



Universidad Nacional Autónoma De México

Facultad de Química

**Estudio de las propiedades del Li_5FeO_4 para la
producción de hidrógeno de alta pureza, a partir
de la reacción de descomposición de metano.**

TESIS

Que para obtener el título de

Químico

PRESENTA

Carlos Hernández Fontes

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

Ciudad de México, 2018.





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Gustavo Tavizón Alvarado**

VOCAL: **Profesor: Marcos Flores Álamo**

SECRETARIO: **Profesor: Heriberto Pfeiffer Perea**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Martha Magdalena Flores Leonar**

2° SUPLENTE: **Profesor: Tania Ariadna García Mejía**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**Laboratorio de Físicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFRoS), Edificio E,
Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

Heriberto Pfeiffer Perea

SUSTENTANTE:

Carlos Hernández Fontes

Agradecimientos oficiales

El presente trabajo de tesis se realizó en Laboratorio de Fisicoquímica y Reactividad de Superficies (LaFReS, labs. L-E-101 y L-E-102) 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 SNI-CONACYT de ayudantes de investigador.

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

Índice

ÍNDICE	4
RESUMEN	6
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.	8
I.1. Antecedentes.	8
I.2. Usos del hidrógeno.	9
I.2.1. Reactivo en diferentes procesos.	9
I.2.2. Removedor de oxígeno.	10
I.2.3. Combustible.	10
I.2.4. Refrigerante de generadores eléctricos.	12
I.3. Metano como precursor para la formación de hidrógeno.	12
I.3.1. Reformado de metano con vapor de agua.	13
I.3.2. Oxidación parcial de metano.	14
I.3.3. Descomposición catalítica de metano.	15
I.3.3.1. Soportes cerámicos.	16
I.4. Cerámicos alcalinos.	17
I.4.1. Li_5FeO_4, una opción como catalizador de la DCM.	19
I.5. Hipótesis.	20
I.6. Objetivos del proyecto.	20
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA.	22
II.1. Fundamentos de las técnicas.	22
II.1.1. Química de materiales.	22
II.1.1.1. Síntesis por estado sólido.	22
II.1.1.2. Algunos problemas de la síntesis por estado sólido y sus soluciones.	23
II.1.2. Caracterización.	24
II.1.2.1. Difracción de rayos X.	24
II.1.2.2. Adsorción y desorción de nitrógeno.	27
II.1.2.2.1. Modelo Brunauer-Emmett-Teller.	29

II.1.3.	Catálisis heterogénea.	29
II.1.4.	Cromatografía de gases.	30
II.1.5.	Microscopia electrónica de barrido (MEB).	32
II.2.	Desarrollo experimental.	33
II.2.1.	Síntesis de Li_5FeO_4	33
II.2.2.	Síntesis de LiFeO_2	34
II.2.2.	Caracterización estructural.	34
II.2.3.	Caracterización microestructural.	35
II.2.4.	Pruebas catalíticas.	35
II.2.4.1.	Reactor y montaje de la celda.	35
II.2.4.2.	Curva de calibración.	35
II.2.4.3.	Modelo de dilución.	37
II.2.4.4.	Oxidación parcial de metano (OPM).	39
II.2.4.5.	Descomposición catalítica de metano (DCM).	40
II.2.5.	Pruebas de ciclos catalíticos.	41
II.2.6.	Caracterización morfológica.	44
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.		45
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES.		86
ANEXO 1.		88
ANEXO 2.		90
REFERENCIAS.		93

Resumen

El creciente consumo de combustibles fósiles contribuye de manera importante en el calentamiento global, debido a la constante emisión de CO_2 a la atmósfera. En respuesta a esta problemática surge la investigación en fuentes de energía renovables y libres de emisiones de óxidos de carbono, siendo el hidrógeno una opción. Sin embargo, la producción de H_2 a partir de la hidrólisis de agua es costosa; por lo que se busca obtener hidrógeno a partir de metano, principal componente del gas natural.

En el presente trabajo se desarrolla un estudio referente al Li_5FeO_4 como catalizador de la reacción de descomposición de metano, que mediante una reacción de tipo óxido reducción, entre los iones de hierro (Fe^{2+} y Fe^{3+}) y el metano, genera partículas metálicas activas para continuar con la descomposición de metano. Asimismo, este material oxida el CO formado a CO_2 , el cual es capturado como carbonato. Esto permite obtener un gas enriquecido en hidrógeno.

El estudio de las propiedades del Li_5FeO_4 en la producción de hidrógeno se realizó a través de procesos dinámicos e isotérmicos a diferentes temperaturas en un reactor tubular de flujo continuo, los productos de estos procesos fueron identificados con un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica. Además, los cambios químicos en la fase sólida del catalizador se identificaron por difracción de rayos X, tras cada proceso.

Con base en los resultados que se presentan a lo largo del capítulo III, el material Li_5FeO_4 cataliza la reacción descomposición de metano para obtener hidrógeno desde 500 y hasta 900 °C. Al oxidar el material, después de un proceso de descomposición catalítica de metano, con el objetivo de recuperar nuevamente el material (Li_5FeO_4) se forma un composito. Este composito modifica la ventana de actividad (de 600 a 850 °C), así como el porcentaje de formación de hidrógeno.

Siendo mayor la producción de H₂ con el composito, en comparación con el porcentaje obtenido de H₂ al emplear Li₅FeO₄.

La mayor producción de hidrógeno se obtuvo con el composito a 730 °C, después de haber realizado una descomposición catalítica de metano durante 3 horas a 825 °C y una oxidación a 850 °C. El porcentaje obtenido de H₂ corresponde al 87%, el cual, decae lentamente durante 3 horas hasta el 72 %.

Capítulo I. Introducción.

1.1. Antecedentes.

En la actualidad, la población mundial depende fuertemente de los combustibles fósiles, como el petróleo, el gas natural y el carbón, para obtener energía que se emplea en diferentes actividades, servicios y productos como transporte y producción de electricidad.^[1] Durante los últimos años, el abuso de estos combustibles incrementó la concentración de dióxido de carbono (CO₂) en la atmosfera, siendo el aumento del 2000 al 2014 de 24 millones de kilotoneladas a 36 millones de kilotoneladas, lo que contribuye de manera importante al calentamiento global.^[2] Entre los gases que contribuyen al efecto invernadero se encuentra el vapor de agua (H₂O), el CO₂, el metano (CH₄), el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno y los clorofluorocarbonos.^[3]

La problemática surge de la producción en exceso de CO₂, producto de la combustión de combustibles fósiles; es así que la investigación sobre combustibles libres de emisiones de dióxido de carbono ha tomado auge.^[4] El hidrógeno es uno de estos combustibles cuando se utiliza en una reacción de combustión o en celdas de combustible de hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂).^[1]

La producción de hidrógeno a partir de la hidrólisis de agua, utilizando energías renovables como energía solar, eólica, geotérmica, atómica u otras; tiene un alto costo. ^[5] Sin embargo, al utilizar metano como reactivo en la producción de hidrógeno se reducen costos y se evita una alta emisión de CO₂. Además, el metano es un gas de efecto invernadero que presenta una vida media en la atmósfera de 5 años y contribuye 20 veces más, que el CO₂, al efecto invernadero. ^[3] Cabe mencionar que el metano es el componente predominante del gas natural, el cual se encuentra en mucho mayor proporción que el petróleo y en una gran cantidad de lugares a lo largo del planeta.^[6]

Utilizar metano en las reacciones de reformado en seco o con vapor de agua, oxidación parcial y descomposición, producen hidrógeno disminuyendo las emisiones de CO₂ al medio ambiente. [7, 8, 9] En especial, esta última permite obtener un gas enriquecido en hidrógeno y carbono depositado que puede presentar estructuras de interés, como nanotubos, placas y grafito.[10]

1.2. Usos del hidrógeno.

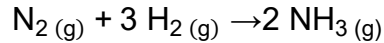
Una de las moléculas más ampliamente conocidas es el hidrógeno molecular que, por su gran diversidad de aplicaciones, se utiliza en diferentes empresas. La mayoría de sus aplicaciones se basan en su reactividad química, más que en sus propiedades físicas. [11] Entre sus aplicaciones se encuentran las siguientes:

1.2.1. Reactivo en diferentes procesos.

La mayoría de las aplicaciones del hidrógeno son enfocadas en su uso, como reactivo, en la reacción de hidrogenación para insertar hidrógenos en moléculas insaturadas o para remover átomos heterogéneos como azufre y nitrógeno. Este tipo de reacciones dependen de la presión parcial de H₂. [11]

En la industria petrolera el hidrógeno es utilizado en el hidrocraqueo para producir combustibles refinados de pequeñas moléculas con una alta relación entre hidrógeno y carbono. Asimismo, es utilizado en el hidroprocesamiento para producir combustibles de mayor calidad y reducir la cantidad de azufre y nitrógeno presentes en el crudo de petróleo. [11]

La industria de fertilizantes se dedica principalmente a la producción de amoníaco a través de la reacción de Haber – Bosch, la cual utiliza como reactivos nitrógeno e hidrógeno (ecuación 1.1 y anexo 2). La reacción de formación de amoníaco consume alrededor del 50 % del hidrógeno producido a nivel mundial. [12]



Ecuación I.1

1.2.2. Removedor de oxígeno.

En procesos metalúrgicos el hidrógeno es mezclado con nitrógeno a altas temperaturas para remover el oxígeno presente. Al reaccionar H_2 y O_2 se forma H_2O , cuya capacidad oxidativa es menor a la que presenta el oxígeno, lo que previene la oxidación y corrosión de diferentes metales.^[13]

En la industria nuclear los reactores de agua hirviendo pueden presentar rupturas por corrosión, debido al estrés intergranular ocasionado por la presencia de trazas de oxígeno molecular presentes en el agua.^[13] Este proceso es causado por el exceso de oxígeno resultado de la disociación de agua debido al flujo de neutrones en el centro del reactor. El hidrógeno es utilizado para mantener los niveles de oxígeno por debajo de 100 ppb, ya que la ruptura por corrosión de estrés intergranular conduce a una falla mecánica que puede resultar en la liberación de altos niveles de radiación. Los reactores de presión de agua, de la industria nuclear, pueden sufrir la misma corrosión; por lo que, la aplicación del hidrógeno es la misma en este tipo de reactores.^[11]

La industria del vidrio utiliza una mezcla al 4 % en volumen de H_2 , diluida en nitrógeno, para prevenir la oxidación de la capa de estaño sobre la que se hace flotar el vidrio fundido. La capa de estaño se utiliza en la fabricación de vidrio flotado, también conocido en la industria como vidrio plano, para que el vidrio tenga un grosor uniforme y una superficie muy plana.^[14]

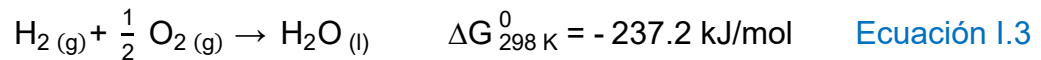
1.2.3. Combustible.

