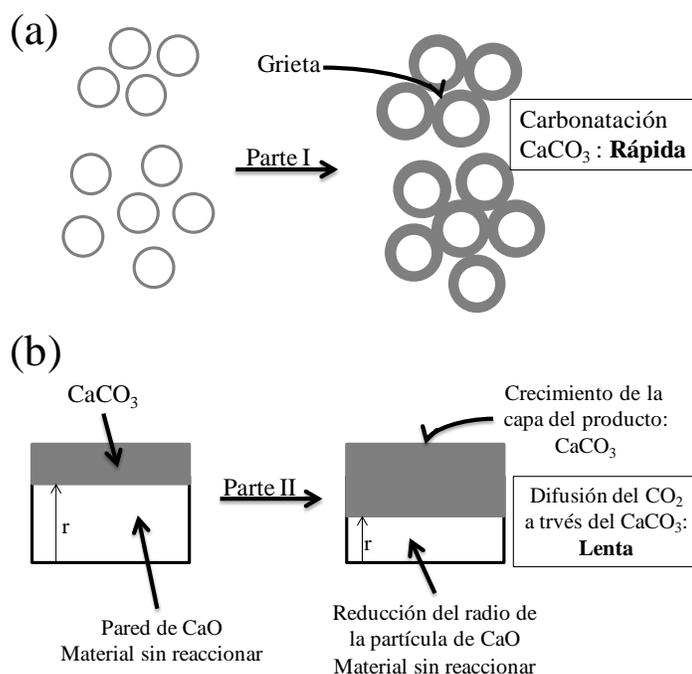


Figura 37. Esquema completo de la adsorción de  $\text{CO}_2$  en el  $\text{CaO}$  mediante la reacción en superficie y grietas (a) y la difusión del gas a través de la capa formada (b).  $r$  es el radio de la esfera o coraza. Adaptada de [28 y 27].

También se realizaron análisis de TGA isotermicos para las muestras  $\text{CaO-NiO}$  mezcla y  $\text{CaO-NiO}$  impregnada a las mismas temperaturas que para el  $\text{CaO}$  puro (400, 500, 550, 600 y  $650^\circ\text{C}$ ). El mecanismo de sorción de  $\text{CO}_2$  para el  $\text{CaO}$  es el mismo para éstas muestras que

#### 4. Resultados de Caracterización

para el CaO puro. En la figura 38 se muestra la comparación de las curvas de ambos compósitos para cada temperatura. Se observa que para cada temperatura el compósito CaO-NiO mezcla (Figura 38 (a)) tiene un mayor incremento en peso que el compósito impregnado debido a la sorción de  $\text{CO}_2$ , esto también se observó en los experimentos dinámicos de TGA para éstas muestras. La diferencia de incremento de peso entre las muestras se puede asociar al método de síntesis utilizado para agregar el NiO, que a su vez disminuye el área superficial (comprobado con BET); donde la mayoría del NiO está en la superficie del CaO. De la figura 38 se puede concluir que el diferente método de síntesis utilizado para generar el compósito, la diferencia de área superficial entre los compósitos siendo la menor para la muestra CaO-NiO impregnada afecta el resultado en el incremento de peso. En éste último caso, sin embargo, hay dos aspectos que se deben de tener en cuenta: i) en el compósito CaO-NiO mezcla las partículas de CaO tienen grietas que pueden tener su efecto en la sorción de  $\text{CO}_2$  (como se mencionó anteriormente); ii) el compósito CaO-NiO impregnada se le da un segundo tratamiento térmico para su obtención, por lo que se induce que las partículas de CaO sinterizan, lo que puede originar diferencias en el proceso de difusión del reactante gaseoso y tener su efecto en la sorción de  $\text{CO}_2$ . De hecho éstos aspectos fueron confirmados con los valores de área superficial respectivas (ver sección 4.1.3).

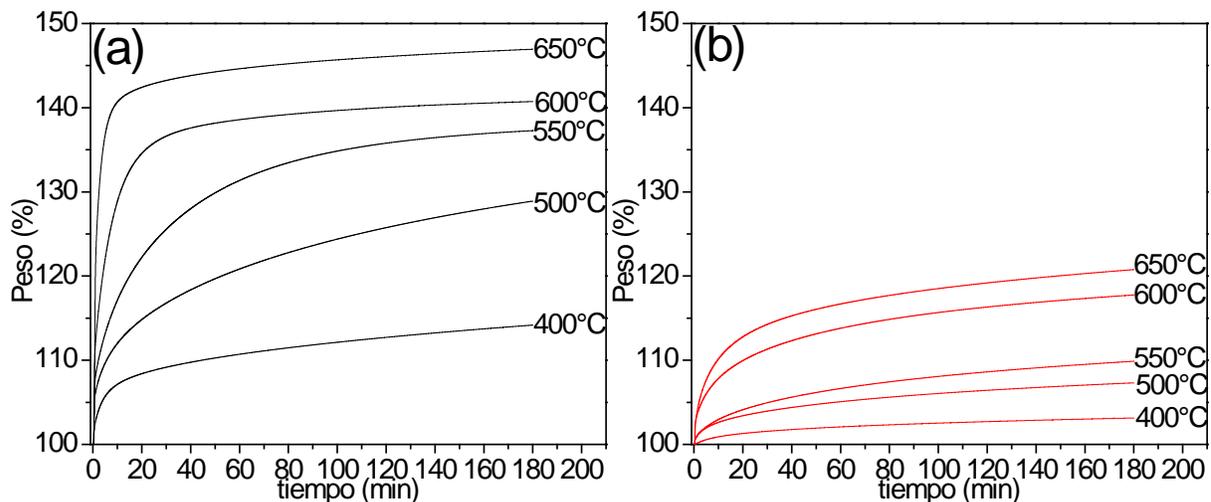


Figura 38. Isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  de los compósitos CaO-NiO mezcla (a) y CaO-NiO impregnado (b) para diferentes temperaturas.

**4.3.3 Resultados experimentales dinámicos en TGA con CO-O<sub>2</sub>**

Se realiza el análisis de TGA dinámico para las muestras estudiadas en éste trabajo, en condiciones que se muestran en la tabla 11 para conocer su capacidad de sorción de CO<sub>2</sub> con una rampa de temperatura de 5°C/min. El CO se utiliza para obtener el dióxido de carbono.

Tabla 11. Condiciones de operación de las pruebas realizadas en la termobalanza Q-500.

<i>Muestra</i>	<i>Gas(mL/min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Masa de muestra (mg)</i>	<i>Tipo de Crisol</i>	<i>Prueba</i>
CaO	CO(95)-O <sub>2</sub> (5)	30-850	10	Cerámico	Dinámica
CaO-NiO mezcla	CO(95)-O <sub>2</sub> (5)	30-850	10	Cerámico	Dinámica
CaO-NiO impregnada	CO(95)-O <sub>2</sub> (5)	30-850	10	Cerámico	Dinámica

La figura 39 presenta el incremento en peso de las distintas muestras analizadas. Para las muestras analizadas CaO puro, CaO-NiO mezcla y CaO-NiO impregnada se observa una ganancia de peso en los intervalos de temperaturas de 350-450°C, 350-420°C y 350-532°C, respectivamente. El incremento en porcentaje de peso es de 19,10 y 6% para CaO, CaO-NiO mezcla y CaO-NiO impreganda, respectivamente. En el intervalo de temperaturas comprendido de 450-685°C, 420-497°C y 532-680°C para el CaO, CaO-NiO mezcla y CaO-NiO impregnada, respectivamente se observó un segundo incremento en porcentaje de peso. Este segundo incremento para el CaO es de 28%, para el CaO-NiO mezcla es de 12% y para CaO-NiO impregnada es de 11%. Finalmente la muestraCaO-NiO mezcla presenta un tercer incremento entre los 497-681°C de 33% aporximadamente.

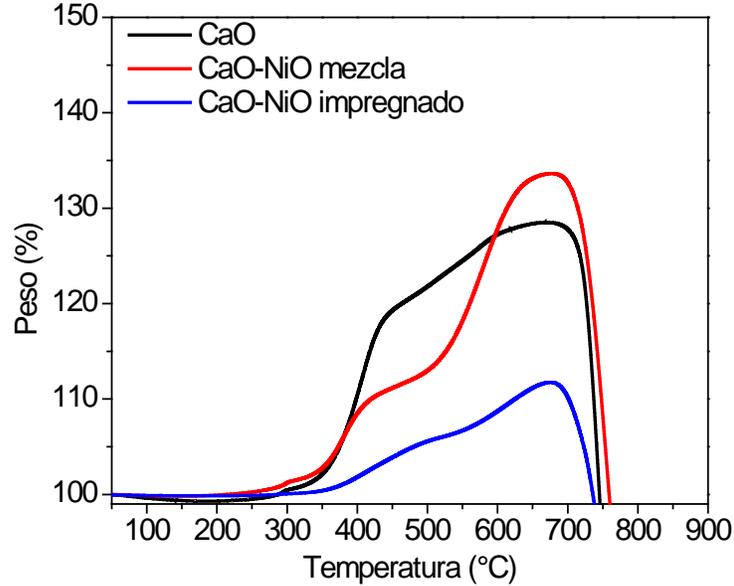
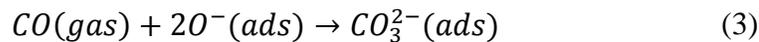
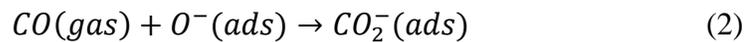
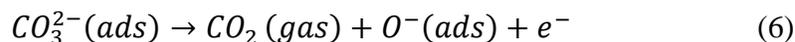
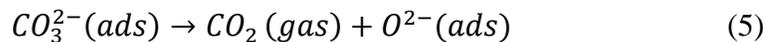
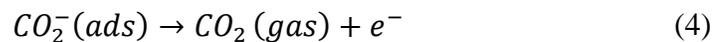


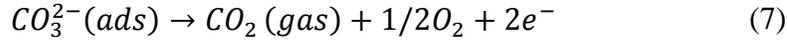
Figura 39. Termograma dinámico para el CaO, CaO-NiO mezcla, CaO-NiO impregnado y NiO. Flujo de gas: CO 95 mL/min y O<sub>2</sub> 5 mL/min.

Los experimentos dinámicos de sorción de CO<sub>2</sub> con flujo de CO y O<sub>2</sub> en la termobalanza, demuestran la captura de gas por el CaO para todas las muestras; además la capacidad de sorción incrementa conforme aumenta la temperatura. El primer incremento de peso para cada una de las muestras se puede asociar a sorción química del CO<sub>2</sub> en la superficie del óxido de calcio; esto corresponde a la producción de CO<sub>2</sub> cuando el CO reacciona con las especies de oxígeno adsorbidas (O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>) de acuerdo con las ecuaciones [29,30]:



Por lo que el material adsorbe CO<sub>2</sub> para formar carbonato de calcio, donde el CO que no reaccionó fue desorbido a los ~340°C (comprobado CO-TPD). El segundo incremento en porcentaje de peso para las tres muestras y el tercer incremento para muestra CaO-NiO mezcla se observan a partir de 400°C lo cual se puede atribuir a la carbonatación debido a las especies adsorbidas mencionadas en las ecuaciones (2) y (3), y a la carbonatación debida al CO<sub>2</sub>(gas) sorbido por el CaO donde el CO<sub>2</sub>(gas) se forma de acuerdo a las ecuaciones [29,30]:

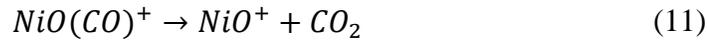
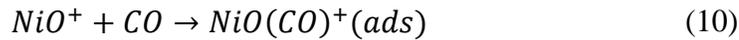




Para el caso del NiO que no adsorbe CO<sub>2</sub> (confirmado con experimento dinámico de TGA), el CO y el O<sub>2</sub> llegan a la superficie de las partículas de NiO donde Sakuma K. et al. [13] demostraron que en el NiO rico en oxígeno ocurre la reacción de oxidación de CO desde temperatura ambiente; en nuestro caso al tener un flujo de O<sub>2</sub> que llega a la superficie tenemos una partícula rica de oxígenos donde el oxígeno está presente como O<sup>2-</sup> y O<sup>-</sup> de acuerdo a las ecuaciones:



Por tanto la sorción del CO y el O<sub>2</sub> en el NiO conlleva a la oxidación del CO descrita por las ecuaciones:



Por lo que se produce CO<sub>2</sub> el cual es posteriormente quimisorbido por el CaO. La menor captura de CO<sub>2</sub> se observa para la muestra CaO-NiO impregnada lo cual se atribuye a la sinterización, que disminuye al área superficial del CaO, debido al método de preparación como se ha mencionado anteriormente.

### ***4.4 Actividad sorbente-catalizador de los compósitos CaO-NiO***

#### ***4.4.1 Oxidación de CO***

Los experimentos realizados en el reactor para la oxidación de CO permiten conocer la distribución de los productos gaseosos y el posible comportamiento de las muestras. El proceso de reacción de los materiales consta de varios fenómenos, la fisisorción de CO y O<sub>2</sub> por el óxido de calcio formando CO<sub>2</sub> y capturándolo (comprobado con TPD y TGA) y la sorción del CO en el óxido de níquel el cual está enriquecido con oxígeno formando CO<sub>2</sub> y desorbiéndolo el cual es quimisorbido por el CaO (comprobado con TPD y TGA). La relación entre éstos fenómenos depende sobre la relación sorbente-catalizador, se encontró la estequiometría apropiada entre sorbente-catalizador (Ca:Ni) para la muestra CaO-NiO mezcla

que fue de 0.97:0.03 fracción molar y para la muestra CaO-NiO impregnada fue de 0.97:0.03 fracción molar.

### 4.4.1.1 CaO puro

Los resultados de la temperatura programada de la reacción de CO con oxígeno en el CaO puro desde temperatura ambiente hasta 900°C se muestra en la figura 40. Los resultados muestran la influencia de la temperatura en la oxidación del monóxido de carbono. En la figura 40, la concentración de CO<sub>2</sub> en el flujo de salida se puede dividir en tres regiones. La primera región, desde temperatura ambiente hasta ~350°C, donde no hay concentración de CO<sub>2</sub> en el flujo de salida debido a que la reacción de oxidación de CO no se ha llevado a cabo. En la segunda región, que comprende desde ~350°C hasta 750°C, la concentración del CO<sub>2</sub> en el flujo de salida aumenta gradualmente, cuando el CO comienza a ser desorbido y forma CO<sub>2</sub> alcanzando una total conversión de CO a los 750°C. Finalmente, la tercera región correspondió a partir de los 750°C donde la concentración del CO<sub>2</sub> sigue incrementándose, esto indica que el CaO está desorbiendo CO<sub>2</sub> el cual se comenzó a capturar a partir de los 400°C y lo desorbe a partir de los ~550°C.

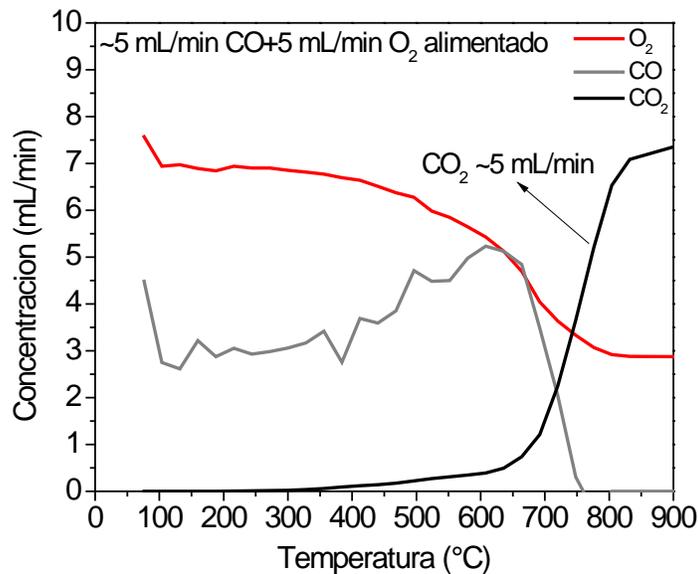


Figura 40. Concentración y composición del gas en el flujo de salida del reactor obtenido por la oxidación de CO con CaO puro.

#### 4. Resultados de Caracterización

Adicionalmente, y de acuerdo con los resultados, a partir de que se observa  $\text{CO}_2$  en el flujo de salida a  $550^\circ\text{C}$ , se fijó la temperatura del reactor desde  $550^\circ\text{C}$  hasta  $750^\circ\text{C}$  cada  $100^\circ\text{C}$  durante 240 minutos. Cada experimento se realizó con un flujo de  $100\text{ mL/min}$  equivalente a  $95\text{ mL/min}$  de  $\text{CO}$  ( $5\% \text{ CO}, 95\% \text{ N}_2$ ) y  $5\text{ mL/min}$  de  $\text{CO}$ .