El interés por disminuir las consecuencias ambientales causadas por el uso de combustibles fósiles, en la producción de energía o en automóviles, ha influenciado el desarrollo de energías renovables y la investigación sobre nuevos combustibles.

La investigación en celdas de combustible se ha incentivado en este ámbito por ser celdas galvánicas, en donde la energía libre de una reacción química se transforma en energía eléctrica de acuerdo con la ecuación I.2. [15]

$$\Delta G_{r, 298\text{ K}}^0 = -nF\Delta V \quad \text{Ecuación I.2}$$

La alta eficiencia eléctrica de las celdas de combustible (comparada con reactores termoeléctricos), así como ser un dispositivo que no emite óxidos de carbono, las han vuelto un tema de investigación importante para mitigar los efectos de la emisión de gases de efecto invernadero en la producción de energía eléctrica. Al utilizar hidrógeno líquido como combustible se produce únicamente agua. En el ánodo ocurre la oxidación del H₂, donando electrones que son transferidos al cátodo, donde ocurre la reducción de oxígeno a agua. La ecuación I.3 (ver anexo 2) describe la reacción electroquímica que se lleva a cabo en una celda de combustible. [11, 15]



La industria aeroespacial utiliza, principalmente, como combustible una mezcla de hidrógeno líquido y oxígeno, debido a que su combustión libera la mayor cantidad de energía por unidad de masa (122 kJ/g, 2.75 veces la generada por la combustión de hidrocarburos) que es el criterio principalmente considerado para aplicaciones espaciales. [16]

Sin embargo, los costos de licuefacción y almacenaje del hidrógeno líquido evitan su aplicación como combustible de automóviles, a pesar de que su combustión es más eficiente (con respecto a la gasolina) y ser un combustible libre de emisiones de óxidos de carbono. [16, 17]

El uso de hidruros metálicos, los cuales adsorben H_2 reversiblemente a temperatura ambiente y bajas presiones, permite almacenar una mayor cantidad de hidrógeno por unidad de volumen en comparación con el hidrógeno líquido. ^[17]

1.2.4. Refrigerante de generadores eléctricos.

Una de las aplicaciones más peculiares del hidrógeno es como refrigerante en generadores eléctricos. Debido a que la viscosidad del hidrógeno es la más baja entre los fluidos, es un líquido ideal para reducir la fricción de los sistemas rotatorios en los generadores eléctricos. Al reducir la fricción de este sistema se reduce la generación de calor, esto es equivalente a la función de un refrigerante. A pesar de que la cantidad de hidrógeno empleada para este tipo de aplicación no es grande, es una de las pocas que depende de sus propiedades físicas sobre su reactividad. ^[11]

1.3. Metano como precursor para la formación de hidrógeno.

El gas natural es una reserva de hidrocarburos más amplia que el petróleo. Además, las reservas del mismo se pueden encontrar en una gran cantidad de lugares a lo largo del planeta. ^[18] Actualmente, el uso de gas natural como reactivo en síntesis química y síntesis de hidrocarburos no es económicamente viable, debido al alto costo de almacenamiento y transporte del mismo. Por ello, se han diseñado diferentes métodos para transformar el metano, que es el componente principal del gas natural, en productos de valor agregado o en productos más fáciles de transportar. ^[6]

La mayoría de las opciones para la transformación de metano es la producción de hidrógeno y óxidos de carbono, para su posterior utilización. El gas de síntesis es una mezcla de H_2 y CO/CO_2 , que dependiendo de la relación H_2/CO puede ser utilizado como reactivo en la reacción de Fischer-Tropsch para la

formación de hidrocarburos con mayor masa molar, como alcanos, alquenos o metanol. ^[18]

El costo asociado a la mayoría de los procesos que involucran la producción de gas de síntesis es por encima del 60–70% del costo total. Es por ello, que la reducción de los costos de la formación de gas de síntesis influye dramáticamente en el desarrollo de procesos industriales. ^[19]

Debido a la estabilidad de la molécula de metano (energía de enlace C-H de 439 kJ/mol), este gas debe de ser tratado bajo condiciones severas de reacción. A pesar de que el gas de síntesis se puede llevar a cabo a temperaturas menores de 500 °C, es necesario realizar el proceso a temperaturas mayores de 900 °C para obtener mejores rendimientos. ^[7] Sin embargo, emplear metano como precursor para la producción de hidrógeno presenta ventajas económicas con respecto a las otras alternativas para la producción de hidrógeno, que consisten en la hidrólisis de agua a través de energías renovables. ^[5] Además, emplear metano para la producción de hidrógeno ayuda a mitigar el efecto invernadero, pues se reducen las emisiones de metano a la atmósfera, el cual es un gas que contribuye 20 veces más al efecto invernadero. ^[3]

1.3.1. Reformado de metano con vapor de agua.

El proceso industrial por el cual se obtiene principalmente la producción de hidrógeno (48 %), vía gas de síntesis, es a través del reformado de metano con vapor de agua (ecuación 1.4 y anexo 2). Esta reacción es altamente endotérmica y requiere de un exceso de vapor súper calentado, con el objetivo de inhibir la deposición de carbono en los catalizadores de níquel que son comercialmente utilizados. ^[20, 21]

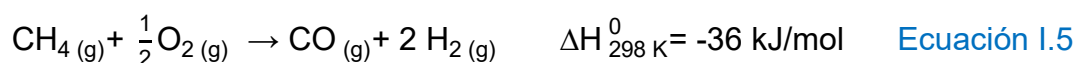


La reacción debe de llevarse a cabo a muy altas temperaturas (>900 °C) y con una relación $H_2O/CH_4 = 4$, para obtener buenos rendimientos. Esto ocasiona que en el proceso de combustión se produzcan una gran cantidad de gases contaminantes, como NO_x , SO_x , CO y CO_2 . [21]

Los altos costos del reformado de metano con vapor de agua, asociado a los gases contaminantes que se producen de este proceso, motivaron la investigación en rutas diferentes para la transformación de metano en productos de valor agregado como la producción de H_2 de alta pureza y gas de síntesis con la relación estequiométrica adecuada ($H_2/CO=2$) para la reacción de Fischer-Tropsch.

1.3.2. Oxidación parcial de metano.

La oxidación parcial de metano (OPM) (ecuación 1.5 y anexo 2) es una reacción moderadamente exotérmica, lo que la vuelve una reacción energéticamente eficiente. Asimismo, produce una relación de gas de síntesis de 2 mol de hidrógeno por cada mol de CO, la cual es deseada para la reacción de Fischer-Tropsch. [20]



Este proceso presenta un gran número de ventajas sobre el proceso de reformado de metano, entre las que destacan: menor costo energético en periodos prolongados de reacción, mejores tiempos de respuesta para la producción de gas de síntesis, el sistema para OPM es más compacto y es menos sensible a las variaciones de combustible. [20, 22]

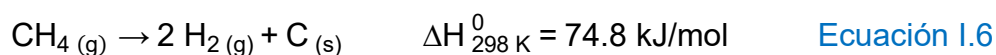
Sin embargo, este proceso presenta varias desventajas como el costo de emplear oxígeno puro y el control de suministro del mismo para evitar la oxidación completa del CH_4 a CO_2 . Además, dependiendo del catalizador empleado para llevar a cabo la reacción, la oxidación de CO a CO_2 y la de H_2 a H_2O se verán

favorecidas sobre la OPM. Esto ocasiona que el gas de síntesis no sea una mezcla única de H₂ y O₂, sino que también se presenta CO₂, H₂O y metano. Aunque, cabe aclarar que si el catalizador lo permite se puede realizar la reacción de intercambio agua-gas, donde reacciona CO con H₂O para obtener como productos CO₂ e H₂.^[22]

La producción de gas de síntesis, si bien es un proceso por el cual se obtiene un porcentaje del 40–50% de la producción mundial de hidrógeno, no permite obtener hidrógeno de alta pureza sino hasta una segunda o tercera etapa de separación, aumentando el costo de la producción de hidrógeno; el cual puede ser utilizado en otras aplicaciones, como se detalla en el apartado 2 del capítulo I. De esta problemática surge como solución la reacción de descomposición catalítica de metano que permite obtener a partir de metano un gas enriquecido en hidrógeno.^[22,23]

1.3.3. Descomposición catalítica de metano.

La descomposición catalítica de metano (DCM) (ecuación 1.6 y anexo 2) es la alternativa para producir H₂ libre de CO o CO₂ a partir de metano, al ser capturado el carbono en diferentes estructuras, dependiendo del catalizador y la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción.^[24]



La descomposición de metano ocurre típicamente por encima de 1300 °C, por ello se requiere el uso de catalizadores activos para obtener porcentajes de conversión de metano más altos a menores temperaturas.^[25] Los catalizadores comúnmente utilizados pertenecen a los metales de la serie de transición (Co, Ni, Fe, Ru, Rh, Pt, Ir, entre otros).^[26, 27, 28]

Los catalizadores basados en níquel son comercialmente utilizados, éstos promueven la deposición de nanoestructuras de carbono (fibras de nanocarbono) a

partir de la DCM. Además, estos catalizadores presentan una alta actividad catalítica entre 550 y 700 °C, en la cual presentan una alta acumulación de carbono previa a su desactivación. Sin embargo, al trabajar a temperaturas mayores la deposición de carbono ocurre como carbón; lo que ocasiona el encapsulamiento de las partículas de níquel y su rápida desactivación. [24, 29]

En años recientes, se ha mostrado un interés particular por los catalizadores basados en hierro debido a que son baratos, no son tóxicos y permiten trabajar con ellos a temperaturas más altas, lo que significa una mayor producción de hidrógeno por un menor costo. [30] Además, los catalizadores basados en hierro permiten la deposición de carbono como nanotubos en forma de placas delgadas, que tienen un valor considerablemente mayor a las fibras de nanocarbono. Lo cual, además, provoca que no ocurra la desactivación del catalizador en períodos prolongados de reacción. [31, 32]

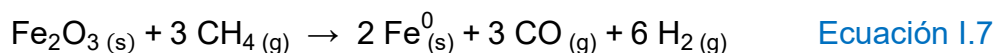
1.3.3.1. Soportes cerámicos.

Generalmente, los materiales cerámicos tienen una alta estabilidad térmica, esto los hace materiales ideales sobre los cuáles soportar partículas metálicas (como sus óxidos correspondientes) que serán utilizadas para catalizar procesos que ocurren a altas temperaturas, como la DCM. Además, soportar partículas metálicas en materiales cerámicos aumenta la superficie activa del catalizador al evitar la formación de partículas de gran tamaño del metal de transición. [24, 28, 30]

El soporte por excelencia es el óxido de aluminio (Al_2O_3) por su gran área superficial que permite una mayor dispersión de partículas metálicas en su superficie, aumentando el número de sitios activos en el catalizador. [24, 30, 33]

Sin embargo, al soportar partículas metálicas como óxidos se debe de llevar a cabo un proceso de reducción con hidrógeno para activar las partículas metálicas, con estado de oxidación cero, lo que aumenta considerablemente el costo del

proceso.^[30] De esta desventaja nace la investigación por procesos que involucren una reacción de tipo oxidación – reducción entre los iones del metal de transición y el metano para producir H₂ y al mismo tiempo generar partículas metálicas activas para la catálisis. La ecuación 1.7 es un ejemplo de este tipo de reacción con óxido de hierro como catalizador.^[34]



Aunque en este proceso de oxidación – reducción se evita el uso de hidrógeno de alta pureza para reducir los óxidos del metal de transición, se produce CO, lo cual disminuye la pureza del hidrógeno producido. Es por ello, que se propone utilizar como soportes cerámicos alcalinos que tienen propiedades de oxidación – captura de CO a CO₂, para ser quimisorbido como carbonato.

1.4. Cerámicos alcalinos.

Los cerámicos alcalinos son óxidos bimetálicos, donde al menos uno de estos pertenece a la serie de metales alcalinos. Estos cerámicos son ampliamente investigados desde hace 20 años como posibles captores de CO₂, a través de reacciones químicas ácido – base, donde el CO₂ es el ácido y el cerámico alcalino la base, para formar el carbonato del metal alcalino presente en el cerámico.^[35, 36]

Los cerámicos alcalinos pueden ser clasificados según sea uno de los metales alcalinos que lo compongan; por ejemplo, entre los cerámicos alcalinos de litio se encuentran: zirconatos (Li₂ZrO₃, Li₆Zr₂O y Li₈ZrO₆), silicatos (Li₄SiO₄, Li₈SiO₆ y Li₂SiO₃), cuprato (Li₂CuO₂), aluminatos (LiAlO₂ y Li₅AlO₄), ferratos (LiFeO₂ y Li₅FeO₄), titanato (Li₄TiO₄); así como óxido de litio (Li₂O) e hidróxido de litio (LiOH). También podemos encontrar cerámicos alcalinos de sodio como zirconato (Na₂ZrO₃), silicato (Na₂SiO₃) y titanato (Na₂TiO₃), igualmente se ha estudiado el hidróxido de sodio (NaOH) como captor de CO₂.^[35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42]

El mecanismo por el cual los cerámicos alcalinos capturan el CO_2 consiste en una etapa inicial, donde el CO_2 reacciona con las partículas de la superficie del cerámico para producir Li_2CO_3 o Na_2CO_3 , según sea el caso. Los carbonatos forman una capa externa sobre el cerámico, además del óxido del otro metal presente o una fase secundaria del cerámico. Una vez realizada la quimisorción superficial ocurre la quimisorción en volumen, donde los iones Li^+ o Na^+ son difundidos a lo largo del cerámico hasta la superficie para continuar con la reacción. Esta etapa de difusión controla la quimisorción en volumen y es la etapa limitante del proceso, por ello se ocupan altas temperaturas para mejorar la difusión de los iones y aumentar la captura de CO_2 por gramo de cerámico. [35, 38]

Los cerámicos alcalinos presentan una gran selectividad frente al CO_2 con respecto a otros gases, siendo materiales muy útiles para la separación de CO_2 de algunos procesos. En particular, utilizar un material cerámico para obtener hidrógeno enriquecido de un proceso de reformado de metano, oxidación parcial o descomposición de metano parece una opción viable. [35]

Además, los cerámicos alcalinos presentan la ventaja de que pueden ser regenerados al someter los productos (carbonato de un metal alcalino y un óxido de un metal de transición o metaloide) a las mismas condiciones de reacción, considerando que estos hayan sido sintetizados por una reacción de estado sólido. Aunque, esta área aún se encuentra en investigación y desarrollo para ser utilizados comercialmente. [35]

Sin embargo, son pocos los materiales que pueden oxidar CO a CO_2 y posteriormente capturarlo. Esto es de interés, pues en procesos de reformado, oxidación parcial y descomposición de metano se produce CO , lo cual, dificulta la obtención de hidrógeno de alta pureza. Por lo que se realiza la investigación de materiales que tengan esta propiedad. [35, 36]

1.4.1. Li_5FeO_4 , una opción como catalizador de la DCM.

En los últimos años, se han estudiado diferentes cerámicos alcalinos para la captura de CO a través de un proceso bifuncional que consiste: (1) en la oxidación catalítica de CO y (2) la quimisorción del CO_2 producido. Materiales como ferrato de pentalitio (Li_5FeO_4), ferrato de litio (LiFeO_2), zirconato de litio (Li_2ZrO_3), zirconato de sodio (Na_2ZrO_3), cuprato de litio (Li_2CuO_2) y titanato de litio (Li_4TiO_4), son capaces de realizar este proceso en un amplio intervalo de temperatura con cinéticas y eficiencias similares a las de captura de CO_2 , bajo las mismas condiciones. [36, 37]

El ferrato de pentalitio (Li_5FeO_4) es un material con estructura cristalina ortorrómbica con parámetros de red $a = 9.218 \text{ \AA}$, $b = 9.213 \text{ \AA}$ y $c = 9.159 \text{ \AA}$ (figura I.1), pertenece al grupo espacial $Pbca$ (#61). Este material presenta propiedades de oxidación – captura de CO; además, tiene aplicaciones eléctricas en baterías de ion litio. [36, 43]

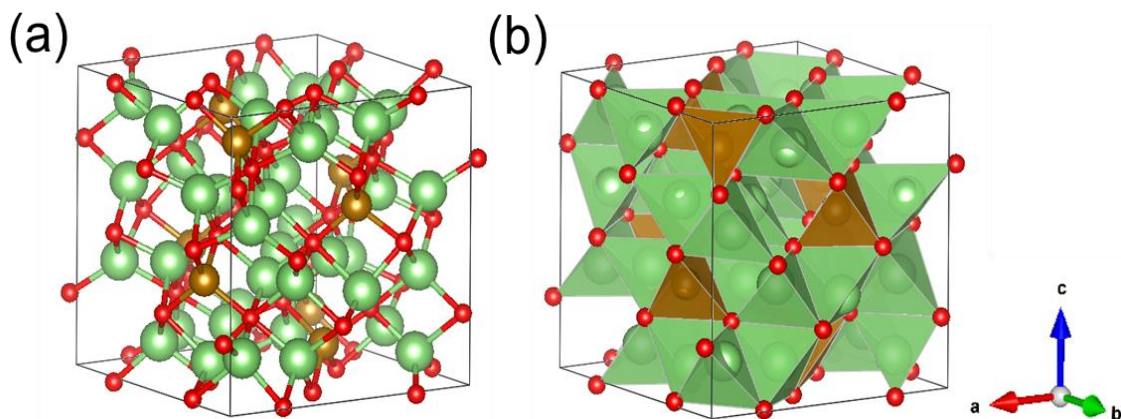


Figura I.1. Celda unidad del ferrato de pentalitio (Li_5FeO_4) en representación de: (a) barras y esferas. (b) polihedros característicos.

La ventana de actividad para la oxidación-captura de CO en el Li_5FeO_4 es de 250 a 850 °C, donde la captura superficial ocurre por debajo de 650 °C, mientras que la captura en volumen ocurre a partir de los 700 °C. [36] Asimismo, la ventana

de actividad para la captura de CO_2 , en forma de carbonatos, ocurre en el mismo intervalo de temperatura (de 250 a 850 °C). [37]

De acuerdo con la literatura óxidos de hierro soportados en materiales cerámicos son catalizadores de la reacción de DCM, ya sea con una previa reducción en una atmósfera de hidrógeno a 500 °C o directamente a través de una reacción de oxidación – reducción con el metano para producir partículas metálicas activas para la catálisis (ecuación 1.7). [28, 32, 34]

Con base en toda la información recabada, se propone el Li_5FeO_4 como posible catalizador de la reacción de DCM, donde el material catalizará la reacción de DCM y en el proceso se reducirán los iones Fe^{3+} para producir partículas metálicas Fe^0 , las cuáles fungirán como catalizador de la reacción de DCM. [34] Además, el CO que se forma de este proceso podrá ser oxidado a CO_2 y capturado como carbonato, para formar carbonato de litio. [36]

1.5. Hipótesis.

Al emplear Li_5FeO_4 en la reacción de descomposición catalítica de metano se obtendrá un gas enriquecido en hidrógeno, libre de óxidos de carbono (CO_x).