Los resultados que se observan en la figura 41 muestran la influencia de la temperatura en la oxidación de monóxido. Esta figura indica que la presencia de  $\text{CO}$  en el flujo de salida va disminuyendo al aumentar la temperatura siendo nulo a altas temperaturas ( $750^\circ\text{C}$ ), lo que indica una conversión del  $100\%$  vol. de  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$ . Como puede observarse a  $750^\circ\text{C}$  la concentración del  $\text{CO}_2$  en la salida del reactor se mantuvo uniforme durante todo el tiempo de oxidación de  $\text{CO}$ , mostrando una conversión total de  $\text{CO}$  ( $\text{CO} = 0\%$ ). La concentración de  $\text{CO}_2$  ( $\sim 6\text{ mL/min}$ ) fue un mayor que el valor teórico ( $\sim 5\text{ mL/min}$ ) como consecuencia de la desorción del  $\text{CO}_2$  quimisorbido por el  $\text{CaO}$  y la continua conversión de  $\text{CO}$ . El proceso de desorción del  $\text{CO}_2$  por el  $\text{CaO}$  se observa claramente a  $750^\circ\text{C}$ . Esto se comprobó con difracción de rayos X al producto de la muestra en cada temperatura (figura 42).

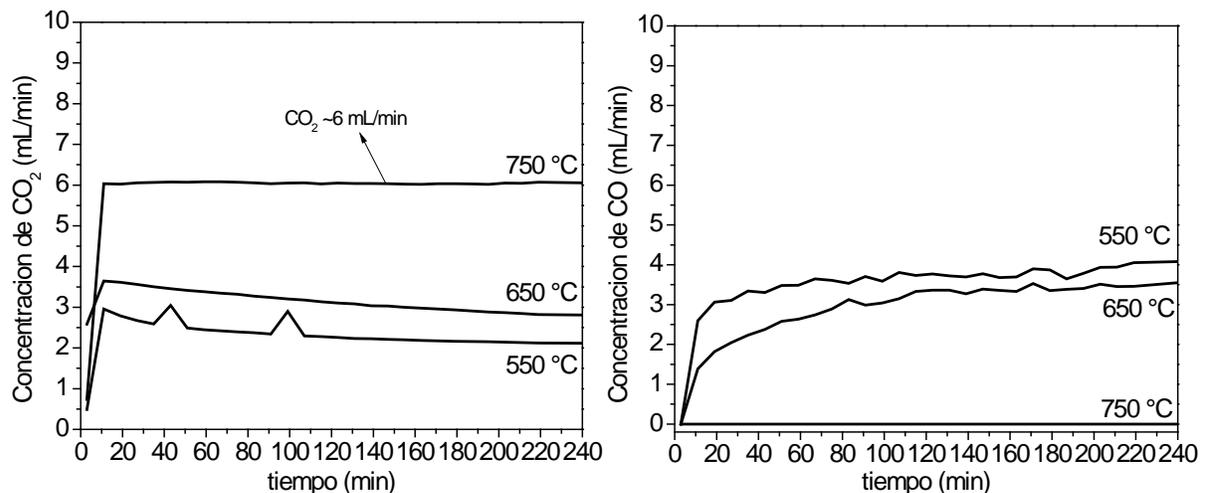


Figura 41. Concentración de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  en los flujos de salida del reactor de la oxidación del  $\text{CO}$  en el  $\text{CaO}$  puro.

En la figura 42 se observa en el difractograma de rayos X los picos característicos del  $\text{CaO}$  así como los picos característicos del  $\text{CaCO}_3$  confirmando la carbonatación del  $\text{CaO}$  debido a la quimisorción del  $\text{CO}_2$ . Los picos de  $\text{CaO}$  confirman que no hubo una carbonatación total, esto puede ser debido a la desorción de  $\text{CO}_2$  y a la lenta difusión del mismo en el  $\text{CaO}$ . Además, se

puede observar que el material se regenera completamente al obtener nuevamente CaO puro a altas temperaturas (750°C) para éste caso, identificando solamente los picos del CaO puro.

Los resultados mostraron la conversión total (100% vol.) de CO a dióxido de carbono, así como la quimisorción de CO<sub>2</sub> en el material. En presencia de CaO puro la oxidación de monóxido se lleva a cabo en su totalidad. Por tanto éste material puede combinar la producción de CO<sub>2</sub> y la sorción de éste mismo.

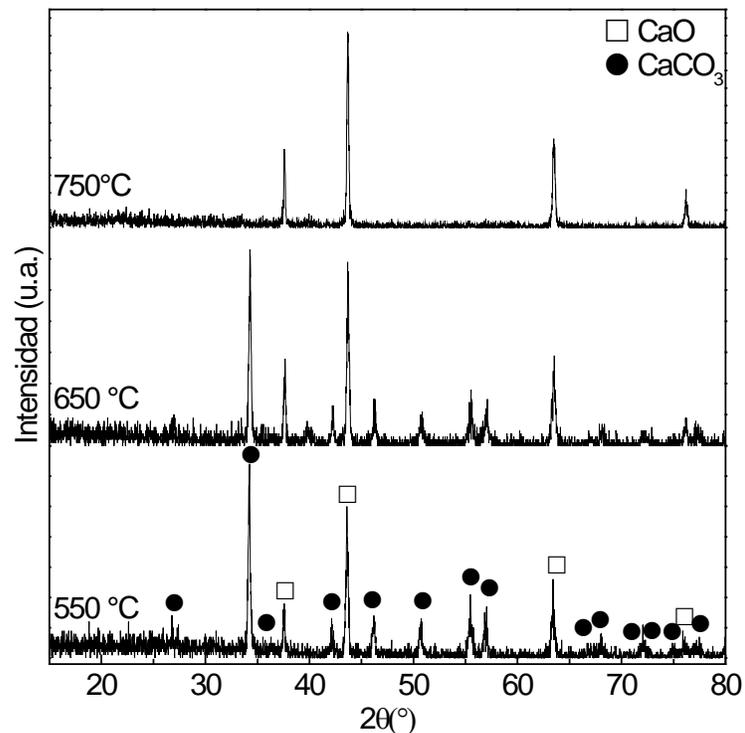


Figura 42. Difractograma de rayos X para el CaO después de los experimentos del reactor.

### 4.4.1.2 Muestra CaO-NiO mezcla

En la figura 43 se muestra la concentración de los gases en el flujo de salida resultado de la reacción de oxidación de monóxido de carbono en función de la temperatura para la muestra CaO-NiO mezcla. Se puede observar la influencia de la temperatura y del NiO. De ésta reacción (oxidación de CO) el contenido de CO<sub>2</sub> incrementa conforme aumenta la temperatura, esto puede atribuirse a que la formación de CO<sub>2</sub> es una reacción endotérmica. De la figura 43, la concentración de dióxido de carbono en el flujo de salida puede dividirse en

#### 4. Resultados de Caracterización

tres regiones. En la primera región corresponde a la fisisorción de los gases CO y O<sub>2</sub> hasta los 384°C y formación de CO<sub>2</sub> superficial en el CaO.

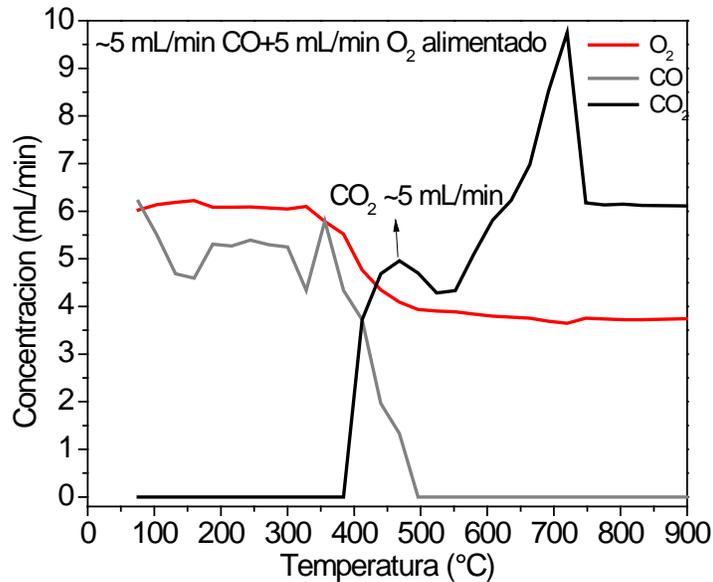


Figura 43. Concentración y composición del gas en el flujo de salida del reactor obtenido por la oxidación de CO con la muestra CaO-NiO mezcla.

Desde los 384°C y hasta los 496°C se puede atribuir a la quimisorción del CO en el NiO (además de la formación del CO<sub>2</sub> en la superficie del CaO) alcanzando la conversión total de CO, esto corresponde a la segunda región. En la tercera región (550°C) corresponde a la quimisorción del CO<sub>2</sub> formado en la superficie por el CaO y la continua quimisorción del CO en el NiO. Finalmente, a partir de los 550°C se observa la desorción del CO<sub>2</sub> y la continua formación de CO<sub>2</sub>.

De acuerdo al experimento dinámico (Figura 43) y para que los resultados sean consistentes se fijó la temperatura del reactor desde 350°C hasta 750°C (cada 100°C) durante 240 minutos. Los resultados de la figura 44 muestran la concentración de CO<sub>2</sub> en el flujo de salida, a 350°C es muy baja lo cual es congruente con la alta cantidad de CO en el flujo de salida, indicando que muy poco gas se oxida formando CO<sub>2</sub>. A los 450°C se observa un mayor incremento de CO<sub>2</sub> en el flujo de salida atribuido a la formación de CO<sub>2</sub> en la superficie del CaO y principalmente a la quimisorción de CO en el NiO produciendo CO<sub>2</sub>; esto es congruente a que la concentración de CO en el flujo de salida disminuye considerablemente (segunda región).

#### 4. Resultados de Caracterización

A los 550°C se observa una disminución de CO<sub>2</sub> en el flujo de salida, esto indica que el CaO está quimisorbiendo el CO<sub>2</sub> producido (esta temperatura concuerda con los resultados de TGA y TPD). Aunque la disminución de CO<sub>2</sub> a ésta temperatura (550°C) es sólo del 5% vol. (1 mL/min) esto indica que hay quimisorción continua de CO en el NiO formando CO<sub>2</sub> por lo que este gas no desaparece del flujo de salida y es consistente con el ligero aumento de CO en el flujo de salida a 550°C, ya que el CaO está quimisorbiendo CO<sub>2</sub> y liberó CO fisisorbido. Por lo tanto, se corrobora que el CaO está capturando CO<sub>2</sub> y el NiO produce CO<sub>2</sub> al mismo tiempo. Por último, la concentración de CO<sub>2</sub> alcanza su máximo de 6 mL/min a 750°C consistente con la concentración de CO en el flujo de salida de 0 mL/min a ésta temperatura, e indica una conversión total de CO (100% vol.) además de la desorción de CO<sub>2</sub> por el CaO. Como puede observarse, la concentración de CO<sub>2</sub> a la salida del reactor se mantiene uniforme durante todo el tiempo de oxidación de CO a 750°C, mostrando una conversión total de CO. La concentración de CO<sub>2</sub> fue un poco mayor de lo esperado (~5 mL/min) lo cual puede ser debido a que la muestra está enriquecida con oxígeno favoreciendo la oxidación de CO por el NiO.

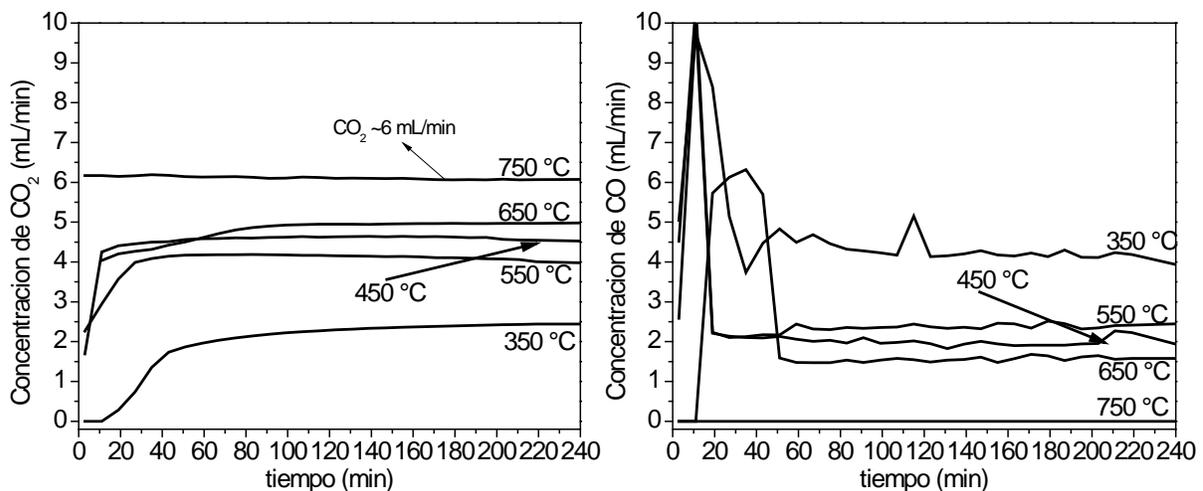


Figura 44. Concentración de CO<sub>2</sub> y CO en los flujos de salida de la oxidación del CO en el CaO-NiO mezcla.

#### 4. Resultados de Caracterización

---

Adicionalmente, se realizó difracción de rayos X a las muestras después de la oxidación de CO en el reactor. La figura 45 muestra la carbonatación del CaO desde 350°C debido a la quimisorción del CO<sub>2</sub> formado, ya que se identifican claramente los picos correspondientes al CaCO<sub>3</sub>; además conforme se incrementa la temperatura hay una mayor carbonatación tal y como se esperaba ya que se había comprobado con TGA. A los 750°C no se observan picos correspondientes al carbonato de calcio por lo que el CaO desorbe el CO<sub>2</sub> regenerándose. También se observan los picos correspondientes al NiO indicando la coexistencia de CaO y NiO en cada temperatura, es interesante notar que el NiO se mantiene hasta altas temperaturas lo que puede atribuirse a que la muestra está enriquecida de oxígeno ya que siempre habrá oxígeno que cubra la vacancia debida a la reactividad con CO. Los picos correspondientes al CaCO<sub>3</sub> desde bajas temperaturas (350°C) confirman que hay una carbonatación del CaO debido a la quimisorción del CO<sub>2</sub> formado, observando una mayor carbonatación a partir de los 550°C congruente con las concentraciones de CO<sub>2</sub> en el flujo de salida observado en la figura 44. Por otra parte, la baja intensidad de los picos de CaO observados a altas temperaturas confirman que no se lleva a cabo la completa carbonatación y esto puede ser atribuido a la difusión que es un proceso más lento y como se mencionó anteriormente ésta muestra posee menor área superficial y el NiO contribuye a desestabilizar la interacción del CaO con el CO<sub>2</sub> por lo que se favorece la desorción.

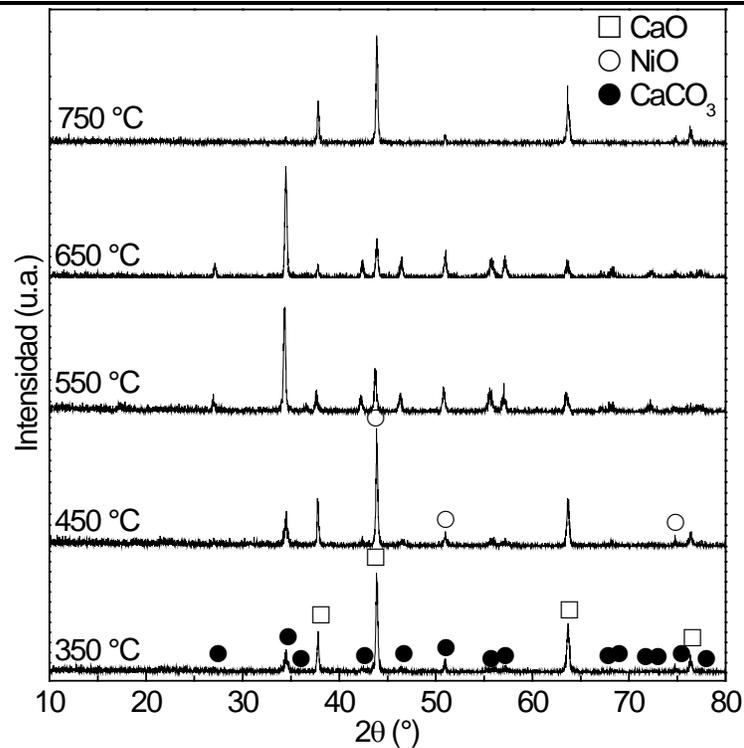


Figura 45. Difractograma de rayos X para la muestra CaO-NiO mezcla después de los experimentos del reactor.

Estos resultados muestran claramente un material que combina la sorción de CO<sub>2</sub> y la conversión de CO a CO<sub>2</sub>, lo que se puede considerar un material combinado para funcionar como sorbente de CO<sub>2</sub> y productor de CO<sub>2</sub>.