Las ventajas de este catalizador se basan en la producción de un gas enriquecido en hidrógeno, disminuyendo los costos de una primera etapa de reducción en una atmósfera de hidrógeno. Asimismo, el posible reciclado del material, ya que los productos esperados son: Fe^0 , Fe_2O_3 y Li_2CO_3 . Los cuales, son posibles reactivos en la síntesis del Li_5FeO_4 . [36, 37]

1.6. Objetivos del proyecto.

En el presente trabajo tiene por objetivo:

- Determinar las propiedades del Li_5FeO_4 en la reacción de descomposición catalítica de metano para la producción de hidrógeno.

Asimismo, se desarrollan los siguientes objetivos particulares:

- Sintetizar y caracterizar los compuestos Li_5FeO_4 y LiFeO_2 .
- Evaluar la actividad del Li_5FeO_4 como agente oxidante del metano, a partir de la reacción de oxidación parcial de metano.
- Evaluar el LiFeO_2 y Fe_2O_3 como posibles catalizadores en la producción de hidrógeno, a partir de la reacción de descomposición de metano.

Capítulo II. Metodología.

II.1. Fundamentos de las técnicas.

II.1.1. Química de materiales.

La química de materiales se enfoca en la síntesis de nuevos materiales, así como en la determinación y medición de sus propiedades. Éstas pueden ser particularmente útiles y contribuir al desarrollo industrial y tecnológico. Además, el avance en la comprensión de la relación existente entre la composición y estructura de un compuesto con respecto a sus propiedades ha logrado el desarrollo de nuevos materiales. ^[44]

Existe una amplia variedad de métodos para sintetizar materiales conformados por sólidos inorgánicos. Dependiendo del método empleado, éstos, pueden obtenerse en diferentes formas como fibras, películas, polvos, nanopartículas, monocristales y cerámicos. ^[44]

II.1.1.1. Síntesis por estado sólido.

La síntesis vía una reacción de estado sólido es el método más sencillo, simple y ampliamente utilizado. Consiste en mezclar los polvos de los reactivos, comprimirlos en pastillas y calentarlos a altas temperaturas en un horno por períodos prolongados. ^[44]

Las reacciones en estado sólido son intrínsecamente lentas, a pesar de que los reactivos son mezclados hasta observarse una fase homogénea, a nivel atómico no es una mezcla homogénea. Los iones de los sólidos involucrados deben de contra-difundirse a través de diferentes partículas, fases líquidas o gaseosas, para lograr la mezcla de los reactivos a nivel atómico y formar el producto deseado. ^[44]

En una primera etapa los reactivos se encuentran en contacto, dando lugar a la nucleación de pequeños cristales. Para que el núcleo formado sea estable y no se desintegre espontáneamente deberá de tener un tamaño de varias decenas de Angstroms. El tamaño crítico del núcleo representa el balance entre la energía libre de formación del cristal y la energía de superficie del núcleo. [44]

II.1.1.2. Algunos problemas de la síntesis por estado sólido y sus soluciones.

La formación del núcleo es difícil por el gran número de átomos que deben de encontrarse en la proporción y arreglo adecuado. Esto se favorece al formar una pastilla para que los iones estén lo más junto posible. Sin embargo, la formación de algunas capaz del núcleo es relativamente sencillo en comparación con el subsecuente crecimiento de la fase cristalina de interés. Esto se debe a que los reactivos dejan de estar en contacto directo y los iones deberán de migrar de un reactivo a otro, a través de la fase cristalina del producto formado. Al realizar un tratamiento térmico, a altas temperaturas, se les brinda la energía cinética necesaria a los átomos para que puedan difundirse a lo largo de la mezcla y formar el producto deseado. [44]

Las reacciones en estado sólido son particularmente difíciles al utilizar óxidos como reactivos, ya que tienden a ser muy estables e inertes. La síntesis se puede facilitar si uno o más de los reactivos son químicamente activos o contienen iones que se difundan fácilmente. [44]

Para la síntesis de cerámicos los reactivos útiles son aquellos que se descomponen durante las primeras etapas del calentamiento como carbonatos, acetatos y nitratos. La descomposición disminuye el tamaño de partícula de los reactivos e incrementa el área superficial, aumentando su reactividad. Además, la formación de gases durante la descomposición puede ayudar a mezclar los reactivos. [44]

La sublimación de los reactivos es otro problema que presenta la síntesis vía una reacción por estado sólido. Esto puede solucionarse al modificar las etapas de calentamiento para que causen una suave descomposición de los reactivos, evadan la fusión o volatilización de los mismos y se aplique la temperatura necesaria en un tiempo razonable para dar lugar a la formación del producto deseado. [44]

II.1.2. Caracterización.

Entre los objetivos de la química se encuentra determinar la composición y estructura de un material, aprovechando las propiedades físicas y químicas del mismo. Entre estas propiedades se encuentran: el color, la solubilidad, el comportamiento eléctrico y/o magnético, la estabilidad térmica y la interacción con radiación electromagnética. [45]

Las técnicas de caracterización tienen como fundamento la medición de la respuesta de un material frente a algún estímulo. Es por ello, que es labor del químico seleccionar las técnicas de análisis pertinentes que le permitirán obtener la mayor cantidad de resultados útiles para lograr describir la composición química y estructura de un material, así como sus propiedades físicas y químicas. [46]

Los materiales sintetizados en el capítulo II, apartado 1, se caracterizaron estructuralmente empleando la técnica de difracción de rayos X. A su vez, se realizó el análisis microestructural de estos materiales por medio de la técnica de adsorción y desorción de nitrógeno.

II.1.2.1. Difracción de rayos X.

En 1912, Laue desarrolló una teoría de la difracción de rayos X por un arreglo cristalino soportada por las observaciones experimentales de Friedrich y Knipping, lo que permitió desarrollar un modelo atómico de un cristal. Un cristal ideal se construye tridimensionalmente mediante la repetición infinita de unidades

estructurales, llamadas celda unidad, idénticas en el espacio. En los cristales más sencillos, la celda unidad puede estar constituida por uno o más átomos e inclusive moléculas. Esto dio inicio al estudio de la física del estado sólido. [47]

El fenómeno de difracción es la interferencia entre las ondas que se generan cuando hay un objeto en su trayectoria, una de las primeras demostraciones de este fenómeno es el experimento de Young. Las capas regulares de átomos en un cristal actúan como un conjunto tridimensional de ranuras y originan un patrón de difracción. La difracción ocurre cuando la longitud de onda de la radiación incidente es comparable a las distancias interplanares del material. Así, para obtener patrones de difracción de planos de átomos, necesitamos utilizar una radiación con una longitud de onda comparable a la distancia entre estos planos cristalinos. La separación entre los planos cristalinos, en un cristal, es de alrededor de 100 pm, siendo los rayos X la radiación electromagnética correspondiente. [48]

Los rayos X se generan acelerando electrones a muy alta velocidad, éstos impactan sobre un blanco metálico (generalmente cobre). Esta técnica genera dos tipos de radiación de rayos X. El primer tipo, *radiación blanca*, surge de los electrones bombardeados (cuando son ralentizados o detenidos por la colisión parte de la energía que pierden es emitida como radiación electromagnética). El segundo tipo, k_α y k_β , surge cuando los electrones colisionan con el blanco retirando electrones de las capas internas (1 s), generando vacantes que son ocupadas cuando un electrón de una capa superior se relaja (2p ó 3p), emitiendo un fotón de alta energía que corresponde a la región del espectro electromagnético asociada a rayos X. Cuando se usa cobre como blanco, la radiación de rayos X tiene una longitud de onda para $k_\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ y $k_\beta = 1.3922 \text{ \AA}$. La radiación k_α ocurre más frecuentemente y es mucho más intensa que k_β , por lo que es la radiación ocupada para los experimentos de difracción. [44,48]

En la técnica de difracción de rayos X de polvos, un haz monocromático de una sola frecuencia se dirige a una muestra pulverizada dispersada en un soporte

de vidrio, la intensidad de la difracción se mide a medida que un detector se mueve a diferentes ángulos. El patrón obtenido es característico del material de la muestra, y se le puede identificar comparándolo con una base de datos de patrones. Además, puede utilizarse para determinar el tamaño y la forma de la celda unitaria midiendo el espacio entre las líneas del patrón de difracción. [48,49]

W. L. Bragg explicó de una manera muy sencilla los haces difractados de un cristal. Primero, hay que suponer que las ondas incidentes se reflejan especularmente en los planos paralelos de átomos del cristal, de forma que cada plano refleja sólo una fracción muy pequeña de la radiación. En la reflexión especular, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Los haces difractados aparecen cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos interfieren constructivamente. Así mismo, hay que considerar que la dispersión es elástica, al no variar la energía de los rayos X en la reflexión. [47,49]

Considerando que los planos paralelos de una red son distantes entre sí por una constante, d ; y el ángulo incidencia con respecto al plano cristalino, θ . La diferencia de trayectos en los cuales la radiación incidente puede ser reflejada en planos adyacentes es de $2d \sin \theta$. La interferencia constructiva se produce cuando la diferencia de trayectos es un número entero positivo (n) de la longitud de onda (λ) de la radiación incidente (ecuación II.1). [47,49]

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad \text{Ecuación II.1}$$

A pesar de que la reflexión en cada plano es especular, sólo para ciertos valores de θ las reflexiones procedentes de todos los planos paralelos se sumaran en fase para dar un haz difractado intenso. Cada plano refleja alrededor de 10^{-3} a 10^{-5} de la radiación incidente. [47]

La ley de Bragg es consecuencia de la periodicidad de la red. Aunque la ley no se refiere a la composición de la base de átomos asociada a cada punto de la

red, es la composición de la base lo que determina la intensidad relativa del haz difractado, procedente de un conjunto determinado de planos paralelos. [47]

II.1.2.2. Adsorción y desorción de nitrógeno.

La adsorción sobre un sólido (adsorbente) ocurre cuando la concentración de las moléculas (adsorbato), presentes en un líquido o un gas, es mayor en la superficie del sólido que en la fase fluida. Este proceso ocurre debido a la interacción entre las partículas del fluido y la superficie sólida. Particularmente la fisisorción ocurre cuando esta interacción es débil, producto de las fuerzas de van der Waals. Por otro lado, cuando se forman enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie del adsorbente ocurre la adsorción activa o quimisorción. [50]

La fisisorción es un fenómeno exotérmico y debido a que las fuerzas de atracción son bajas, es un proceso reversible sometiendo el sistema a un calentamiento o bien a vacío. La energía implicada en el fenómeno aumenta considerablemente a medida que el tamaño del poro disminuye, por ello estructuras mesoporosas adsorberán una mayor cantidad de adsorbato que estructuras no porosas o macroporosas. [50,51]

La representación más común para representar el equilibrio de adsorción de un sistema adsorbente-adsorbato es una isoterma de adsorción, la cual expresa la relación existente entre la cantidad adsorbida y la presión de un gas, a una temperatura dada. La Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) propuso seis tipos de isotermas de adsorción (figura II.1). [50,52]

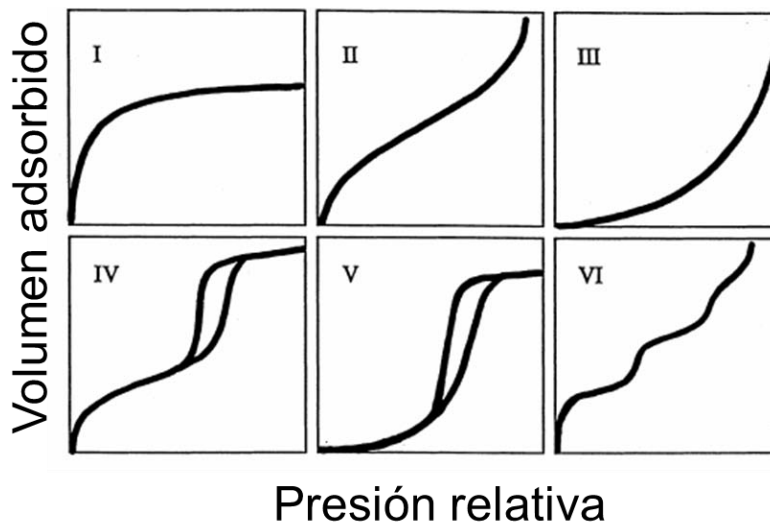


Figura II.1. Tipos de isothermas de adsorción de acuerdo a la IUPAC.

- Isotherma tipo I. Es la isotherma de Langmuir, representa la presencia de microporos que son llenados al adsorberse el adsorbente.
- Isotherma tipo II. Indica la adsorción por multicapa, descrito en la teoría desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller. Este tipo de isotherma sugiere la presencia de superficies macroporosas.
- Isotherma tipo III. Representa superficies no porosas que interactúan débilmente con las moléculas del adsorbato.
- Isotherma tipo IV. Este tipo de isotherma presenta una curvatura de histéresis, es decir, la isotherma de adsorción y desorción son diferentes. Lo que brinda información útil de estructuras mesoporosas.
- Isotherma tipo V. Es similar a la isotherma tipo IV. Sin embargo, la interacción entre la superficie del sólido y las moléculas del adsorbato es débil.
- Isotherma tipo VI. Es una isotherma de adsorción escalonada. Los escalones sugieren transiciones de fase por parte del adsorbato en la superficie del sólido al completarse cada capa molecular formada. También puede deberse a la adsorción preferencial en diferentes caras cristalinas del sólido.

II.1.2.2.1. Modelo Brunauer-Emmett-Teller.

El modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) sugiere que la adsorción sobre la superficie de un sólido se realiza en capas múltiples, donde la primera capa es formada por la interacción entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente (isoterma descrita por Langmuir). Sin embargo, moléculas adicionales se pueden acomodar una sobre la otra para formar una variedad de capas múltiples, estas capas son formadas por la interacción entre moléculas del adsorbente con constantes de equilibrio iguales entre sí, pero diferentes a la primera capa formada.^[53]

Considerando que un área finita de la superficie del sólido adsorbe una molécula, ésta a su vez otra y así sucesivamente, se puede determinar el área superficial de un material a partir de mediciones consecutivas del volumen adsorbido y la presión de un gas, como nitrógeno o algún gas noble, hasta lograr la saturación de la superficie.^[51,53]

II.1.3. Catálisis heterogénea.

Un catalizador proporciona un camino de reacción diferente con una energía de activación más baja, provocando que una reacción catalizada sea más rápida o más específica, para algunos casos.^[51]

En catálisis heterogénea una molécula de sustrato colisiona con un sitio activo de la superficie del catalizador sólido, formando un complejo adsorbente. El sustrato adsorbido reacciona en uno o más pasos por su interacción con los grupos catalíticos del sitio activo, para dar lugar a los productos que son desorbidos.^[12] Usualmente, los reactantes se encuentran en fase gas y entran por un extremo de un reactor tubular, donde pasan por el lecho del catalizador sólido, interactuando con él, para formar los productos que son recogidos en el otro extremo.^[54]

Los catalizadores heterogéneos son muy utilizados en la industria, ya que son catalizadores sólidos robustos a altas temperaturas, lo que permite trabajar en diversas condiciones. Además, no necesitan de etapas adicionales para separar los productos de la reacción del catalizador. Los catalizadores heterogéneos prácticos son materiales con áreas superficiales muy grandes, pueden contener varias fases diferentes y operan a presiones de 1 atm o superiores. Los catalizadores multifásicos son más frecuentes y constan de un catalizador activo depositado en un soporte de gran superficie.^[54]

II.1.4. Cromatografía de gases.

Actualmente, la cromatografía se refiere al proceso en el que los componentes de una mezcla son separados. Las diferentes características de los compuestos permiten que estos sean separados por su interacción entre dos fases, es decir, separación por partición. En la mayoría de los casos, las fases involucradas corresponden a una fase estacionaria y a una fase móvil.^[55]

James and Martin demostraron la primera separación por cromatografía de gases, elucidando el alcance que esta técnica tendría en los procesos analíticos hoy en día. En 1954, Ray publicó los primeros cromatogramas en los cuales se combinaron la detección de la conductividad térmica y la técnica de cromatografía de gases, dando pie a un nuevo campo en la química analítica.^[55]

La cromatografía de gases es una técnica de separación analítica física, en donde la fase estacionaria está conformada por una película delgada conformada normalmente por polisiloxanos, polietilenglicol u otros compuestos de silicio y, confinada en una columna con un diámetro tubular menor a 0.35 mm. La columna es calentada hasta la temperatura ideal de trabajo, en la cual separara eficientemente los compuestos de una mezcla, asimismo se le inyecta un flujo continuo de la fase móvil o gas acarreador. La proporción de cada especie molecular en la fase móvil a cualquier tiempo está dada como función de la presión de cada

soluto. Las moléculas de los componentes con una mayor presión de vapor son los primeros en ser detectados. En cambio, los solutos que presentan bajas presiones de vapor requieren de períodos más largos para atravesar la columna y llegar al detector.^[55]

Existen un gran número de detectores sensibles para la cromatografía de gases, todos basados en diferentes propiedades del analito: ionización de flama, ionización térmica, electrón captura, fotoionización, conductividad térmica, fotometría de flama, emisión atómica, quimioluminiscencia, conductividad eléctrica, espectrometría de masas y espectroscopia infrarroja, por mencionar algunos.^[56]

El enorme desarrollo de la cromatografía, como técnica analítica, se debe a su rapidez, simplicidad, relativo bajo costo, amplia aplicabilidad y en especial a su capacidad para cuantificar las especies separadas. La cromatografía cuantitativa se basa en la comparación del área de la señal respectiva al analito con uno o más patrones, variando linealmente con la concentración.^[57]

El método de análisis cromatográfico cuantitativo más directo se realiza preparando una serie de disoluciones estándar que se aproximen a la concentración de la muestra desconocida, equidistantes entre sí. Los cromatogramas obtenidos de estas disoluciones estándar representan el área de una señal como función de la concentración del analito. Generalmente, la relación obtenida corresponde a la ecuación de una recta que pasa por el origen. Es importante realizar la estandarización con frecuencia para obtener una mayor exactitud en los análisis realizados. La fuente de error más importante en los análisis basados en el método de calibración por estándar externo es la incertidumbre del volumen de la muestra.^[57]

II.1.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB).

La técnica de microscopia electrónica es extremadamente versátil al proveer información morfológica y composicional. La microscopia electrónica de barrido (MEB) complementa la microscopia óptica para estudiar la textura, topografía y características superficiales de polvos o piezas sólidas. Las imágenes resultantes tienen una calidad 3D, debido a la profundidad de enfoque de los instrumentos utilizados en MEB. [44]

Los microscopios electrónicos pueden operar por transmisión o reflexión. MEB es la técnica principal para microscopios de reflexión, donde la densidad de la muestra no es problema, pero en algunos casos es necesario recubrir la muestra con una delgada capa de metal para prevenir que se acumule carga en la superficie. [44]

En la técnica de microscopia electrónica de barrido los electrones son acelerados por una diferencia de potencial de 5-50 keV, enfocados (por un campo eléctrico o magnético) en un área de 50 a 500 Å de diámetro y se detectan las partículas o radiación provenientes de un gran número de procesos. Esto incluye electrones secundarios provenientes de procesos de absorción y reemisión, electrones retrodispersados, electrones elásticamente dispersados o difractados, electrones Auger de energías características, rayos X y luz visible. [44]

El haz de electrones en MEB tiene una penetración alrededor de 1 μm , provocando que existan diferentes interacciones entre el haz de electrones y la muestra. Los electrones secundarios son aquellos electrones que son retirados de las capas más externas de los átomos bombardeados, emitiendo información topográfica superficial importante. Los electrones retrodispersados son capaces de escapar de regiones más densas de la muestra, siempre que evadan una segunda colisión tras un proceso de retrodispersión más profunda, ya que son el haz de electrones incidente que interactúa con el núcleo cambiando su dirección sin una

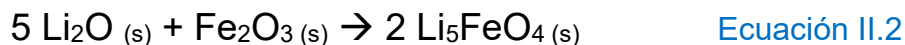
pérdida de energía apreciable. El escape de profundo de electrones ionizados secundarios o la radiación emitida (luz visible o rayos X) es más evidente pues presentan una energía mucho menor al haz incidente, lo que permite caracterizar la composición de la muestra. Los electrones que penetran más profundamente en la muestra pierden energía al excitar vibraciones en la red cristalina, asociadas al calentamiento de la muestra, o por daño estructural conocido como daño por radiación. [44]

La principal aplicación de la MEB es observar los materiales con un gran aumento y obtener información referente al tamaño, la forma y composición de la superficie de un sólido. Las imágenes son obtenidas utilizando electrones secundarios y retrodispersados, en condiciones instrumentales optimizadas para obtener un buen contraste topográfico. [44]

II.2. Desarrollo experimental.