#### 4.4.1.3 Muestra CaO-NiO impregnada

Los resultados de la temperatura programada para la oxidación de monóxido de carbono con oxígeno desde temperatura ambiente hasta 900 °C se presentan en la figura 46. En la gráfica se tiene la distribución de los gases presentes en el flujo de salida durante la oxidación de CO en función de la temperatura. Los resultados muestran la influencia de la temperatura y el efecto de las nanopartículas de NiO en la conversión de CO. De ésta figura, la concentración de CO<sub>2</sub> en el flujo de salida se puede dividir en cuatro regiones. En la primera región, se observa la fisiorción de los gases CO y O<sub>2</sub> en la muestra hasta los 132 °C. La segunda región se observa a partir de los 132 °C hasta 356 °C donde se alcanza la conversión total de CO, que se puede

#### 4. Resultados de Caracterización

atribuir a la formación de  $\text{CO}_2$  en la superficie de  $\text{CaO}$  y la quimisorción de  $\text{CO}$  en el  $\text{NiO}$  formando  $\text{CO}_2$ . En la tercera región la cual corresponde a la quimisorción del  $\text{CO}_2$  por el  $\text{CaO}$  y a la continua quimisorción del  $\text{CO}$  en el  $\text{NiO}$  para formar  $\text{CO}_2$ , se observa desde los  $356^\circ\text{C}$  a los  $750^\circ\text{C}$ , alcanzando la máxima captura de  $\text{CO}_2$  a los  $468^\circ\text{C}$  seguida de la desorción de éste gas. Finalmente se observa la desorción del dióxido de carbono y la continua formación del mismo estabilizándose a partir de los  $750^\circ\text{C}$ .

Seguido de éste experimento y con base en ésto se fijó la temperatura del reactor desde los  $300^\circ\text{C}$  hasta los  $600^\circ\text{C}$  (cada  $100^\circ\text{C}$ ) y  $750^\circ\text{C}$  durante 240 minutos. Durante cada uno de los experimentos realizados se registró la distribución de la concentración de  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$  en el flujo de salida del reactor.

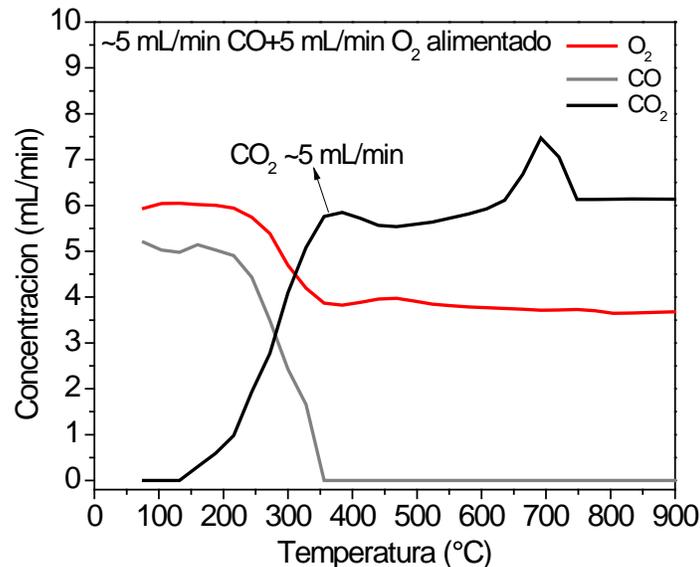


Figura 46. Concentración y composición del gas en el flujo de salida del reactor obtenido por la oxidación de  $\text{CO}$  con la muestra  $\text{CaO-NiO}$  impregnada.

En la figura 47 se observa la concentración de  $\text{CO}_2$  a  $300^\circ\text{C}$ , que es  $\sim 4$  mL/min, indicando una mayor actividad del material, lo cual es consistente con la disminución de  $\text{CO}$  en el flujo de salida a ésta temperatura, lo que corresponde a la quimisorción de  $\text{CO}$  en el  $\text{NiO}$  y la producción de  $\text{CO}_2$  en la superficie del  $\text{CaO}$  por los gases fisisorbidos. En los  $400^\circ\text{C}$  se obtiene una concentración de  $\text{CO}_2$  de  $\sim 5$  mL/min y una concentración de  $\text{CO}$  de 0 mL/min indicando una conversión total a partir de ésta temperatura, atribuido principalmente a la sorción del  $\text{CO}$  en el  $\text{NiO}$ , la cual es favorecida por el enriquecimiento del oxígeno en la muestra [13]. Después se observa un decremento de la concentración de  $\text{CO}_2$  de un 5% vol. a

#### 4. Resultados de Caracterización

500°C de acuerdo al incremento en la concentración de CO en el flujo de salida, a ésta temperatura, lo que se puede atribuir a la desorción de CO por el CaO (confirmado con TPD) y a la quimisorción del CO<sub>2</sub> formado. En las temperaturas de 600 y 750°C la concentración de CO<sub>2</sub> en el flujo de salida del reactor se incrementa alcanzando un máximo de ~6 mL/min a 750°C y la concentración de CO se mantiene en 0 mL/min indicando una total conversión. El incremento en la concentración de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas se puede atribuir al CO<sub>2</sub> desorbido por CaO y la continua formación de CO<sub>2</sub> por el NiO.

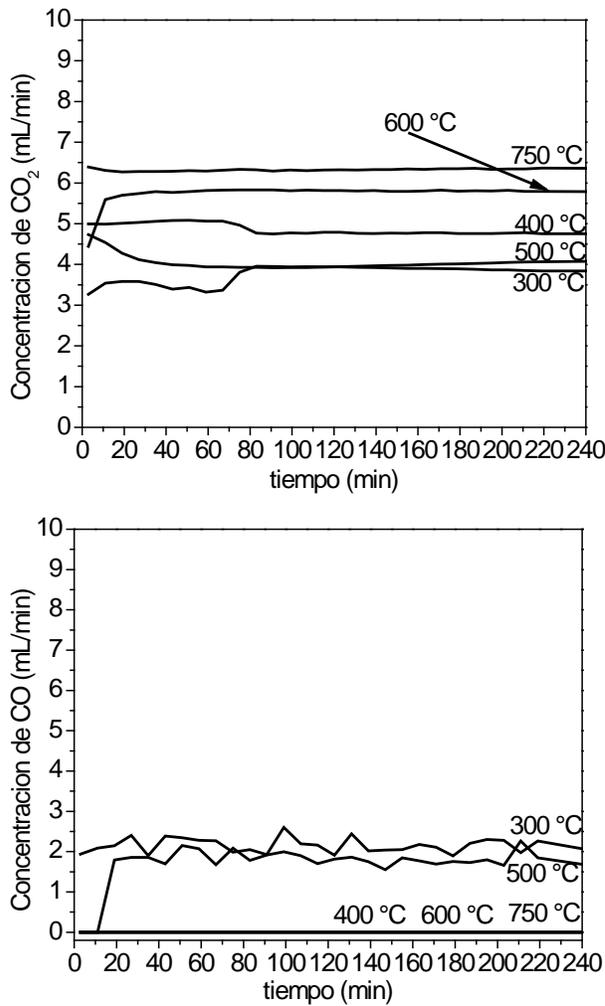


Figura 47. Concentración de CO<sub>2</sub> y CO en los flujos de salida de la oxidación del CO en el CaO-NiO impregnada.

Estos resultados son consistentes con los mostrados en la figura 47. Además puede observarse que la concentración de CO<sub>2</sub> a 750°C y de CO a 400,600 y 750°C se mantienen uniformes

#### 4. Resultados de Caracterización

durante todo el tiempo de oxidación de CO, mostrando una conversión total de CO (100% vol.).

La figura 48 muestra los difractogramas del material a las diferentes temperaturas, después de cada experimento. Se observan claramente los picos característicos del CaO y el NiO, indicando la coexistencia de las fases en cada temperatura. También se observan los picos característicos de CaCO<sub>3</sub>, confirmando la quimisorción de CO<sub>2</sub> por el CaO, el cual se va incrementando (incrementa la intensidad de los picos) conforme aumenta la temperatura. Además, al detectarse picos de baja intensidad de CaO confirman que no fue posible una completa carbonatación y esto puede atribuirse a la menor área superficial y a lenta difusión del CO<sub>2</sub> ya que el CaO sinteriza y el NiO favorece la desorción del CO<sub>2</sub> disminuyendo la interacción del CaO con el CO<sub>2</sub> en la quimisorción, favoreciendo la desorción.

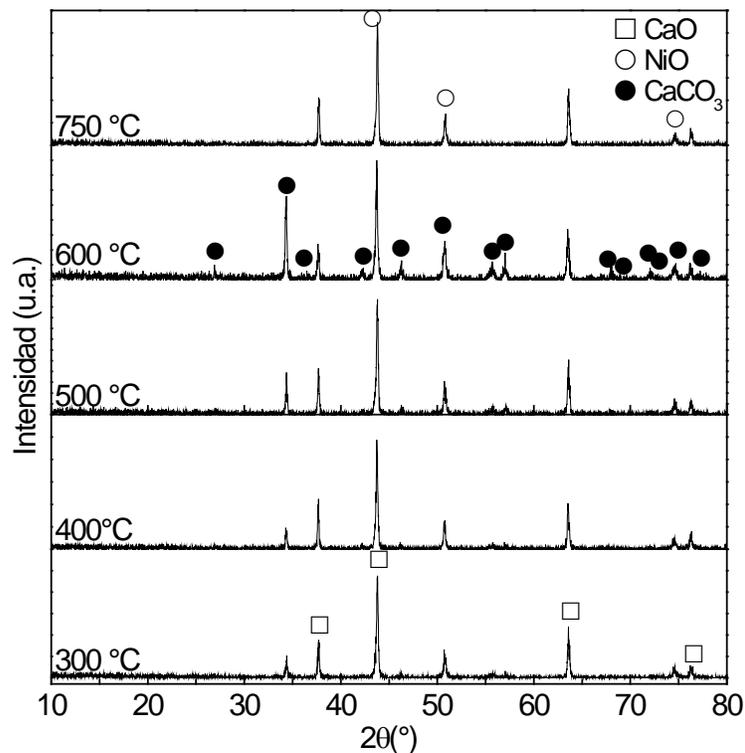
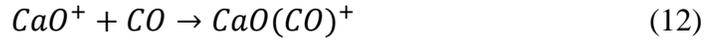


Figura 48. Difractograma de rayos X para la muestra CaO-NiO impregnada después de los experimentos del reactor.

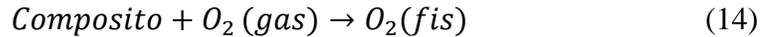
Cuando el gas pasa por el CaO las moléculas de CO se adsorben a las partículas de CaO. La fisorción de CO en las partículas de CaO se da de la siguiente forma: los átomos de C del

#### 4. Resultados de Caracterización

CO se adhieren a los átomos de Ca (catión) de manera que el CO se adhiere verticalmente por los átomos del C al CaO. Hasta ahora no hay indicaciones de la descomposición de CO ni de la formación de carbonato en el CaO por lo que no cambia en absoluto la composición de la superficie del CaO [10]. Este proceso puede describirse como:

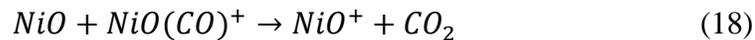


Al estar enriqueciendo la muestra con el flujo de oxígeno, entonces éste proceso puede describirse como:



Por tanto el oxígeno está presente en la superficie del material como  $O^{2-}$  y  $O^-$  de acuerdo a las ecuaciones (15) y (16).

Se puede considerar que las reacciones que mejor describen el proceso de fisisorción de los gases en las muestras (CaO, CaO-NiO mezcla y CaO-NiO impregnada) a éstas temperaturas (hasta 350, 384 y 132°C) son las ecuaciones (12), (14), (15) y (16). Por lo tanto, la mayoría de CO se desorbe como CO; solo una pequeña fracción forma  $CO_2$  debido al consumo del oxígeno fisisorbido en la superficie del CaO. La oxidación de CO ocurre por el NiO mediante la sorción de CO en las partículas de NiO, esto para las muestras con óxido de níquel (mezcla e impregnada). Cuando el gas pasa por la muestra, las moléculas de CO se adhieren al NiO de la siguiente forma: los átomos C del CO se adhieren a los átomos de O de manera vertical al NiO, y se describe por la ecuación:



La ecuación (18) ocurre debido a que sólo 1/10 de eventos de fisisorción se convierte en la oxidación de CO [13]. Entonces en la oxidación de CO se forma  $NiO(CO)^+$ , donde el CO está fisisorbido. Después de que ocurre la fisisorción y el CO queda quimisorbido al NiO, un átomo de oxígeno del NiO queda enlazado al CO formando  $CO_2$ . Solo el NiO enriquecido con oxígenos puede soltar un átomo de oxígeno al CO y formar  $CO_2$  [13]. Para éstos experimentos se tiene un flujo de oxígeno y al no observarse que la concentración de oxígeno decrece hasta

agotarse (figuras 43 y 46) se puede considerar que las muestras están enriquecidas con oxígeno.

La sorción de CO para las muestras que tienen NiO comienza desde los 384°C para CaO-NiO mezcla y 132°C para CaO-NiO impregnada; alcanzando la conversión total de CO (100% vol.) a los 496°C y 356°C, respectivamente. La disminución de la temperatura para la oxidación total de CO se puede atribuir a la presencia de nanopartículas de NiO, ya que en las nanopartículas se produce un incremento en el área superficial por unidad de volumen y se incrementa la energía libre superficial, es decir que tienen tendencia para atraer las moléculas. La sorción de CO<sub>2</sub> por el CaO para cada una de las muestras se observa a partir de ~350°C; después de alcanzar el máximo de sorción de CO<sub>2</sub> a 550°C para las muestras CaO puro y CaO-NiO mezcla, a 468°C para la muestra CaO-NiO impregnada, se desorbe el CO<sub>2</sub> del CaO incrementando la concentración de dióxido de carbono en el flujo de salida del reactor.

### ***4.4.2 Reformado de metano con CO<sub>2</sub>***

Al igual que en las pruebas para la oxidación de CO, los experimentos realizados en el reactor para la reacción de reformado de metano en seco (CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>) permiten conocer la distribución de los productos gaseosos y el posible comportamiento de las muestras. Las muestras CaO-NiO mezcla y CaO-NiO impregnada se consideran un material multifuncional debido a la sorción de CO<sub>2</sub> por parte del CaO y la función de catalizador por parte del NiO, entonces se pueden usar para el reformado de metano en seco con proceso de sorción. Por tanto, los experimentos de reformado de metano en seco se llevaron a cabo mediante dos procesos seguidos uno del otro: la sorción de CO<sub>2</sub> y la desorción del mismo para ser usado en la reacción de reformado de metano. El proceso de captura de CO<sub>2</sub> por el CaO, se lleva a cabo mediante un flujo de CO<sub>2</sub> de 10 mL/min para una sesión de experimentos y un flujo de 95 mL/min de CO (mezcla de 5% de CO y 95% de N<sub>2</sub>) y 5 mL/min de O<sub>2</sub> para otra sesión de experimentos, calentando la muestra hasta 600°C permaneciendo a ésta temperatura una hora y después enfriando hasta 200°C. Los datos registrados por el cromatógrafo de gases: concentración, temperatura y tiempo permiten graficar la distribución de los gases en el flujo de salida del reactor.

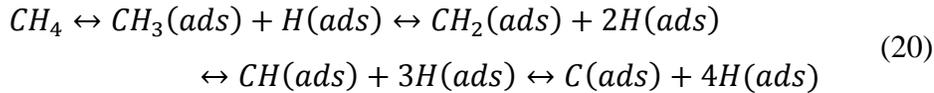
---

4.4.2.1 Reformado de metano en seco con sorción de CO<sub>2</sub> (flujo de CO<sub>2</sub>)

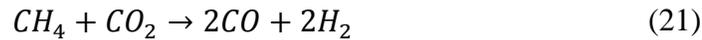
Los resultados de la reacción de metano para la muestra CaO-NiO mezcla desde 200 a 900°C se muestran en la figura 49. De ésta figura, la concentración de hidrógeno en el flujo de salida del reactor se puede dividir en tres regiones. La primera región corresponde de 450 a 550°C donde la concentración de hidrógeno empieza a incrementarse y la concentración de metano comienza a disminuir sin observarse concentración de CO<sub>2</sub> y CO por lo que se puede atribuir sólo la quimisorción de CH<sub>4</sub> en el NiO mediante la ecuación:



ésto viene dado por la sorción disociativa del metano en el NiO por la siguiente ecuación:



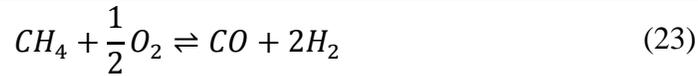
La segunda región comprende de 550 a 700°C, donde se observan los máximos de concentración para el H<sub>2</sub> y CO (616.5°C) y también para el CO<sub>2</sub> (683°C) congruente con el mínimo de metano (616.5°C). Esto se puede atribuir a la continua quimisorción de CH<sub>4</sub> y del CO<sub>2</sub> desorbido por el CaO en el NiO produciendo H<sub>2</sub> y CO mediante la ecuación:



Después, las concentraciones de H<sub>2</sub> y CO llegan a 0 mL/min (700°C) consistente a las concentraciones de CH<sub>4</sub> que se incrementa nuevamente. Finalmente, la tercera región abarca de 700 a 900°C donde se observa un incremento continuo en la concentración del H<sub>2</sub> acorde con el decremento continuo de CH<sub>4</sub>; además la concentración de CO aumenta y disminuye dos veces. La concentración de CO<sub>2</sub> es nula en esta región debido a que ya no queda CO<sub>2</sub> en el CaO por desorber. Por lo tanto, al no tener CO<sub>2</sub> y sólo tener CH<sub>4</sub> produciendo H<sub>2</sub> lo cual se puede atribuir a la ecuación (19) y la ecuación (20). Donde el carbón adyacente a los átomos de níquel forman enlaces Ni-C y los átomos de oxígeno adyacentes del NiO interactúan formando CO y Ni impidiendo que el carbón se deposite en el Ni [31], mediante la ecuación:



En éste caso la producción de hidrógeno y monóxido de carbono se obtiene por medio del oxígeno a través de la oxidación mediante la ecuación:



Por lo tanto, se obtiene Ni sin carbón depositado, con el máximo de concentración de  $H_2$  (0.35 mL/min o 6.5%) a 900°C.