II.2.1. Síntesis de Li_5FeO_4

La síntesis del compuesto Li_5FeO_4 se realizó mediante una reacción de estado sólido convencional, utilizando como reactivos óxido de litio (Li_2O , 99.9 %, Aldrich) y óxido de hierro (III) (Fe_2O_3 , 98.8 %, Meyer) [ecuación II.2]. Ambos óxidos se pesaron en proporciones estequiométricas (0.1618 mol Li_2O y 0.0324 mol Fe_2O_3), añadiendo un 20 % en mol extra de Li_2O (ya que este reactivo sublima por encima de 650 °C). [36]

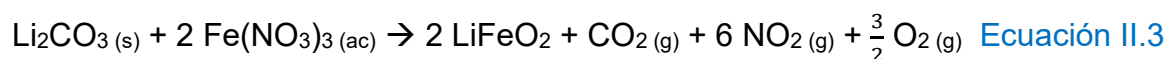


Posteriormente, los polvos se mezclaron mecánicamente, en un mortero de ágata, hasta obtener una mezcla homogénea. Este polvo resultante se comprimió en una pastilla a 10 MPa, la cual se llevó desde temperatura ambiente hasta 850 °C utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. La pastilla se calcinó a 850 °C

durante 10 horas y se le realizó un templado para obtener la fase cristalina de interés.

II.2.2. Síntesis de LiFeO_2

La síntesis del compuesto LiFeO_2 se realizó por descomposición de nitratos y carbonatos, partiendo del carbonato de litio (Li_2CO_3 , 99 %, Meyer) y una disolución 2.12 M de nitrato de hierro (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99.8 %, Meyer) en ácido nítrico (HNO_3 , 70 %m/v, Aldrich). Se pesó estequiométricamente el Li_2CO_3 (0.0053 mol) y disolvió en una pequeña cama de agua, para posteriormente agregar el volumen estequiométrico necesario de la disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0.0106 mol), de acuerdo con la ecuación II.3.



La disolución resultante, se agitó en una parrilla magnética y calentó suavemente durante 20 minutos hasta llegar a 50 °C. En intervalos de 5 °C cada 3 minutos se llevó hasta 90 °C, temperatura en la que permaneció hasta llegar a sequedad. La pasta que se obtuvo se calcinó en una mufla a 500 °C durante 3 horas con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, a esta temperatura descomponen los nitratos. El producto de esta calcinación se molió mecánicamente en un mortero de ágata y se calcinó nuevamente a 670 °C, empleando la misma rampa de calentamiento. Finalmente, al producto de la reacción se le realizó un templado para obtener la fase cristalina alfa (α).

II.2.2. Caracterización estructural.

La caracterización estructural de los materiales sintetizados se realizó a través de la técnica de difracción de rayos X de polvos con el difractorómetro Bruker D8 (de geometría Bragg-Brentano y lámpara de rayos X con ánodo de cobre). La medición se realizó en el intervalo (en 2θ) de 15 a 60 ° para el Li_5FeO_4 y de 15 a 70 ° para

el LiFeO_2 , ambos con un tamaño de paso de $0.02 \mu\text{m}$, donde cada paso tiene una duración de 1.2 s. Se empleó una diferencia de potencial de 50 kV y una corriente de 30 mA. La fase cristalina de los dos compuestos fue identificada utilizando la base de datos “Joint Committee Powder Diffraction Standards” (JCPDS).

II.2.3. Caracterización microestructural.

La caracterización microestructural del Li_5FeO_4 y el LiFeO_2 , se realizó mediante la técnica de adsorción–desorción de N_2 con una técnica de multipunto en el equipo Minisorp II de Bel–Japan. Las muestras se activaron a temperatura ambiente durante 24 horas a una presión de 10^{-7} Pa. Tras la activación, las muestras se colocaron a 77 K en nitrógeno líquido, temperatura a la que se realizó la medición. El modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) se empleó para determinar el área superficial de los compuestos sintetizados.

II.2.4. Pruebas catalíticas.

II.2.4.1. Reactor y montaje de la celda.

El equipo utilizado para realizar las pruebas catalíticas es un reactor de flujo continuo Bel-Rea, diseñado para suministrar siete gases diferentes en el intervalo de temperatura de 30 a 900 °C. La celda catalítica, empleada, es un cilindro de 40 cm de largo con un diámetro de 0.6 cm. En todas las pruebas catalíticas realizadas, se cargó la celda catalítica colocando 200 mg del catalizador, según se indique, sobre una pequeña capa de lana de cuarzo que se colocó sobre un termopar diseñado para encontrarse siempre a la mitad de la celda tubular.

II.2.4.2. Curva de calibración.

La curva de calibración del cromatógrafo de gases (GC-2014, Shimadzu), equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna carboxen-100, se

realizó inyectando un flujo continuo desde el reactor tubular de flujo mixto (Bel-Rea, de Bel-Japan). La concentración del flujo saliente varió en función del tiempo tal que las inyecciones realizadas en el cromatógrafo de gases se hicieron de forma continua. En la tabla II.1, se muestra la composición del flujo saliente del reactor en función del tiempo, tal que cada inyección realizada tiene la composición que se indica.

Tabla II.II.1. Composición de las inyecciones empleadas para la construcción de la curva de calibración del cromatógrafo de gases.

Número de Inyección	Tiempo	Composición (mL/min)					
		N ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂	CO*	H ₂
1	5	0	0	0	0	100	0
2	13	6	2	2	2	86	2
3	21	16	3	3	3	72	3
4	30	26	4	4	4	58	4
5	38	36	5	5	5	44	5
6	46	46	6	6	6	30	6
7	54	56	7	7	7	16	7
8	62	66	8	8	8	2	8

*El gas de CO se encuentra diluido en nitrógeno, tal que la concentración de CO es de 4.98 mol/mol.

Los cromatogramas obtenidos de las 8 inyecciones se integraron con el software “GC Postrun”. Posteriormente, se graficaron las áreas obtenidas para cada analito en función de su concentración [% flujo/flujo]. Las curvas obtenidas permitieron la cuantificación de los analitos en experimentos posteriores.

II.2.4.3. Modelo de dilución.

La producción de hidrógeno a partir de la descomposición catalítica de metano genera una diferencia de volumen entre el volumen consumido de metano y el volumen producido de hidrógeno, provocando que la concentración del flujo saliente sea dependiente del volumen.

Se sabe que los únicos productos en fase gas de la descomposición catalítica de metano son H₂, CO, CO₂ y CH₄ (sin reaccionar), identificables por cromatografía de gases con señales bien resueltas. Por ello, empleando la curva de calibración realizada en el capítulo II, apartado 3.1, se calculó la concentración de cada gas, mismas que deben de sumar 100% si se considera el N₂ (que es parte del medio de reacción) con flujo constante de 95 mL/min. Es así, que al considerar la concentración de Nitrógeno y su flujo, se hizo una corrección sobre los otros gases (siempre que se consideren todos como gases ideales) para determinar su flujo real de salida. Finalmente, se calcularon los porcentajes de formación y de consumo (% flujo/flujo).

A continuación, se detalla con el uso de expresiones matemáticas lo descrito anteriormente. De la curva de calibración realizada en el capítulo II, apartado 3, se tiene la siguiente relación que corresponde a una ecuación análoga a la recta:

$$A_{\text{Analito}} = m C_{\text{Analito}} \quad \text{Ecuación II.4}$$

La inyección en el cromatógrafo corresponde a un flujo, por lo que la concentración del analito es la relación entre flujo del analito y flujo total, y se indicará como un porcentaje.

$$C_{\text{Analito}} = \frac{F_{\text{Analito}}}{F_{\text{Total}}} \quad \text{Ecuación II.5}$$

Al ser los gases que componen el flujo de salida CH₄, CO, CO₂, H₂ y N₂ se puede establecer que la suma de las concentraciones de estos gases sea igual a la unidad (100 %).

$$C_{\text{Total}} = C_{\text{H}_2} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CO}} + C_{\text{CH}_4} + C_{\text{N}_2} = 1 \quad \text{Ecuación II.6}$$

Así mismo, el flujo total estará determinado por la suma de los flujos de las especies presentes en la mezcla.

$$F_{\text{Total}} = F_{\text{H}_2} + F_{\text{CO}_2} + F_{\text{CO}} + F_{\text{CH}_4} + F_{\text{N}_2} \quad \text{Ecuación II.7}$$

De los componentes de la mezcla, el nitrógeno es el único gas inerte y no participa en la reacción, por lo que su flujo (95 mL/min) permanece constante a lo largo de todo el experimento. Por lo tanto, se puede reordenar la ecuación X para obtener la siguiente expresión.

$$C_{\text{N}_2} = C_{\text{Total}} - (C_{\text{H}_2} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CO}} + C_{\text{CH}_4}) \quad \text{Ecuación II.8}$$

Desglosando el término C_{N₂}, se obtiene:

$$\frac{F_{\text{N}_2}}{F_{\text{Total}}} = C_{\text{Total}} - (C_{\text{H}_2} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CO}} + C_{\text{CH}_4}) \quad \text{Ecuación II.9}$$

La concentración de los analitos se obtiene de las curvas de calibración realizadas y el flujo de N₂ es una constante, entonces se puede conocer el flujo saliente total.

$$F_{\text{Total}} = \frac{F_{\text{N}_2}}{C_{\text{Total}} - (C_{\text{H}_2} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CO}} + C_{\text{CH}_4})} \quad \text{Ecuación II.10}$$

De las ecuaciones II.5 y II.10, se obtiene el flujo saliente de cada analito, como se expresa en la ecuación II.11.

$$F_{\text{Analito}} = C_{\text{Analito}} F_{\text{Total}} \quad \text{Ecuación II.11}$$

Empleando la ecuación anterior, se determinó el flujo de cada especie de interés en la reacción de descomposición de metano. Finalmente, los datos se presentan como porcentajes de formación de productos y de consumo de reactivos, de acuerdo con la ecuación II.12.

$$\% \text{ Formación o Consumo} = \frac{F_{\text{Analito}}}{F_{\text{Teorico de CH}_4}} * 100 \quad \text{Ecuación II.12}$$

II.2.4.4. Oxidación parcial de metano (OPM).