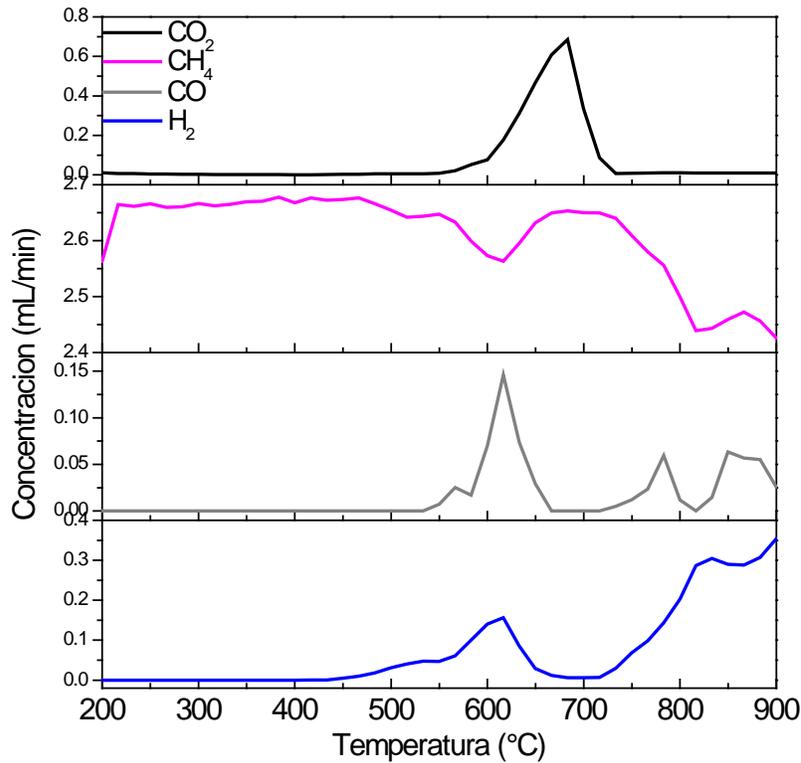


Figura 49. Concentración de los gases  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  y  $H_2$  en el flujo de salida del reactor obtenidos del reformado de metano en seco con la muestra  $CaO-NiO$  mezcla.

Adicionalmente se realizó difracción de rayos X del material multifuncional ( $CaO-NiO$  mezcla) después del experimento en el reactor. En la figura 50 se observan los picos correspondientes al  $CaO$ , y al no observarse picos característicos de  $CaCO_3$  se infiere que desorbió todo el  $CO_2$ . Además, se observan los picos característicos de  $Ni$  y al no observarse los picos correspondientes al  $NiO$  lo que indica la reducción completa del  $NiO$  durante el reformado de metano en seco. También se identifican los picos característicos del  $Ca(OH)_2$  indicando la formación del  $Ca(OH)_2$  que viene de la reacción del  $CaO$  con vapor de agua al ser expuesto el material al ambiente.

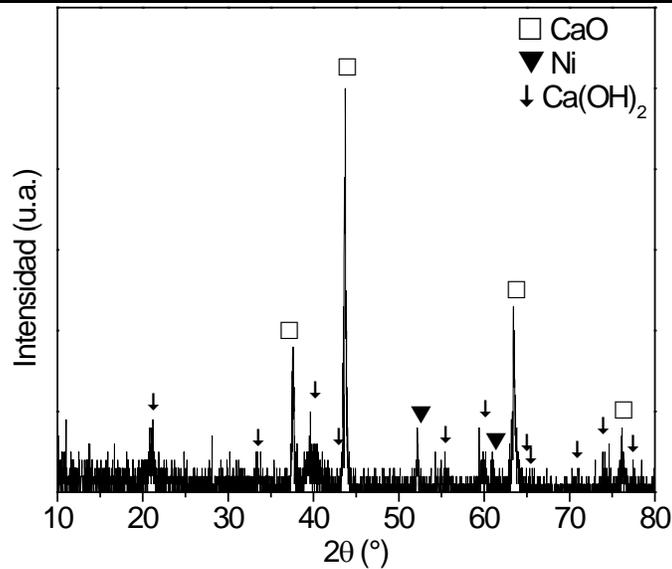


Figura 50. Difractograma de rayos X para la muestra CaO-NiO mezcla después del experimento del reactor.

Los resultados de la reacción de reformado de metano en seco desde 200 a 900°C para la muestra CaO-NiO impregnada se presentan en la figura 51, donde el cambio de concentración de H<sub>2</sub> se puede dividir en tres regiones. En la primera región la concentración máxima de hidrógeno es de 0.1 mL/min y tiene lugar de los 383°C a los 466.5°C. Esto concuerda con la disminución de concentración de metano en el mismo intervalo de temperatura, lo que puede atribuirse a las ecuaciones (19), (20) y (23).

Además, se observa un pequeño incremento de concentración de CO<sub>2</sub> en éste mismo intervalo de temperatura (384-466.5°C), como el CaO desorbe CO<sub>2</sub> a partir de los ~550°C y no hay concentración de CO en éste intervalo de temperaturas, ésta pequeña concentración de CO<sub>2</sub> puede atribuirse a la ecuación (22) [32] y la ecuación (24):



Por lo que el CO<sub>2</sub> en la reacción de la conversión de metano se puede formar de la reacción de carbón sorbido en el NiO debido a la sorción del metano. La segunda región comprende desde los 500°C a los 783°C donde la concentración de H<sub>2</sub> tiene su máximo con 2.3 mL/min o 46% (633°C) lo que es consistente con la disminución de metano teniendo su mínimo a ésta misma temperatura. También la concentración de CO se incrementa (con un máximo a 616°C) en este intervalo de temperatura con 0.8 mL/min al igual que se observa una pequeña concentración de CO<sub>2</sub> (0.1 mL/min) a 616.5°C. La producción de gas de síntesis en ésta

#### 4. Resultados de Caracterización

segunda parte puede atribuirse a la ecuación (18). La pequeña concentración que se registra de  $\text{CO}_2$  también es debido a que el  $\text{CaO}$  está desorbiendo el  $\text{CO}_2$  a partir de  $\sim 550^\circ\text{C}$  para ésta muestra. Como puede observarse en la figura 51 y de los valores antes mencionados las concentraciones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  son muy pequeñas en comparación con la de  $\text{H}_2$  y llegan a desaparecer a los  $650^\circ\text{C}$ .

Por lo que el  $\text{NiO}$  al estar enriquecido con oxígeno debido a la interacción entre el  $\text{CaO}$  y las nanopartículas de  $\text{NiO}$  tiende a liberar oxígeno ( $\text{O}_2$ ) como fragmentación preferencial por el  $\text{Ni}$  formando carbón y por último el  $\text{H}_2$  decrece continuamente hasta los  $783^\circ\text{C}$ .

Finalmente la tercera región comienza a partir de  $783^\circ\text{C}$  y termina a los  $900^\circ\text{C}$  donde la concentración de  $\text{H}_2$  se vuelve a incrementar hasta los  $900^\circ\text{C}$  con  $0.6 \text{ mL/min}$  y es consistente con el decremento de metano en éste intervalo de temperatura. Además, la concentración de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  es nula lo que puede indicar la quimisorción de éstos dos gases en el  $\text{NiO}$  mediante un proceso de reducción, en donde el  $\text{NiO}$  cede el oxígeno para la oxidación del metano, reduciéndose a  $\text{Ni}$  metálico y formando carbón.

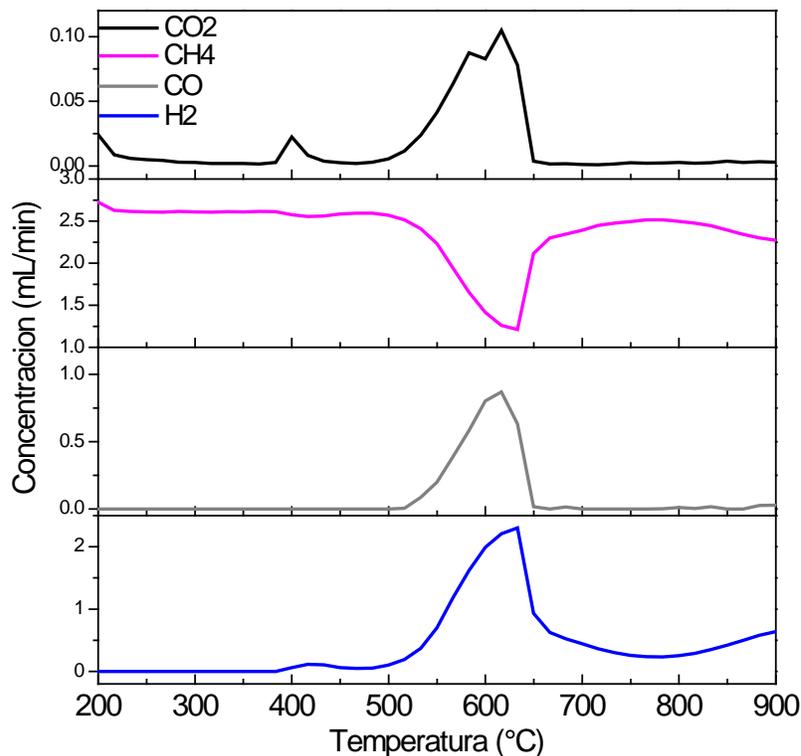


Figura 51. Concentración de los gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  en el flujo de salida del reactor obtenidos del reformado de metano en seco con la muestra  $\text{CaO-NiO}$  impregnado.

#### 4. Resultados de Caracterización

También se realizó difracción de rayos X del material multifuncional (CaO-NiO impregnado) después del experimento en el reactor. En la figura 52 se observan los picos correspondientes al CaO lo que confirma la regeneración del óxido mediante la completa descarbonatación. También se identifican los picos correspondientes a Ni metálico, corroborando la reducción completa del NiO. Además, se alcanza a observar el pico característico de carbón por lo que se infiere que se depositó en el Ni confirmando lo antes mencionado.

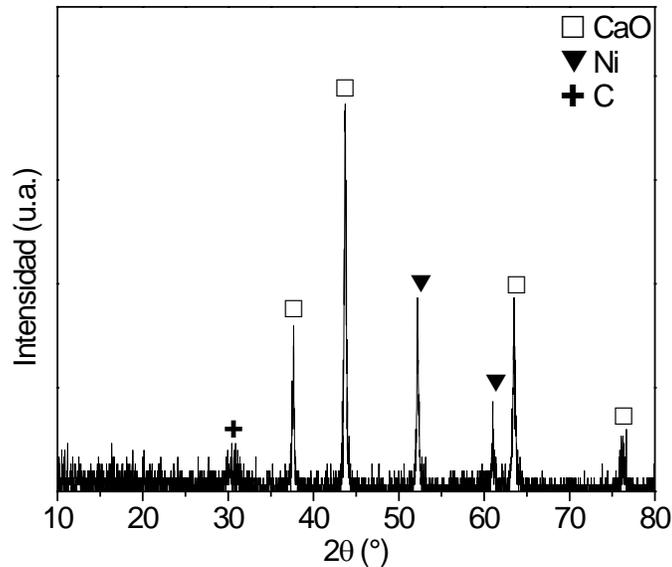


Figura 52. Difractograma de rayos X para la muestra CaO-NiO impregnada después del experimento del reactor.

El carbón en forma de fibra es el principal producto de la formación de carbón en reformado de metano [33]. Esto se realiza a través del transporte de carbón por las partículas de níquel. El carbón se difunde a través de la superficie de las partículas de Ni dejando pequeños fragmentos de níquel en la fibra. El esquema del mecanismo de formación de la fibra se muestra en la figura 53.

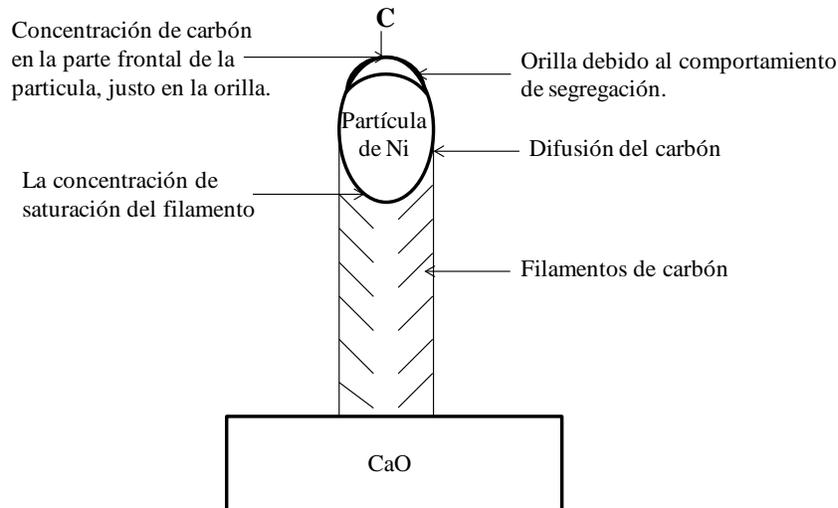


Figura 53. Esquema del mecanismo de formación del carbón en forma de fibra [34].

Adicionalmente se analizó la muestra por MEB después del experimento en el reactor, confirmando la formación de fibras de carbón de la descomposición del metano y la sorción del  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  (figura 54). Para éste experimento la formación de carbón depositado en el níquel podría comenzar a partir de los  $400^\circ\text{C}$  debido a que a partir de ésta temperatura se observa la formación de  $\text{H}_2$  y a que la concentración de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  son demasiado pequeñas (sorción de éstos gases en el  $\text{NiO}$ ), acorde a lo mencionado por Lee S. [35].

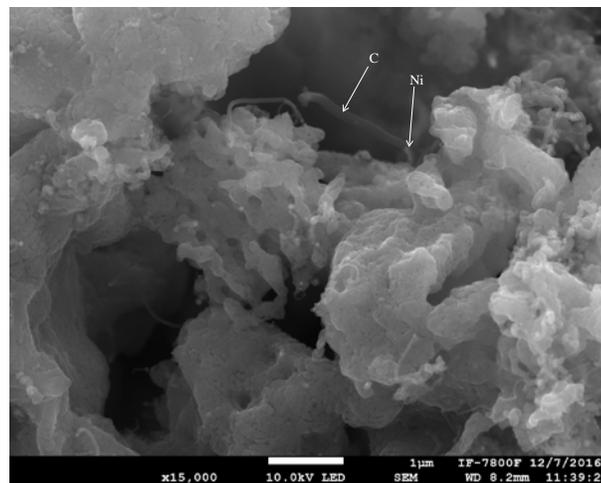


Figura 54. Imagen obtenida por MEB de las fibras de carbón para el compuesto CaO-NiO impregnado con electrones secundarios.

#### 4. Resultados de Caracterización

---

Los experimentos multiciclo en el reactor se acercan a las condiciones, a las cuales estará sometida la muestra (CaO-NiO impregnada) en un proceso sorción-reformado de metano en continuo y de ésta forma permite conocer la distribución del H<sub>2</sub> y el posible comportamiento del material en cuanto a la producción de H<sub>2</sub> y la sinterización durante ciclos de sorción de CO<sub>2</sub>-reformado de metano. En los experimentos realizados se empleó la muestra CaO-NiO impregnada ya que con ésta se obtuvo una concentración de hidrógeno de 2.3 mL/min (46%) en comparación con la muestra CaO-NiO mezcla con 0.1 mL/min (2.5%). Se utilizó 0.1 gr de CaO-NiO impregnada, un flujo de CO<sub>2</sub> de 10 mL/min y N<sub>2</sub> de 90 mL/min a una temperatura de 600°C durante 60 minutos para la sorción de CO<sub>2</sub> y después enfriando hasta 200°C. En el reformado de metano en seco se empleó CH<sub>4</sub>=2 mL/min y N<sub>2</sub>=98 mL/min a una temperatura de 200°C a 900°C con una rampa de 2°C/min. Este doble procedimiento se realizó por 5 ciclos agregando un sexto, comenzando con un flujo de 30 mL/min de O<sub>2</sub> durante 2 horas a 600°C y continuando con la sorción de CO<sub>2</sub> y reformado de metano en seco. Los datos registrados fueron la concentración del gas H<sub>2</sub> a la salida del reactor y la temperatura, lo que permitió graficar la distribución del hidrógeno en función de la temperatura para cada ciclo.

La gráfica de los ciclos en función de la temperatura para la muestra CaO-NiO impregnada se observa en la figura 55. La concentración de hidrógeno es desde 2.2 mL/min (39.6%) a 616°C para el primer ciclo hasta 0.6 mL/min (11%) a 633°C en el quinto ciclo. La concentración de H<sub>2</sub> en el flujo de salida del reactor va disminuyendo gradualmente, ésta disminución se puede atribuir al carbón que se va depositando en el Ni, a la misma formación de Ni metálico por lo que va disminuyendo la actividad del NiO. Para el 6to ciclo al introducir el flujo de O<sub>2</sub> durante 2 horas se tiene un material reoxidado favoreciendo la gasificación del carbón mediante las ecuaciones (22) y (24), obteniendo una concentración de H<sub>2</sub> de 1.4 mL/min (24.7%).

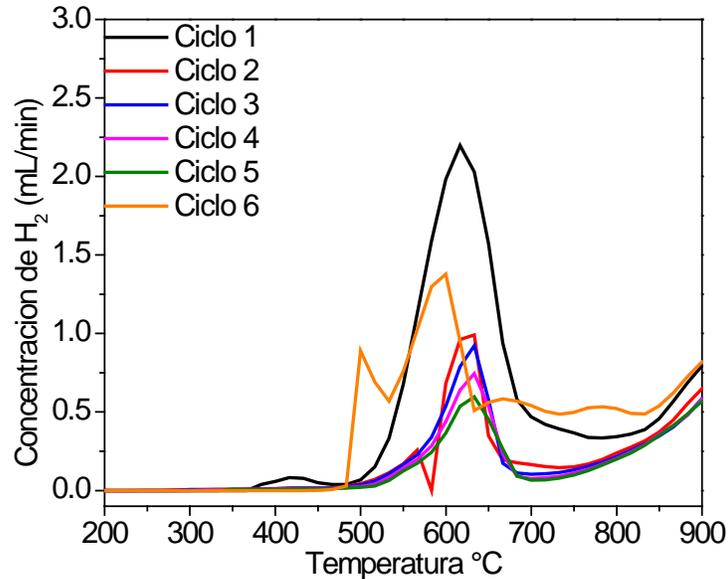


Figura 55. Ciclabilidad y distribución del hidrógeno durante la sorción de  $\text{CO}_2$ -reformado de metano en seco para la muestra CaO-NiO impregnada.

Basados en éstos experimentos cíclicos, la temperatura a la que se produce el reformado en seco es  $\sim 600^\circ\text{C}$  para cada ciclo. Adicionalmente, se realizó difracción de rayos X a la muestra después del 6to ciclo. El difractograma de rayos X se muestra en la figura 56 donde se observan los picos característicos del CaO y Ni atribuyéndose a la regeneración del CaO y la reducción del NiO. Al no observarse pico característico de carbón se confirma la gasificación de éste y que la reducción del NiO se debió a la formación de  $\text{CO}_2$  mediante la ecuación (22) y (24) ya que la muestra se enriqueció con oxígeno y mediante la interacción de las nanopartículas de NiO con el CaO, el NiO tiende a liberar  $\text{O}_2$  [13].

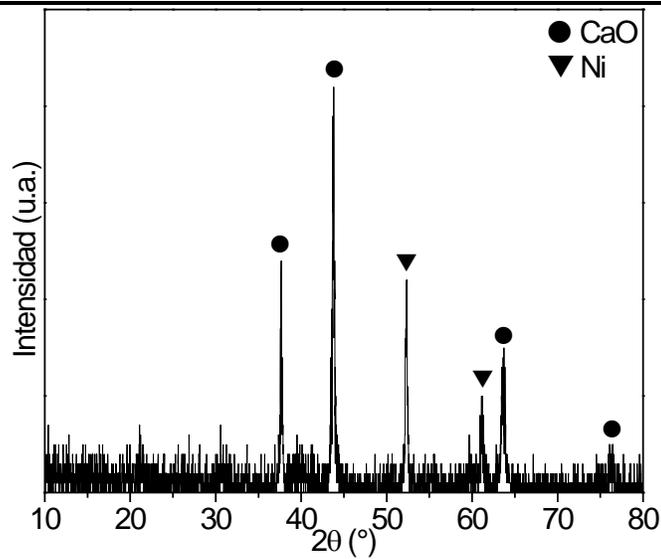


Figura 56. Difractograma de rayos X para la muestra CaO-NiO impregnada después del 6to ciclo del reactor.

La capacidad de producción de hidrógeno de la muestra CaO-NiO impregnada se probó en el reactor a 600°C en 5 ciclos repetitivos de sorción de CO<sub>2</sub>-reformado de metano en seco durante 70 minutos utilizando un flujo de 10 mL/min de CO<sub>2</sub> y 90 mL/min de N<sub>2</sub> para la carbonatación del CaO y un flujo de 2 mL/min de CH<sub>4</sub> y 98 mL/min de N<sub>2</sub> para el reformado de metano en seco. Los datos registrados permiten calcular la distribución del producto (H<sub>2</sub> en función del tiempo). La variación de la concentración de H<sub>2</sub> se muestra en la figura 57. La concentración de H<sub>2</sub> en el primer ciclo es 2.15 mL/min (42.4%) hasta 1.3 mL/min (26%) para el 5to ciclo. Esta disminución se puede atribuir a la reducción del NiO mediante la gasificación del carbón al producir CO<sub>2</sub>, ante esta reducción el Ni comienza a desactivarse y no quimisorber CH<sub>4</sub>, por lo que no produce H<sub>2</sub>. A partir de los 20 min la concentración de H<sub>2</sub> disminuye continuamente.

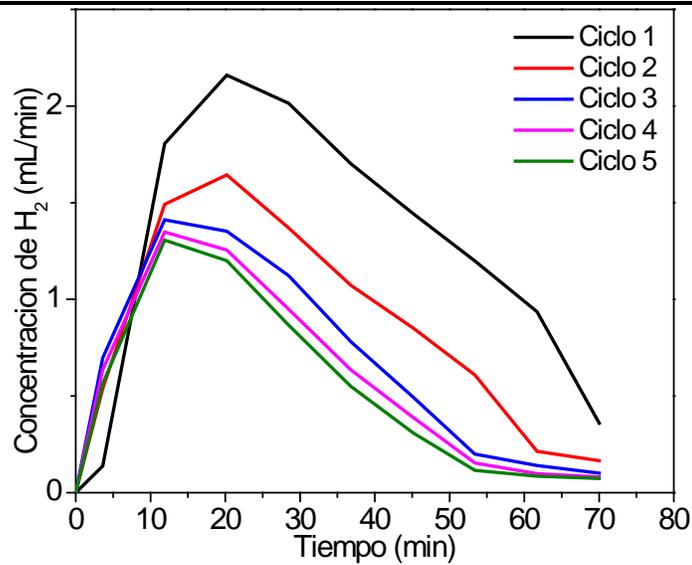


Figura 57. Ciclabilidad y distribución del hidrógeno durante la adsorción de  $\text{CO}_2$ -reformado de metano en seco para la muestra CaO-NiO impregnada.

También se realizó difracción de rayos X a la muestra después del quinto ciclo. El difractograma se muestra en la figura 58 observándose los picos característicos del CaO y Ni indicando la desorción total de  $\text{CO}_2$  por el CaO y la reducción del NiO. Al no observarse el pico característico del C se puede decir que se favoreció la gasificación de carbón a  $\text{CO}_2$  reduciendo al NiO confirmando lo antes mencionado.

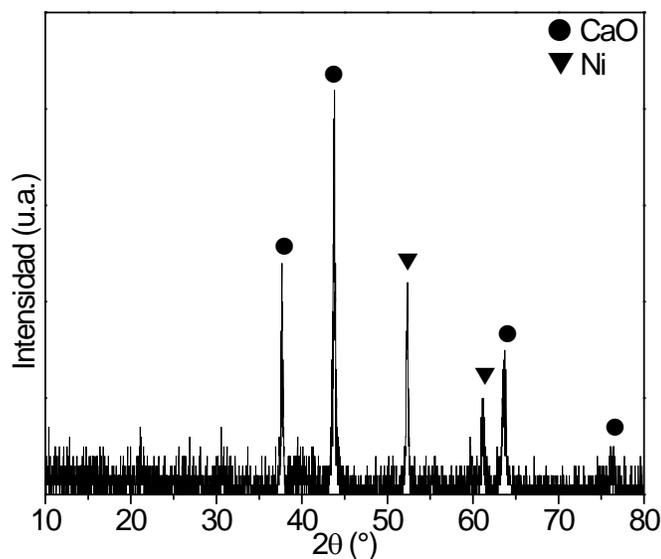


Figura 58. Difractograma de rayos X para la muestra CaO-NiO impregnada después del 5to ciclo a  $600^\circ\text{C}$  del reactor.

### 4.4.2.2 Reformado de metano en seco con sorción de $\text{CO}_2$ (flujo $\text{CO-O}_2$ )

Los resultados de la temperatura programada de la reacción de metano en seco con flujo de  $\text{CO-O}_2$  para la muestra  $\text{CaO-NiO}$  mezcla desde  $200^\circ\text{C}$  hasta  $900^\circ\text{C}$  se muestran en la figura 59. Nuevamente, la variación de hidrógeno en el flujo de salida del reactor puede dividirse en tres regiones. La primera región comienza a partir de los  $475^\circ\text{C}$  hasta los  $508^\circ\text{C}$  iniciando la concentración con  $0.3 \text{ mL/min}$  (5.6%) de hidrógeno mediante la ecuación (21) la cual se promueve por la descarbonatación del  $\text{CaO}$  (desorción de  $\text{CO}_2$ ). Esto es consistente con la disminución de metano a ésta misma temperatura y la concentración de  $\text{CO}$  registrada. La segunda región abarca desde los  $508^\circ\text{C}$  hasta los  $700^\circ\text{C}$ , el contenido de gas de síntesis en ésta región se incrementa conforme incrementa la temperatura. La formación de gas de síntesis depende de la reacción de reformado de metano en seco dado por la ecuación (21) la cual se promueve por la desorción del  $\text{CO}_2$ . Además, el hidrógeno alcanza un máximo de concentración de  $0.4 \text{ mL/min}$  (8.2%). Por otra parte, la concentración de  $\text{CO}$  es muy pequeña en este intervalo de temperatura por lo que se puede atribuir a la quimisorción de éste gas en el  $\text{NiO}$  formando  $\text{CO}_2$  y reduciendo el  $\text{NiO}$ , con esto se comprueba que hay mayor cantidad de  $\text{CO}_2$  en el flujo de salida, mediante la ecuación (24)[32].

Finalmente, entre los  $700\text{-}900^\circ\text{C}$  se designa la tercera región donde se observa un incremento continuo de  $\text{H}_2$  alcanzando el máximo a los  $900^\circ\text{C}$  con  $0.5 \text{ mL/min}$  (10.5%) congruente con la disminución de  $\text{CH}_4$ , alcanzando el mínimo a ésta misma temperatura, esto se atribuye a la ecuación (19) [36,32].

Ya que no se registra concentración de  $\text{CO}_2$  debido a que ya no queda  $\text{CO}_2$  por desorber y solo una pequeña concentración de  $\text{CO}$  a altas temperaturas, esto puede deberse a la reacción (22), por lo tanto se tiene  $\text{Ni}$  sin carbón depositado.

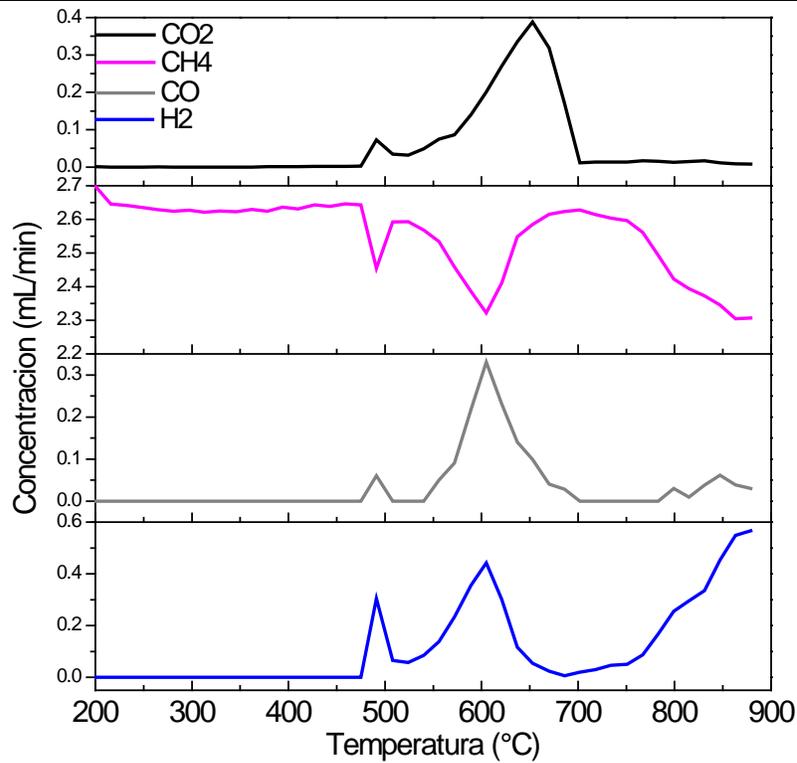


Figura 59. Concentración de los gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO y H<sub>2</sub> en el flujo de salida del reactor obtenidos del reformado de metano en seco con la muestra CaO-NiO mezcla.

Adicionalmente, la figura 60 muestra el difractograma de rayos X del material multifuncional CaO-NiO mezcla. Donde los picos característicos del CaO se observan claramente confirmando que el CaO desorbió todo el CO<sub>2</sub> que había capturado, regenerándose completamente. Se observa níquel metálico debido a la reacción de reducción del NiO, la cual fue completa durante el experimento debido a la presencia de carbón y oxígeno favoreciendo la formación de CO. También aparecen los picos característicos del Ca(OH)<sub>2</sub> por la exposición de la muestra al ambiente.

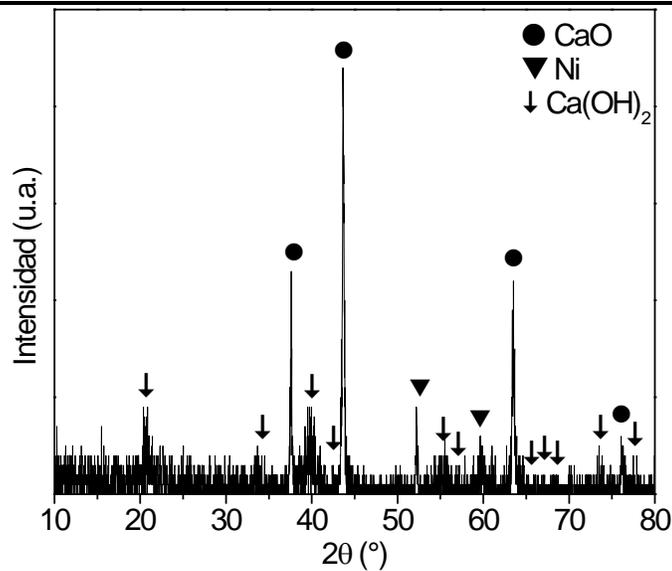


Figura 60. Difractograma de rayos X para la muestra CaO-NiO mezcla después del experimento del reactor.

Los resultados de la reacción de reformado de metano en seco desde 200 a 900°C para la muestra CaO-NiO impregnada se presentan en la figura 61. De ésta figura, la concentración de hidrógeno en el flujo de salida se puede dividir en tres regiones. La primera región comprende de los 516.5°C hasta los 550°C donde no se observa concentración de H<sub>2</sub>, pero debido a que solo se registra un mínimo de concentración de metano se podría afirmar que hubo formación de hidrógeno pero éste se quedó sorbido en los Ni cercanos a alguna vacancia de oxígeno, ya que esto sucede entre los 400-600°C [37] y formando carbón. La segunda región se localiza en el intervalo de 566°C hasta los 800°C donde el hidrógeno alcanza el máximo de concentración a 633°C con 2.8 mL/min (51.4%) consistente con el mínimo de concentración de metano. Además se observa muy poca concentración de CO<sub>2</sub> y CO, lo que se puede atribuir a la reducción del NiO mediante la liberación de oxígeno y la formación de carbón. Esta segunda parte se define mediante la ecuación (21). Finalmente la tercera región abarca desde los 800°C a los 900°C donde se vuelve a observar un incremento en la concentración de H<sub>2</sub> congruente con la disminución de CH<sub>4</sub>. Además no se registra concentración de CO<sub>2</sub> ya que se terminó de desorber formando carbón y formando una mínima cantidad de CO a ésta temperatura. La tercera parte se define mediante las ecuaciones (19), (20), (22) y (23).