El Li_5FeO_4 se empleó como catalizador en la reacción de oxidación parcial de metano (OPM) para determinar sus propiedades como oxidante del metano para la formación de CO y CO_2 . Esta propiedad favorecerá la formación de H_2 en la descomposición catalítica de metano (DCM), al ser un material capaz de oxidar al metano y reducir el hidrógeno. Así mismo, en la DCM, al ser un ambiente pobre en oxígeno, se evitará la posterior oxidación del hidrógeno que da lugar a la formación de agua.

Las pruebas catalíticas que se emplearon para determinar la actividad del Li_5FeO_4 como catalizador en la reacción de OPM fueron: un proceso dinámico y cuatro procesos isotérmicos en un reactor tubular de flujo mixto continuo (Bel-Rea, de Bel-Japan).

El proceso dinámico de OPM se realizó (cargando la celda como se indica en el capítulo II, apartado 3) desde 30 hasta 900 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C/min; en un flujo de 5 mL/min de CH_4 , 2 mL/min de O_2 y 93 mL/min de N_2 , siendo un flujo total de 100 mL/min. Se analizó el flujo saliente con un cromatógrafo de gases (GC-2014, Shimadzu) equipado con un detector TCD y una columna

carboxen-100. El dinámico se realizó con la finalidad de determinar una ventana de actividad para la oxidación del metano.

Los procesos isotérmicos de OPM se realizaron a 600, 700, 800 y 850 °C, utilizando el mismo flujo de 100 mL/min, con una composición de: 5 mL/min de CH₄, 2 mL/min de O₂ y 93 mL/min de N₂. Los procesos isotérmicos consistieron en isotermas de 3 horas, con una nueva muestra para cada una. La temperatura a la que se realizaron las isotermas, se llegó utilizando una rampa de calentamiento de 15 °C/min. El flujo saliente, se analizó con el mismo cromatógrafo de gases. Las isotermas tuvieron como finalidad observar el comportamiento del material como oxidante en periodos prolongados de reacción, a una temperatura determinada.

Los productos sólidos de las cinco pruebas catalíticas se analizaron por difracción de rayos X de polvos, en un intervalo de 10 a 70 ° (en 2 θ), para observar si el Li₅FeO₄ realizó procesos de oxidación captura del CO y demostrar así, su carácter oxidante.

II.2.4.5. Descomposición catalítica de metano (DCM).

Las propiedades esperadas del Li₅FeO₄ lo hacen un candidato prometedor en la reacción de descomposición de metano (DCM) para la obtención de hidrógeno limpio. Es por ello que se le realizaron diferentes pruebas catalíticas para determinar sus propiedades como catalizador en dicha reacción.

Las pruebas catalíticas que se emplearon para determinar la actividad del Li₅FeO₄, LiFeO₂ y Fe₂O₃; como catalizadores en la reacción de DCM consistieron en un proceso dinámico para cada uno de estos. Particularmente, al compuesto Li₅FeO₄ se le realizaron siete procesos isotérmicos en un reactor tubular de flujo mixto continuo (Bel-Rea, de Bel-Japan). En todas las pruebas catalíticas se cargó la celda como se indica en el capítulo II, apartado 3.

Los procesos dinámicos de DCM se realizaron en un sistema de flujo continuo desde 30 hasta 900 °C, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min en un flujo de 5 mL/min de CH₄ y 95 mL/min de N₂. El flujo saliente se analizó con un cromatógrafo de gases (GC-2014, Shimadzu) equipado con un detector TCD y una columna carboxen-100. El proceso dinámico en la DCM se realizó con la finalidad de determinar un intervalo en el cual ocurre la reacción con porcentajes de formación de hidrógeno significativos.

Los procesos isotérmicos consistieron en isotermas de 3 horas a 600, 650, 700, 800, 825 y 850 °C, se utilizó una nueva muestra para cada una y un flujo de 5 mL/min de CH₄ y 95 mL/min de N₂. Para llegar a la temperatura a la que se realizaron los procesos isotérmicos se empleó una rampa de calentamiento de 15 °C/min. Se analizó el flujo saliente con el mismo cromatógrafo de gases. Las isotermas tuvieron como objetivo determinar la actividad del Li₅FeO₄ en períodos prolongados de reacción, asimismo observar la estabilidad en la formación de hidrógeno en función del tiempo.

Los productos sólidos de las pruebas catalíticas se analizaron por difracción de rayos X de polvos, en el intervalo de 10 a 70 ° (en 2 θ), para determinar si hubo cambios estructurales, en la fase de los materiales, tras los diferentes procesos y como influyó la temperatura en estos cambios.

II.2.5. Pruebas de ciclos catalíticos.

De los materiales que se probaron como catalizadores, en la DCM, el Li₅FeO₄ fue el que presentó una actividad significativa en la producción de H₂. Sin embargo, la fase del ferrato de pentalio desaparecía conforme se empezaba a formar hierro metálico; por ello, se procedió a determinar los ciclos catalíticos del material a través de un proceso de reciclado (es decir, regenerar el material bajo ciertas condiciones para que conserve sus propiedades de interés).^[58]

Para determinar la viabilidad del reciclado del Li_5FeO_4 se realizaron ocho experimentos conformados por varias etapas, los cuales se realizaron cargando la celda como se indica en el capítulo II, apartado 3, en el reactor Bel-Rea y el flujo saliente se analizó en el CG-2014, Shimadzu. Los experimentos se explicarán a detalle, cabe mencionar que cada etapa de cada experimento se realizó en continuo sin retirar la muestra del reactor.

Experimento 1. Un proceso isotérmico de 3 horas a $825\text{ }^\circ\text{C}$ con un flujo de 5 mL/min de CH_4 y 95 mL/min de N_2 . El propósito de este experimento es determinar la repetitividad del fenómeno.

Experimento 2. Este experimento, al igual que el experimento uno se realizó con el objetivo de determinar la repetitividad del experimento de DCM a $825\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que se realizó el mismo proceso que en el experimento uno.

Experimento 3. Un proceso isotérmico de 3 horas a $825\text{ }^\circ\text{C}$ con un flujo de 5 mL/min de CH_4 y 95 mL/min de N_2 . Posteriormente, un proceso isotérmico de 3 horas a $850\text{ }^\circ\text{C}$ con un flujo de 10 mL/min de O_2 y 90 mL/min de N_2 . Del segundo proceso de oxidación no se analizó el flujo saliente, pues únicamente se realiza para recuperar la fase inicial del Li_5FeO_4 al reproducir las condiciones de reacción.

Experimento 4. Se realizaron las dos etapas del experimento tres. Tras éstas dos, se llevó a cabo un proceso dinámico desde $250\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $850\text{ }^\circ\text{C}$ en un flujo de 5 mL/min de CH_4 y 95 mL/min de N_2 , con una rampa de calentamiento de $2\text{ }^\circ\text{C/min}$. Este experimento tiene como objetivo determinar si hay un cambio en el comportamiento del material, tras una DCM y un proceso de oxidación.

- Experimento 5.** El experimento se realizó con las dos etapas del experimento tres, para concluir con un proceso isotérmico de 3 horas a 670 °C con un flujo de 5 mL/min de CH₄ y 95 mL/min de N₂.
- Experimento 6.** Las etapas del experimento tres se realizaron para finalizar con un tercer proceso isotérmico de 3 horas a 700 °C con un flujo de 5 mL/min de CH₄ y 95 mL/min de N₂.
- Experimento 7.** Este experimento consistió en realizar las dos etapas del experimento tres. Posteriormente, se realizó un proceso isotérmico de 3 horas a 850 °C con un flujo de 10 mL/min de O₂ y 90 mL/min de N₂. Finalmente, un proceso isotérmico de 3 horas a 730 °C con un flujo de 5 mL/min de CH₄ y 95 mL/min de N₂.
- Experimento 8.** Primeramente se llevaron a cabo las etapas del experimento tres, seguidas de un proceso isotérmico de 3 horas a 825 °C con un flujo de 5 mL/min de CH₄ y 95 mL/min de N₂.

Las isoterms que se realizaron a menor temperatura (670 °C, 700 °C, 730 °C y 825 °C) tras una DCM a 825 °C y una oxidación a 850 °C tuvieron como objetivo determinar la modificación en la ventana de actividad en la producción de hidrógeno de la reacción de descomposición de metano, así como observar su comportamiento en periodos prolongados de reacción.

Los productos sólidos de los diferentes experimentos se identificaron mediante difracción de rayos X de polvos (en un intervalo de 15 a 70 °, en 2 θ), utilizando la base de datos “Joint Committee Powder Diffraction Standards” (JCPDS). Estos análisis se realizaron con el objetivo de determinar los cambios estructurales que presentó el Li₅FeO₄ tras los diferentes procesos y su influencia en la producción de hidrógeno.