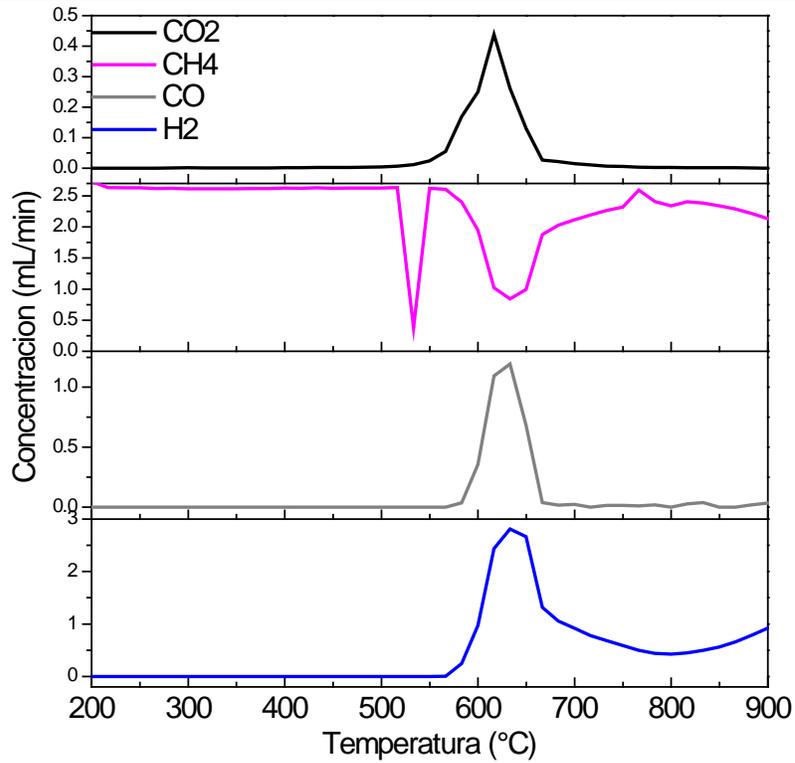


Figura 61. Concentración de los gases CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO y H<sub>2</sub> en el flujo de salida del reactor obtenidos del reformado de metano en seco con la muestra CaO-NiO impregnada.

También se realizó difracción de rayos X al material multifuncional CaO-NiO impregnado (figura 62). En ésta figura se observan los picos característicos del CaO, Ni y C. Esto indica que el CaO se regeneró completamente después de la desorción del CO<sub>2</sub>, también que el NiO fue reducido completamente por la quimisorción de CO, pero también parte de éste gas y del CO<sub>2</sub> formaron carbón así como del metano; ésto mediante las ecuaciones (19), (22) y (24).

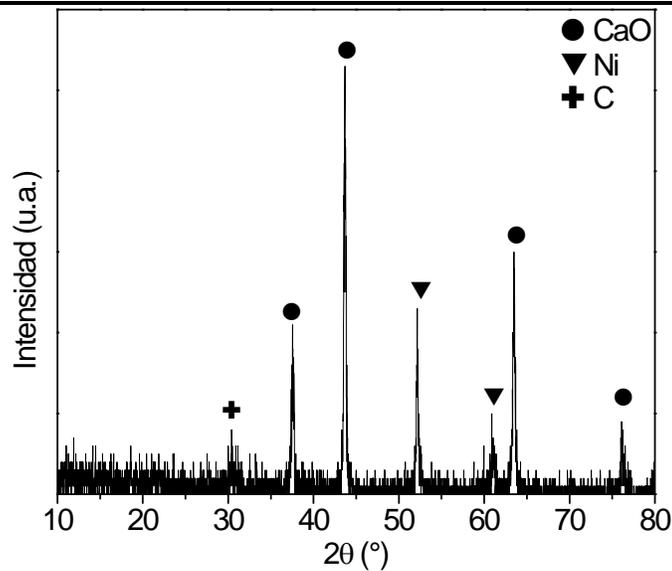


Figura 62. Difractograma de rayos X para la muestra CaO-NiO impregnada después del experimento del reactor.

La capacidad de sorción-reformado del material CaO-NiO impregnado se probó en el reactor desde 200°C hasta 900°C en ciclos repetitivos de sorción de CO<sub>2</sub>-reformado de CH<sub>4</sub>. En los experimentos realizados se empleó la muestra CaO-NiO impregnada ya que con ésta se obtuvo una concentración de Hidrógeno de 2.8 mL/min (51.9%) en comparación con la muestra CaO-NiO mezcla con 0.4 mL/min (8.2%). Se utilizó 0.1gr de la muestra, un flujo de CO=95 mL/min equivalente a una mezcla de 5% de CO y 95% de N<sub>2</sub> a una temperatura de 600°C durante 60 minutos para la sorción de CO<sub>2</sub> y después enfriando hasta 200°C. En el reformado de metano en seco se empleó CH<sub>4</sub>=2 mL/min y N<sub>2</sub>=98 mL/min a una temperatura desde 200°C a 900°C con rampa de 2°C/min. Este doble procedimiento se realizó por 5 ciclos. La variación de la concentración de H<sub>2</sub> en función de la temperatura se muestra en la figura 63. La concentración de H<sub>2</sub> se observa desde 2.8 mL/min (51.9%) a 633°C para el primer ciclo hasta 2.5 mL/min (47.9%) a 600°C en el quinto ciclo. Esta pequeña disminución se puede atribuir a la reducción del NiO y la formación de carbón. Para el 6to ciclo, al introducir un flujo de O<sub>2</sub> durante 2 horas la concentración de H<sub>2</sub> disminuye hasta 2.3 mL/min (44.3%) y la temperatura disminuye del primer al 6to ciclo en 33°C (de 633.2 a 600°C), esto puede atribuirse tanto a la reducción del NiO, la formación de carbón y la sinterización del CaO, ya que al sinterizar el CaO sorbe/desorbe menos cantidad de CO<sub>2</sub> para la producción de gas de síntesis mediante la ecuación (21).

#### 4. Resultados de Caracterización

Por otra parte, la concentración de hidrógeno comienza a observarse desde 483°C a 533°C para el 6to ciclo, ésto puede atribuirse a que el Ni no se reoxidó completamente teniendo vacancias de oxígeno favoreciendo la sorción de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> formando hidrógeno; lo que no ocurre en el primer ciclo atribuible a que la muestra inicial es NiO sin reducir. Por último, se registra otro incremento de concentraciones de H<sub>2</sub> desde 800°C hasta los 900°C, esto puede atribuirse a las ecuaciones (17) y (25):



ya que se produce carbón del CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y CO, y también se reduce el NiO.

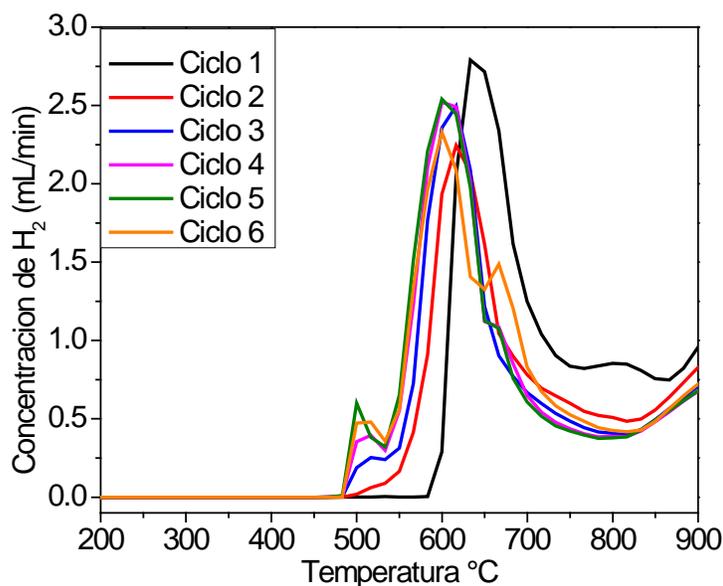


Figura 63. Ciclabilidad y distribución del hidrógeno durante la adsorción de CO<sub>2</sub>-reformado de metano en seco para la muestra CaO-NiO impregnada.

Se realizó difracción de rayos X a la muestra después del 6to ciclo. El difractograma se muestra en la figura 64 donde se observan los picos característicos del CaO y Ni indicando la regeneración del CaO y la reducción del NiO. Además, se observa un pico característico del carbón confirmando que la disminución de la actividad del NiO en la producción de gas de síntesis es debida también a la depositación del carbón en NiO reducido.

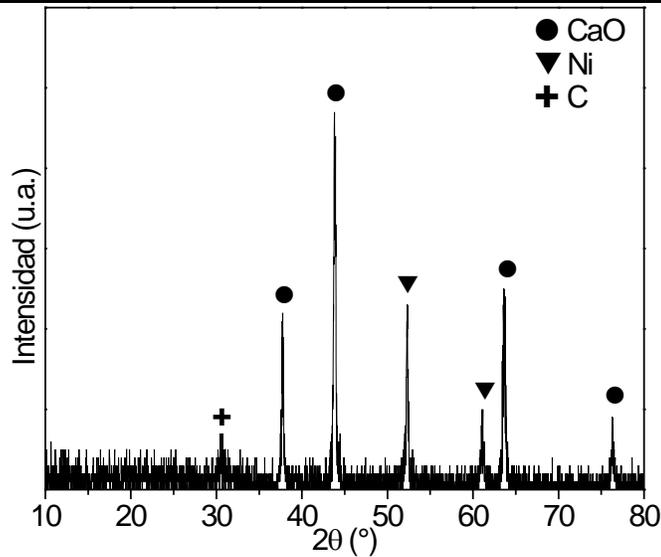


Figura 64. Difractograma de rayos X para la muestra CaO-NiO impregnada después del 6to ciclo del reactor.

La capacidad de producción de hidrógeno de la muestra CaO-NiO impregnada se probó en el reactor a 600°C en ciclos repetitivos de sorción de CO<sub>2</sub>-reformado de metano en seco durante 70 minutos utilizando un flujo de 5 mL/min de O<sub>2</sub> y 95 mL/min de CO (mezcla 5% CO y 95% N<sub>2</sub>) para la carbonatación del CaO y un flujo de 2 mL/min de CH<sub>4</sub> y 98 mL/min de N<sub>2</sub> para el reformado de metano en seco. Los datos registrados (concentración de H<sub>2</sub> a la salida del reactor en cada instante de tiempo) permitieron calcular la distribución del producto (H<sub>2</sub>) en función del tiempo. La variación de la concentración de H<sub>2</sub> se muestra en la figura 65. La concentración de hidrógeno en el primer ciclo es de 2.5 mL/min (47%) hasta 2 mL/min (37.5%) para el 6to ciclo. Esta disminución se puede atribuir a la reducción del NiO, ante ésta reducción el Ni comienza a desactivarse, además de que se forma un poco de carbón lo que también contribuye a la menor producción de hidrógeno y dióxido de carbono, además de la sinterización del CaO ya que sorbe/desorbe menos cantidad de CO<sub>2</sub> para el reformado de metano. A partir de los 37 minutos la concentración de hidrógeno disminuye continuamente.

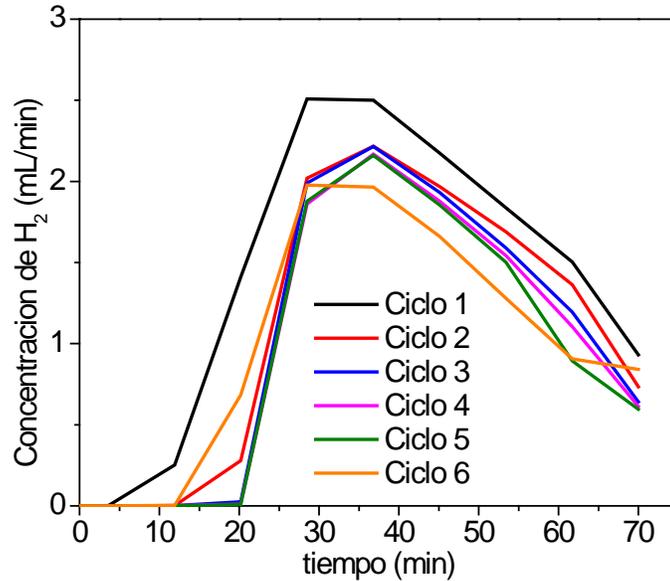


Figura 65. Ciclabilidad y distribución del hidrógeno durante la adsorción de  $\text{CO}_2$ -reformado de metano en seco para la muestra CaO-NiO impregnada.

Se realizó difracción de rayos X a la muestra después del 6to ciclo. El difractograma se muestra en la figura 66, observándose los picos característicos del CaO, Ni y C indicando la desorción total de  $\text{CO}_2$  por el CaO. La reducción del NiO y la formación de carbón en el Ni, confirmando lo antes mencionado.

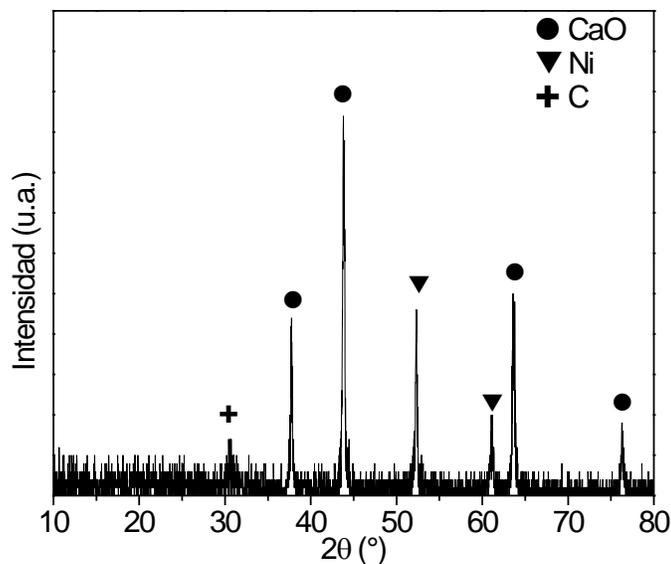


Figura 66. Difractograma de rayos X para la muestra CaO-NiO impregnada después del 6to ciclo a  $600^\circ\text{C}$  del reactor.

### 4.5 Bibliografía

- [1] Delgado E, Michel CR. *Mater. Letters*. 60,2006,1613-1616.
- [2] Lensveld DJ, Mesu GJ, Jos van Dillen A, Jang de PK. *Micropo. Mesopo. Mater.* 44-45, 2001,401-407.
- [3] Sánchez-Rueda A, Pfeiffer H. *J. Therm. Anal. Calorim.* 111, 2013,1385-1390.
- [4] Pouchert CJ, *The Aldrich library on infrared spectra. Volumen 2.* Editorial Aldrich Chemical Co. 1981. pp.1873.
- [5] Teo HS, Rashid U, Taufiq-Yap Y. *Fuel*. 136, 2014, 244-252.
- [6] Lin W, Zhao J, Ommyoji J, Yamaguchi A. *Adv. Sci. Technol.* 45, 2006, 2284-2291.
- [7] Ross RH. *Heterogeneous catalysis, fundamentals and applications.* Elsevier, Barcelona. 2012. pp.222.
- [8] Liu W, Wl Low N, Feng B, Wang G, Da Costa JCD. *Environ. Sci. Technol.* 44,2010,841-847.
- [9] Klabunde KJ. *Nanoscale materials in Chemistry.* Editorial Wiley-Interscience. 2001. pp. 287.
- [10] Kadassov E, Burghaous U. *J. Phys. Chem. C* 112, 2008, 7390-7400.
- [11] Song L, Zhang S. *J. Hazar. Mater.* 174, 2010, 563-566.
- [12] Song L, Zhang S, Chen B, Sun D. *Catal. Communica.* 10, 2009, 424-423.
- [13] Sakuma K, Miyajima K, Mafuné F. *J. Phys. Chem. A* 117, 2013, 3260-3265.
- [14] Chanburahasiri N, Ribeiro AM, Rodrigues AE, Arpornwichanop A, Laosiripojana N, Praserthdam P, Assabumrungrat S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 2011, 13662-13671.
- [15] Jensen MB, Pettersson L-GM, Swang O, Olsbye U. *J. Phys. Chem. B* 109, 2005, 16774-16781.
- [16] Hammami R, Dhouib A, Fernandez S, Minot C. *Catal. Today.* 139, 2008, 227-233.
- [17] Conesa J.A. *Curso básico de análisis térmico.* Editorial Club Universitario. 2000. pp.105.
- [18] Marquardt DW. *J. Soc. Indust. Appl. Math.* II 1963, 431-441.
- [19] Suratgar AA, Tarakoli MM, Hoseinabadi A. *Inter. Schol. Scien. Resear. & Inova.* 1, 2007, 1745-1747.
- [20] Asencio I, Dorado F, Sánchez P, Lobato J. *Chem. Educator.* 7, 2002, 19-22.
- [21] Gavhane KA. *Chemical Reaction Engineering II.* Editorial Nirali Prakashan. 2009. pp.504.

- [22] Gbor PP, Jia CHQ. Chem. Engi. Sci. 54, 2004, 1979-1987.
- [23] Mohammadi M, Lahijani P, Mohamed AR. Chem. Engi. Jour. 243, 2014, 455-464.
- [24] Grasa G, Murillo R, Alonso M, Abanades JC. AIChE J. 55, 2009, 1246-1255.
- [25] Bhatia SK., Perlmutter DD. AIChE J. 29, 1983, 79-86.
- [26] Lu H, Khan A, Pratsinis SE, Smirniotis PG. Ener. Fuels. 23, 2008, 1093-1100.
- [27] Dennis JS, Pacciani R. Chem. Engi. Sci. 64, 2009, 2147-2157.
- [28] Wang S, Yan S, Ma X, Gong J. Energy Environ. Sci. 4, 2011, 3805-3819.
- [29] Lenaerts S, Roggen J, Maes G. Spectrochimica Acta. 51, 1995, 883-894.
- [30] Willet MJ. Techniques and mechanisms in gas sensing Volumen 3. Adam Hilger Bristol. 1991. pp.61.
- [31] Wang S-G, Cao D-B, Li Y-W, Wang J, Jiao H. J. Phys. Chem. B 109, 2005, 18956-18963.
- [32] Choudhary VR, Rajput AM, Mamman AS. J. Catal. 178, 1998, 576-585.
- [33] Rostrup-Nielsen JR. Catalytic steam reforming in catalysis science and Technology. Vol. 5, Springer-Verlag. Berlin. 1984. Cap. 1.
- [34] Snoeck JW, Froment GF, Fowles M. J. Catal. 169, 1997, 240-249.
- [35] Lee S. Methane and its derivatives. Editorial Marcel Dekker Inc. 1997. pp.237.
- [36] Rostrup-Nielsen JR, Hansen J-H B. J. Catal. 144, 1993, 38-49.
- [37] Rodriguez JA, Hanson JC, Frenkel AI, Kim JY, Perez M. J. Am. Chem. Soc. 12, 2005, 346-354.

### 5.1 Conclusion

En este capítulo, se expondrán las conclusiones más relevantes que se obtuvieron a raíz de los estudios realizados. El objetivo general de ésta tesis fue, por una parte diseñar un compósito basado en la mezcla NiO/CaO y, por otra, la evaluación del mismo en los procesos de captura de CO<sub>2</sub>, oxidación de CO y reformado de metano con CO<sub>2</sub>. Al considerar los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, se puede concluir que:

#### Con respecto al diseño del compósito basado en la mezcla NiO/CaO

- Al emplear los métodos de estado sólido se obtuvieron los óxidos CaO, NiO y los compósitos CaO-NiO fueron sintetizados por mezcla mecánica e impregnación incipiente. Una de las ventajas de éstos métodos fue, sin duda, el no usar equipo e instrumentos sofisticados para generar los materiales micro y nanoestructurados.
- Se obtuvo la estructura cristalina cúbica centrada en las caras para los óxidos, siendo éstas estructuras estables a las temperaturas de funcionamiento del material. Las temperaturas a las cuales se obtuvieron las fases de los óxidos fueron de 900 y 600°C para el CaO y el NiO, los compósitos CaO-NiO, respectivamente. Para los compósitos se observó la presencia de agua y carbonato de calcio en superficie debido a la sorción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O a 25°C en el CaO.
- Se observó una diferencia morfológica entre las muestras, además de haber obtenido partículas pequeñas en la superficie del CaO que corresponden al NiO. Se obtuvieron nanopartículas de NiO (por HRTEM) con morfología irregular. Además, el área superficial de cada muestra es diferente para cada una, lo que confirma las diferencias microestructurales que a su vez se asocian al método de preparación.

#### Con respecto a la evaluación del compósito CaO-NiO

- La información que se obtuvo de la interacción del CO<sub>2</sub> con el CaO puro se utilizó como marco general o reacción principal para comprender los resultados de los compósitos de CaO-NiO en la captura de CO<sub>2</sub>, oxidación de CO y en el reformado de metano en seco.
- El proceso de sorción de CO<sub>2</sub> en el CaO se investigó comparando los modelos de doble exponencial, primer orden, Avrami-Erofeev y reducción de la esfera. El modelo reducción de la esfera se ajusta bien a los datos experimentales y explica

claramente el mecanismo de sorción de  $\text{CO}_2$ . Fue claro que el dióxido de carbono es sorbido por el  $\text{CaO}$  en la superficie así como en volumen donde existe una combinación de la reacción química en la superficie incluyendo las grietas en los granos la cual inicia muy rápido formando  $\text{CaCO}_3$  seguida de la difusión de  $\text{CO}_2$ , que es más lenta, formando  $\text{CaCO}_3$  en el volumen. Por medio de diferentes técnicas se observó que el dióxido de carbono es fuertemente sorbido en los sitios básicos del  $\text{CaO}$  a partir de los  $300^\circ\text{C}$  formando  $\text{CaCO}_3$  en superficie y en volumen a  $550^\circ\text{C}$ . También se confirmó que el  $\text{NiO}$  puro no sorbe dióxido de carbono a ninguna temperatura. De hecho, se observó que el  $\text{NiO}$  desestabiliza la interacción  $\text{CO}_2$ - $\text{CaO}$  promoviendo la descarbonatación. El  $\text{CaO}$  puro mostró el máximo incremento de peso por la sorción de  $\text{CO}_2$  con 45%.

- La sorción de dióxido de carbono es una característica principal de los compósitos, pero éste proceso disminuyó principalmente en la muestra  $\text{CaO-NiO}$  impregnada. La sorción de  $\text{CO}_2$  en el compósito  $\text{CaO-NiO}$  impregnado fue de tan sólo la mitad en peso (20%), en comparación con la muestra  $\text{CaO-NiO}$  mezcla (40%). Este valor es consistente con el área superficial de  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\text{CaO-NiO}$  impregnada) que es menor que la del  $\text{CaO}$  puro con  $14 \text{ m}^2/\text{g}$ , y se asocia a los métodos de síntesis utilizados ya que el  $\text{CaO}$  sinterizó en la preparación de la muestra  $\text{CaO-NiO}$  impregnada.
- La mayor respuesta a menor temperatura en la oxidación de  $\text{CO}$  se obtuvo con las muestras que contienen  $\text{NiO}$ . Mientras que el  $\text{CaO}$  puro mostró un efecto oxidativo a  $450^\circ\text{C}$ , el mismo efecto se observó a  $384$  y  $132^\circ\text{C}$  para el  $\text{CaO-NiO}$  mezcla y para el  $\text{CaO-NiO}$  impregnado, respectivamente. Dichas variaciones se atribuyeron al tamaño de partícula del  $\text{NiO}$ . Además, se revelaron dos sitios diferentes, complementarios, donde está sorbido el  $\text{CO}$ , esto observado en los picos de desorción de  $\text{CO}$  para el compósito  $\text{CaO-NiO}$  mezcla que demuestran la sorción física del  $\text{CO}$  en el  $\text{CaO}$  como en el  $\text{NiO}$  y que para el compósito  $\text{CaO-NiO}$  impregnado se da la sorción química del  $\text{CO}$  observado en el pico de desorción a alta temperatura ( $680^\circ\text{C}$ ).
- Ambos compósitos  $\text{CaO-NiO}$  (mezcla e impregnada) permiten la sorción-desorción de  $\text{CO}_2$  de forma inherente en el reformado de metano en seco por lo que el  $\text{CO}_2$  se

reutilizó desde la oxidación de CO. La mayor producción de hidrógeno se obtuvo con el compuesto CaO-NiO impregnado (51.4%) atribuida a las nanopartículas de NiO, pero es el compuesto más sensible a la formación de fibras de carbón atribuido al tamaño variado de partícula de NiO obtenido, disminuyendo su actividad. Además, se obtuvo una cierta recuperación de actividad del material, específicamente del catalizador, debido a la oxidación parcial del Ni y la gasificación del carbón por la introducción de un flujo de O<sub>2</sub> en los experimentos multiciclo.

En cuanto a las posibilidades del estudio técnico y experimental realizados, queda sugerida la viabilidad para utilizar los compósitos cristalinos CaO-NiO mezcla e impregnado como sorbente-catalizador con el fin de producir CO<sub>2</sub> de la oxidación de monóxido de carbono y producir H<sub>2</sub> del reformado de metano en seco mejorado con sorción de CO<sub>2</sub> (SEDMR, por sus siglas en inglés) descritos anteriormente, por lo que se reutiliza el dióxido de carbono para producir H<sub>2</sub> que es considerado un combustible limpio. Donde las hipótesis de éste trabajo han sido comprobadas ya que se reportó que el compuesto CaO-NiO captura CO<sub>2</sub>, convierte CO a CO<sub>2</sub>, se utilizó en reformado de metano en seco y se produjo hidrógeno del CO<sub>2</sub> capturado que a su vez fue obtenido de la oxidación de CO. Esta actividad del material también se asoció al método de preparación.

Como punto en contra se podría mencionar lo complejo de la interacción de las estructuras CaO-NiO con los gases (CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>) y la obtención de fibras de carbón. Que no se pierda de vista que sólo se estudió la cinética de la interacción del CO<sub>2</sub> con el CaO puro. En este sentido, y dada la importancia como proyección tecnológica del NiO, se puede afirmar que el estudio de éste tipo en la interacción catalítica merece continuar y ahondar más aún en su análisis.

**Modelo cinético: Doble Exponencial**

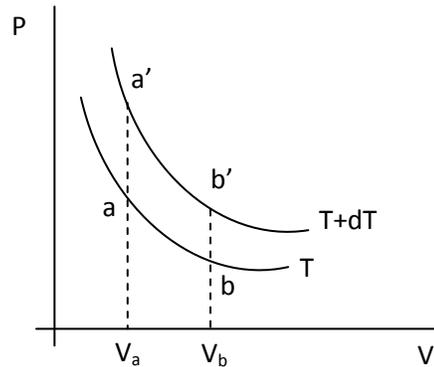


Figura 1. Esquema de los procesos isotermos infinitesimalmente próximos utilizados para demostrar la ecuación (1)

Supónganse los dos procesos isotermos infinitesimalmente próximos (figura 1) de forma que :  $V_a = V_{a'}$  y  $V_b = V_{b'}$ . Si  $W_T$  y  $W_T + dW_T$  son los trabajos correspondientes a los procesos isotermos de temperatura  $T$  y  $T + dT$ , respectivamente. Teniendo en cuenta que la función de helmholtz (F) actúa como potencial para el trabajo en los procesos isotermos reversibles,  $\Delta F \equiv F_b - F_a = W_T$ , se demuestra que:

$$W_T - T \frac{dW_T}{dT} = \Delta U \tag{1}$$

donde  $\Delta U = U_b - U_a$ .

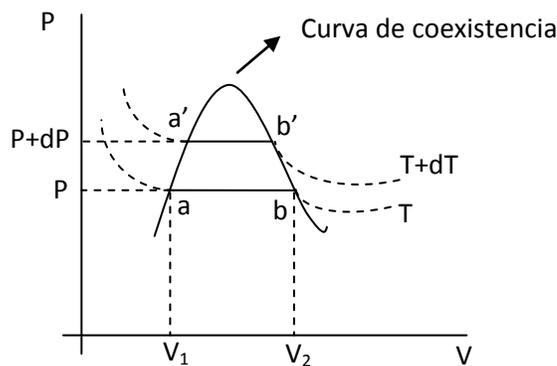


Figura 2. Esquema de los procesos isotermos infinitesimalmente próximos dentro de la curva de coexistencia a los que se aplica la ecuación (1).

## Apéndice 1. Modelo cinético: Doble Exponencial

Aplicando la ecuación (1) a dos procesos infinitesimalmente próximos dentro de la curva de coexistencia (figura 2) y suponiendo que  $V_1 = V_a \approx V_{a'}$  y  $V_2 = V_b \approx V_{b'}$ , y teniendo en cuenta que  $W_T = -P(V_2 - V_1)$ , entonces sustituyendo y despejando en la ecuación (1) obtenemos:

$$T \frac{dP}{dT} (V_2 - V_1) = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = H_2 - H_1 \quad (2)$$

dividiendo la ecuación (2) por  $n$ , obtenemos:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{12}}{T(V_2 - V_1)} \quad (3)$$

donde  $(V_1, V_2)$  son los volúmenes molares de cada una de las fases en equilibrio y  $\Delta H_{12}$  la entalpía molar de cambio de fase,  $P$  es la presión del gas en equilibrio y  $T$  es la temperatura. Al aplicar la ecuación (3) a la transición de fase y suponiendo que el calor del gas no depende de la temperatura y el gas se comporta como un gas ideal:

$$\left( V = \frac{RT}{P} \right) : \left( \frac{dP}{dT} \right) = \frac{\Delta H P}{RT^2} \quad (4)$$

integrando la ecuación (4) obtenemos:

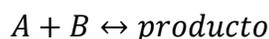
$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + cte \quad (5)$$

Para una reacción cuyas velocidades sean suficientemente rápidas y así alcanzar un equilibrio dinámico, derivando la ecuación (5) con respecto a la temperatura obtenemos:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (6)$$

donde  $K$  es la constante de equilibrio,  $H$  es la entalpía,  $T$  es la temperatura y  $R$  es la constante de los gases.

Suponiéndose que la reacción es de la siguiente forma:



siendo  $K_1$  y  $K_2$  las constantes de velocidad. Entonces las constantes de equilibrio y de velocidad se relacionan entre sí por medio de la ecuación:

$$K = \frac{K_2}{K_1} \quad (7)$$

sustituyendo la ecuación (7) en la ecuación (6) y haciendo el álgebra correspondiente se obtiene:

## Apéndice 1. Modelo cinético: Doble Exponencial

---

$$\frac{d(\ln K_2)}{dT} - \frac{d(\ln K_1)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (8)$$

teniendo el cambio de la entalpía,  $\Delta H_1$  y  $\Delta H_2$ , de tal forma que obtenemos:

$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 \quad (9)$$

entonces sustituyendo la ecuación (9) en (8) y despejando obtenemos:

$$\frac{d(\ln K_2)}{dT} = \frac{\Delta H_2}{RT^2} \quad (10)$$

$$\frac{d(\ln K_1)}{dT} = \frac{\Delta H_1}{RT^2} \quad (11)$$

y se obtienen dos ecuaciones una para la constante de velocidad  $K_1$  y otra ecuación para  $K_2$ . Integrando las dos ecuaciones (10) y (11) desde un tiempo cero hasta un tiempo  $t$  y haciendo que la constante de integración sea igual a  $\ln A$ , obtenemos:

$$(K_2)_t = A e^{-\frac{\Delta H_2}{RT} * t} \quad (12)$$

$$(K_1)_t = A e^{-\frac{\Delta H_1}{RT} * t} \quad (13)$$

donde para la ecuación (12) se tiene  $\frac{\Delta H}{RT} = K_2$  y para la ecuación (13) se tiene que  $\frac{\Delta H}{RT} = K_1$ , sustituyendo  $K_1$  y  $K_2$  en las ecuaciones (12) y (13) obtenemos:

$$K = (K_2)_t = A e^{-K_2 * t} \quad (14)$$

$$K = (K_1)_t = A e^{-K_1 * t} \quad (15)$$

donde  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de velocidad,  $A$  es el factor pre exponencial y  $t$  es el tiempo.

Suponiendo que cada ecuación (14 y 15) implica dos diferentes procesos: quimisorción y difusión que a su vez se tiene cambio de fase, donde el proceso de difusión ocurre cuando ya está formada la capa externa; entonces la relación entre  $K_1$  y  $K_2$  con el tiempo para una combinación de diversas etapas en la reacción, obedece la ecuación:

$$y = A e^{-k_1 t} + B e^{-k_2 t} + C \quad (16)$$

y es el porcentaje de peso del gas quimisorbido.

$t$  es el tiempo.

$k_1, k_2$  son las constantes cinéticas de los procesos de difusión y quimisorción.

$A, B$  son factores pre exponenciales que indican inérvalos de tiempo para cada proceso.

$C$  es el valor máximo de porcentaje de peso.

---

Por lo tanto, la ecuación (16) se obtiene originalmente a partir de consideraciones termodinámicas.

### **Bibliografía**

Ávalos-Rendón TL, Flores-Martínez MT, Martínez-dlCruz L, Ortiz-Landeros J, Rodríguez-Mosqueda R, Pfeiffer H. Lithium Technology performance and safety, Ed. Francisco L. Tabarés, 2013, Cap 6.

Izquierdo Sañudo MC, Peral Fernández F, De la Plaza Pérez A, Troitiño Núñez MD. Evolución histórica de los principios de la química. Editorial Uned. 2013. pp. 556.

## ***Modelo Cinético: Primer Orden***

La ley de velocidad empírica relaciona la velocidad de la reacción con la concentración de los reactivos, productos y compuestos intermedios en cualquier instante (ecuación (1)).

$$Velocidad = -\frac{d[\alpha]}{dt} = k_{[\alpha]}[\alpha]_t \quad (1)$$

donde  $t$  es la concentración de  $\alpha$  en un tiempo “ $t$ ”,  $k$  es la constante de velocidad y se tiene signo negativo por que  $\alpha$  disminuye con respecto al tiempo.

La velocidad se expresa en concentración por unidad de tiempo, por lo que  $k = tiempo^{-1}$ .

El caso más sencillo de análisis matemático de la cinética de reacciones es la descomposición espontánea e irreversible de una especie  $\alpha$ :  $\alpha \xrightarrow{k} p$ .

Partiendo de la velocidad:

$$-\frac{d[\alpha]}{dt} = k[\alpha]$$

$$\frac{d[\alpha]}{[\alpha]} = -k dt \quad (2)$$

Integrando la ecuación (2) desde un tiempo cero hasta un tiempo “ $t$ ”, obtenemos:

$$[\alpha]_t = [\alpha]_0 e^{-kt} \quad (3)$$

donde  $k$  es la constante de velocidad y  $t$  es el tiempo. Esta forma integrada de la velocidad proporciona la cantidad de  $\alpha$  en función de la inicial  $[\alpha]_0$ .

Cuando la velocidad de una reacción se sigue por la velocidad de aparición de un producto  $w$ , se modifica la ecuación para relacionar la concentración de un producto  $w$  a un tiempo  $t$  con la concentración inicial del analito  $[\alpha]_0$ .

La concentración de  $\alpha$  en cualquier momento es igual a su concentración original menos la concentración del producto. Entonces:

$$[\alpha]_t = [\alpha]_0 - [w]_t \quad (4)$$

sustituyendo la ecuación (3) en la ecuación (4) obtenemos:

$$[w]_t = [\alpha]_0(1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

donde  $[\alpha]_0$  es la cantidad inicial del material,  $k$  es la constante de velocidad y  $t$  es el tiempo.

## Apéndice 2. Modelo Cinético: Primer Orden

---

Símbolo	$f(w)$ o $f(\alpha)$
$F1$	$w$ o $(1 - \alpha)$

Asume una reacción espontánea e irreversible, es decir, la nucleación es instantánea.

### Bibliografía

Skoog Douglas A, West Donald M. Fundamentos de química analítica, Editorial Thomson , 2005, Cap 29

---

### ***Modelo cinético: Avrami-Erofeev***

La transformación de  $\alpha$  a  $w$  procederá de la nucleación de nuevas partículas  $\dot{N}$  por unidad de volumen que crece en partículas esféricas  $\dot{R}$  y dejan de crecer cuando se lo impiden entre ellas. La nucleación y crecimiento tiene lugar en un material que no ha sido transformado durante un intervalo de tiempo  $0 < \tau < t$ .

Durante un intervalo de tiempo  $t$  a  $t+dt$  el número de núcleos  $N$ , que aparece en un volumen  $w$  esta dado por:

$$N = w\dot{N}d\tau \quad (1)$$

donde  $N$  es el número de nuevos núcleos,  $w$  es el nuevo volumen,  $\dot{N}$  son las nuevas partículas y  $\tau$  es el intervalo de tiempo  $0 < \tau < t$ .

Si el crecimiento es isotrópico, constante y sin obstáculos en esferas de radio  $\dot{R}(t - \tau)$ , entonces los nuevos núcleos en el volumen  $w$  en el intervalo de tiempo será:

$$dV_w = \frac{4}{3}\pi\dot{R}^3(t - \tau)^3 w\dot{N}d\tau \quad (2)$$

donde  $\dot{R}$  radio de la esfera en un tiempo determinado,  $w$  es el nuevo volumen,  $\dot{N}$  son las nuevas partículas y  $\tau$  es el intervalo de tiempo.

La integral de la ecuación (2) entre  $\tau=0$  y  $\tau=t$  se obtiene el volumen total formado en ese intervalo de tiempo, integrando:

$$\int_0^t dV_w \quad (3)$$

$$V_w^i = \frac{4}{3}w\dot{N}\dot{R}^3 t^4 \quad (4)$$

Si la nucleación ocurre al azar, la fracción de volumen formado en cada incremento del tiempo es proporcional a la fracción de volumen sin transformar  $\alpha$ .

Entonces

$$dV_w = dV_w^i(1 - w) \quad (5)$$

donde  $dV_w^i$  es el volumen formado,  $\alpha$  es la fracción de volumen sin transformar ( $\alpha = 1 - w$ ),  $w$  es el nuevo volumen ( $w=V_m/V$ ), es decir, la razón entre el volumen sin transformar ( $V$ ) y el transformado ( $V_w$ ) y  $dV_w$  es la fracción de volumen sin transformar.

Como solo interesa el volumen formado, despejando la ecuación (5) tenemos:

$$dV_w^i = \frac{dV_w}{1 - \frac{V_w}{V}} \quad (6)$$

Integrando la ecuación (6) tenemos:

$$\int dV_w^i = \int \frac{dV_w}{1 - \frac{V_w}{V}}$$

$$\ln(1 - \alpha) = -\frac{V_w^i}{V} \quad (7)$$

Sustituyendo la ecuación (4) en la ecuación (7) obtenemos:

$$\ln(1 - \alpha) = -\frac{\pi}{3} \dot{N} \dot{R}^3 t^4 \quad (8)$$

La ecuación (8) puede reescribirse de la forma:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^4} \quad (9)$$

donde  $k = \frac{\pi}{3} \dot{N} \dot{R}^3$  y  $n=4$ .

<i>Símbolo</i>	<i>f(w)</i>
$A_n$	$nw(-\ln(w))^{1-\frac{1}{n}}$

$n$  es un valor de la integración que va de 1 a 4, lo cual refleja la transformación. Derivando, el valor 4 se dice que tiene contribuciones de crecimiento en tres dimensiones y 1 representa una constante de nucleación, sólo toma en cuenta la velocidad de crecimiento (con  $n=1$  obtenemos el modelo de primer orden).

Si los núcleos están pre formados desde el inicio, la transformación se realiza en 3D y  $n=3$ .

Si la nucleación es al azar y sin obstáculos los valores de  $n$  son altos (3,4).

Si la nucleación o crecimiento no es al azar entonces crece en la restricción de 1 o 2 dimensiones.

Los sitios de saturación se dirige con  $n=1,2,3$  para superficie, borde y sitios puntuales respectivamente.

### Bibliografía

House James E.. Principles of chemical kinetics. 2 edición. Elseiver. 2007. pp. 317

### Apéndice 3. Modelo Cinético: Avrami-Erofeev

---

Sorensen Toff O, Rooquerol J. Sample controlled thermal analysis. Springer Science

Business Media B.V., 2003, Cap 4

Avrami M. J. Chem. Phys. 1939,7, 1103-1112.

Avrami M. J. Chem. Phys. 1940,8, 212-224.

Avrami M. J. Chem. Phys. 1941,9,177-184.

## Modelo Cinético: Shrinking Core (Reducción de la Esfera)

Considere el caso de una partícula esférica sobre la cual fluye un fluido. El fluido (A) y el sólido (B) reaccionan para formar producto.

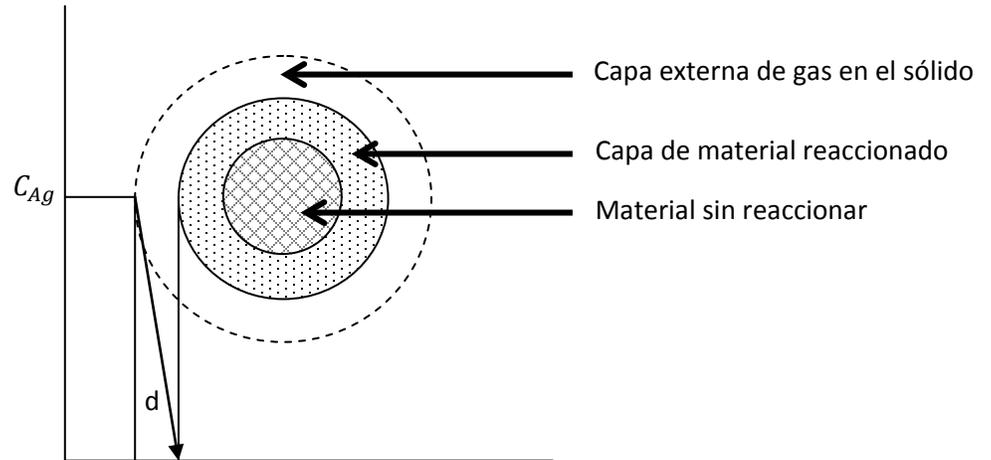
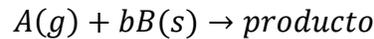


Figura 1. Esquema del modelo de reducción de la esfera.

Procediendo la reacción:



La velocidad en la que el gas hace cambiar al sólido depende de lo que se consume en la capa externa, depende del cambio de la distancia  $d$  (Figura 1).

La reacción en su forma estequiométrica es:

$$\frac{r_A S}{-1} = \frac{r_B S}{-b}$$

$$r_A S = -k_s C_{Ag} ; r_B S = -b k_s C_{Ag}$$

donde  $C_{Ag}$  es la concentración del fluido A en su fase gas,  $K_s$  es la constante de reacción para la superficie con unidades de longitud/tiempo,  $b$  es el coeficiente estequiométrico y  $S$  es la superficie del sólido.

El cambio con respecto al tiempo del sólido B es:

$$\frac{d}{dt} N_B = r_B S = -b k_s C_{Ag} S \quad (1)$$

donde  $N_B$  es el material sin reaccionar, considerando una partícula esférica tenemos:

$$S = 4\pi R^2 \quad (2)$$

#### Apéndice 4. Modelo Cinético: Shrinking Core (Reducción de la Esfera)

---

sustituyendo la ecuación (2) en (1) tenemos:

$$\frac{d}{dt}N_B = -bk_s C_{Ag} 4\pi R^2 \quad (3)$$

El modelo consiste en tener un sólido de partículas esféricas las cuales están en contacto con el gas, de concentración  $C_{Ag}$ . Al comenzar la reacción se tiene material que reacciona y material sin reaccionar por lo que el radio de la esfera del material inicial disminuye (se encoge) entonces la disminución del radio conforme la reacción avanza se define como:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_B\right) = -bk_s C_{Ag} 4\pi R^2 \quad (4)$$

donde  $r$  es el radio de material que queda sin reaccionar,  $\rho_B$  es la densidad del material B sólido y  $R$  es el radio del material inicial sin reaccionar.

Derivando la ecuación (4) tenemos:

$$\rho_B r^2 \frac{dr}{dt} = -bk_s C_{Ag} R^2 \quad (5)$$

Se requiere conocer el tiempo requerido para una partícula que reacciona, entonces integrando la ecuación (5) y despejando  $t$  obtenemos:

$$\int_R^r \rho_B r^2 dr = \int -bk_s C_{Ag} R^2 dt$$
$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_s C_{Ag}} \left(1 - \frac{r^3}{R^3}\right) \quad (6)$$

donde  $t$  es el tiempo de reacción de una partícula y  $3b$  es el coeficiente estequiométrico.

El tiempo total  $\tau$  para la reacción completa, es decir, cuando la partícula se consumió completamente  $r = 0$ , de la ecuación (6) obtenemos:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_s C_{Ag}} \quad (7)$$

La conversión del sólido (producto  $w$ ) viene dada por  $1 - X_B$  y es proporcional al radio, escribimos:

$$1 - X_B = \frac{\text{el volumen del material sin reaccionar}}{\text{el volumen del material inicial}} = \frac{4/3\pi r^3}{4/3\pi R^3} = \left(\frac{r}{R}\right)^3 \quad (8)$$

Sustituyendo (7) y (8) en (6) obtenemos:

$$t = \tau(1 - (1 - X_B)^{1/3}) \quad (9)$$

donde  $1 - (1 - X_B)^{1/3}$  es la función de conversión bajo la reacción química.

---

## Apéndice 4. Modelo Cinético: Shrinking Core (Reducción de la Esfera)

Símbolo	$f(w)$
R3	$1 - (1 - X_B)^{1/3}$

Se determina el cambio del radio de la esfera (coraza) con el tiempo.

### Difusión

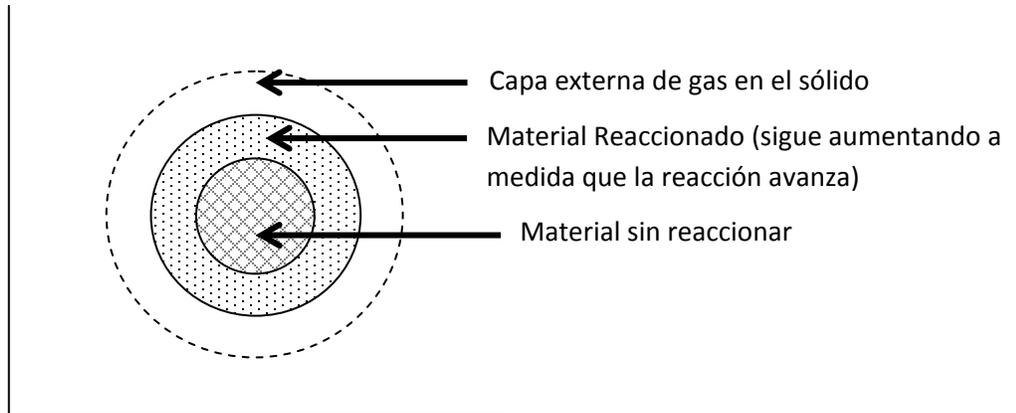
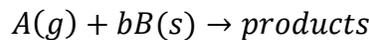


Figura 2. Esquema del modelo de reducción de la esfera en la difusión.

Partiendo de la reacción:



La reacción se da en la superficie del material sin reaccionar (figura 2), entonces sustituyendo  $r_A S$  en  $r_B S$  obtenemos

$$\begin{aligned} r_A S &= -k_s C_{Ag} ; r_B S = -bk_s C_{Ag} \\ r_B S &= br_A S \end{aligned} \quad (10)$$

La reacción tiene lugar en la superficie del sólido B sin reaccionar  $r$ , por lo que la reacción procede de la difusión donde el gas se difunde y alcanza la superficie del sólido, por lo tanto el producto sigue aumentando, entonces:

$$r_A S = \left[ D \left( \frac{dc}{dr} \right) 4\pi r^2 \right]_r \quad (11)$$

donde  $D$  es la difusión y  $c$  es la concentración del producto. Sustituyendo la ecuación (11) en la ecuación (10) obtenemos:

$$-r_B S = \left[ bD \left( \frac{dc}{dr} \right) 4\pi r^2 \right]_r \quad (12)$$

Se desea saber como cambia la concentración  $c$  del producto con respecto al radio, se encontrará la ecuación diferencial de la concentración y el radio dentro de la partícula.

#### Apéndice 4. Modelo Cinético: Shrinking Core (Reducción de la Esfera)

para resolver ésta ecuación se definen variables adimensionales lo que hace más sencillo el problema:

$$y = \frac{r}{R} \rightarrow r = yR$$

$$\theta = \frac{t}{\tau_D} \rightarrow t = \theta\tau_D \text{ donde } \tau_D = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_B}{b\left(\frac{DC_0}{R/2}\right)4\pi R^2} = \frac{\text{masa total del material}}{\text{capa de difusión}} = \frac{R^2 \rho_B}{6bDC_0}$$

$$\varphi = C/C_0$$

donde  $\tau_D$  es el tiempo característico de la difusión. La ecuación (12) se escribe en términos de  $y, \theta$  y  $\varphi$  y obtenemos:

$$-r_B S = \left[ Db4\pi R y^2 C_0 \left( \frac{d\varphi}{dy} \right) \right]_{y_c} \quad (13)$$

donde  $\frac{d\varphi}{dy} = \frac{y_c}{y^2(1-y_c)}$  y sustituyendo en la ecuación (13) obtenemos:

$$\left[ D \frac{dc}{dr} b4\pi r^2 \right]_{r_c} = (-r_B S) = Db4\pi R C_0 y^2 \cdot \frac{y_c}{y^2(1-y_c)} \quad (14)$$

como  $y = y_c, y = \frac{r}{R}$  y  $r = r_c$  sustituyendo en la ecuación (14) y obtenemos:

$$\left[ D \frac{dc}{dr} b4\pi r^2 \right]_{r_c} = (-r_B S) = \frac{Db4\pi C_0}{\left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right)} \quad (15)$$

Además sabemos que  $\frac{dN_B}{dt} = -r_B S$  donde  $N_B = \frac{4}{3}\pi r_c^3 \rho_B$  ya que nos interesa saber cómo cambia el producto con respecto al tiempo en relación con el material sin reaccionar, entonces sustituimos en la ecuación (15) obtenemos:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{4}{3}\pi r_c^3 \rho_B \right) = -\frac{Db4\pi C_0}{\left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right)} \quad (16)$$

derivando  $r_c$  de la ecuación (16) obtenemos:

$$\rho_B \left( r_c - \frac{r_c^2}{R} \right) dr_c = -DbC_0 dt \quad (17)$$

integrando la ecuación (17) se obtiene:

$$\rho_B \left[ \frac{r_c^2}{2} - \frac{r_c^3}{3R} - \frac{R^2}{6} \right] = -DbC_0 t \quad (18)$$

factorizando la ecuación (18) se obtiene:

#### Apéndice 4. Modelo Cinético: Shrinking Core (Reducción de la Esfera)

---

$$1 - \frac{3r_c^2}{R^2} + \frac{2r_c^3}{R^3} = \frac{t}{\tau_D} \quad (19)$$

La relación (19) es la dependencia del tiempo con el material sin reaccionar, como  $1 -$

$X_B = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3 \rho_B}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_B} = \frac{r_c^3}{R^3}$  donde  $1 - X_B$  es el material sin reaccionar que va quedando ( $\alpha$ ) y

sustituyendo en la ecuación (19) obtenemos:

$$1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) = \frac{t}{\tau_D} \quad (20)$$

con lo cual se determina la difusión del gas a través de la capa formada.

Símbolo	$f(\alpha)$
R3	$1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$

#### ***Bibliografía***

Sorensen Toff O, Rooquerol J. Sample controlled thermal analysis. Springer Science

Business Media B.V. 2003. pp. 247

Gavhane KA. Chemical reaction engineering II. 5 edición. Nirali Prakashan. 2009. pp. 504