II.2.6. Caracterización morfológica.

Se analizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB) los productos de los experimentos 1, 3, 8 y el Li_5FeO_4 , con el objetivo de identificar cambios morfológicos en las muestras tras los diferentes procesos de DCM y oxidación, con respecto a la fase cristalina original.

Se colocó una pequeña cantidad de cada muestra, previamente molida en un mortero de ágata, sobre una pequeña lámina de grafito en un porta muestras de latón para microscopía electrónica de barrido. El set de 6 porta muestras se colocó en el microscopio electrónico de barrido y con apoyo del técnico Omar Novelo Peralta se tomaron las micrográficas mostradas en este trabajo.

Capítulo III. Resultados y discusión.

El Li_5FeO_4 se sintetizó mediante una reacción de estado sólido convencional. La técnica de difracción de rayos X de polvos fue empleada para identificar la fase cristalina del material sintetizado, la cual pertenece al grupo espacial 61 de geometría ortorrómbica. La figura III.1 corresponde al patrón de difracción del material y coincide en su totalidad al encontrado en la base de datos “Joint Committee Powder Diffraction Standards” (JCPDS), con número de ficha 01-075-1253. El difractómetro Bruker D8 detecta hasta un 3% en masa de las estructuras cristalinas presentes, al no presentarse señales características de los compuestos Li_2O y Fe_2O_3 , se considera que el Li_5FeO_4 se encuentra puro.

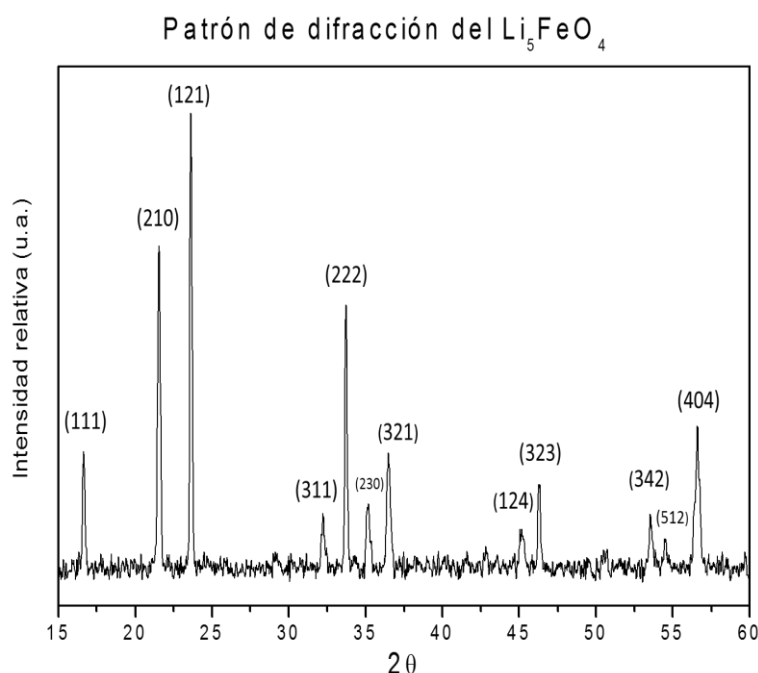


Figura III.1. Patrón de difracción del Li_5FeO_4 sintetizado mediante una reacción por estado sólido.

Al determinarse que se sintetizó correctamente el Li_5FeO_4 , se procedió a determinar su área superficial por medio de la técnica de adsorción de nitrógeno. En la figura III.2 (a) se observan las isotermas de adsorción y desorción de N_2 sobre la superficie del material. La isoterma obtenida es de tipo II y no presenta histéresis,

lo que indica la ausencia de mesoporos en el material y es un indicio de un material macroporoso o no poroso. [59] Posteriormente, empleando el modelo BET se obtuvo la figura III.2 (b) para determinar el área superficial del material, siendo de $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$, que corresponde al área superficial de un material no poroso.

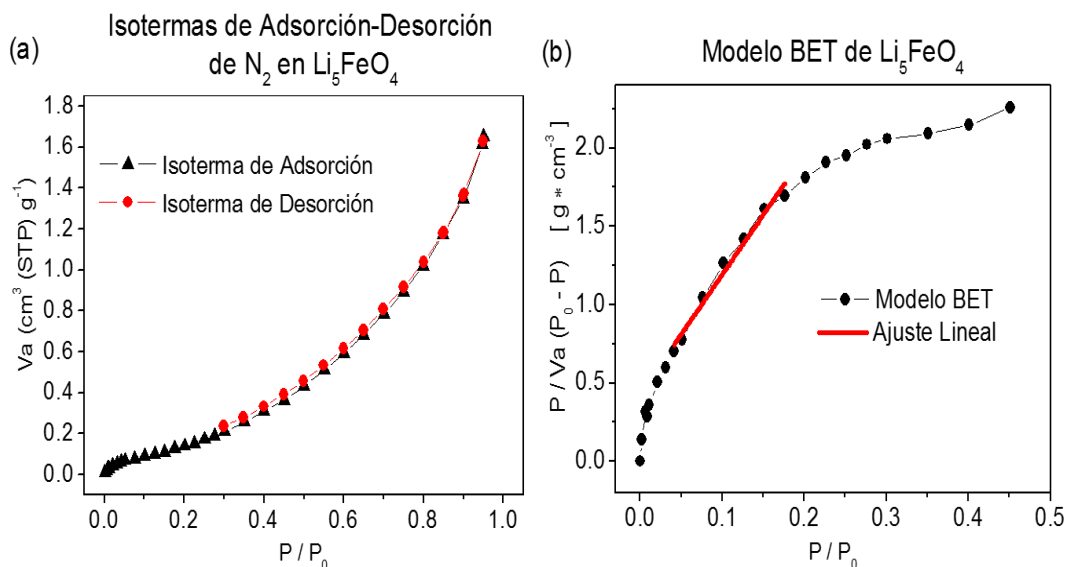


Figura III.2. (a) Isotherma de adsorción y desorción de nitrógeno para el Li_5FeO_4 . (b) Modelo BET para la isoterma de adsorción del Li_5FeO_4 .

Con el material (Li_5FeO_4) apropiadamente caracterizado, se procedió a determinar su actividad como catalizador en la reacción de oxidación parcial de metano (OPM), con el objetivo de corroborar su capacidad como agente oxidante del metano.

En la figura III.3, se muestra el proceso dinámico de la conversión de metano (CH_4) y oxígeno (O_2), junto con la formación de hidrógeno (H_2), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2), ambos en función de la temperatura, desde 30 hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

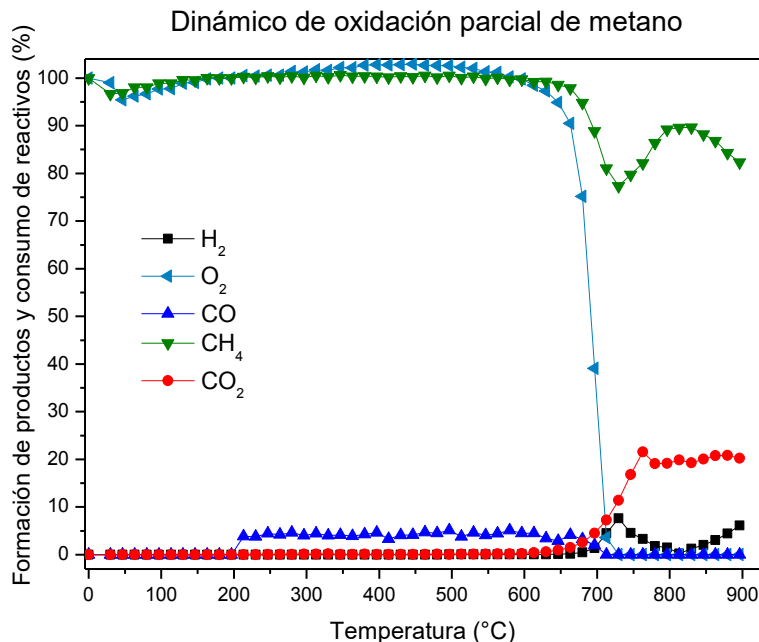
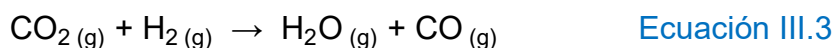


Figura III.3. Dinámico de la reacción de oxidación parcial de metano, con Li₅FeO₄ como catalizador.

De la figura anterior, es importante denotar que hasta los 600 °C no hay una conversión de CH₄ apreciable. Sin embargo, a partir de los 600 °C el porcentaje de oxígeno decae drásticamente a la vez que la formación de CO₂ aumenta considerablemente, alcanzando su máximo a 730 °C, que corresponde al mínimo porcentaje de metano que se tuvo durante todo el proceso. Hay que recordar que el flujo de entrada tiene una composición de 93 mL/min de N₂, 5 mL/min de CH₄ y 2 mL/min de O₂, la proporción indicada de oxígeno y metano para la reacción de OPM (ecuación III.1 y anexo 2), pero con base en lo observado en la figura III.3, la reacción que ocurre es la oxidación de metano (ecuación III.2 y anexo 2) que tiene una eficiencia teórica máxima del 40 %, dadas las condiciones del experimento.



Experimentalmente, a 730 °C se obtuvo la eficiencia máxima del 23 % para la oxidación de metano, a la vez que se observa el consumo total del oxígeno en la reacción, lo que indica que también se está llevando a cabo la reacción inversa de intercambio agua-gas (ecuación III.3 y anexo 2), con siglas RWGS de su significado en inglés “*Reverse Water-Gas Shift Reaction*”, dando lugar a la formación de agua. [60] Además, la RWGS explica porque la producción de H₂ no es equivalente a la de conversión de metano, lo cual, a su vez se puede deber a la propia oxidación del hidrógeno con el oxígeno para formar agua.



A partir de los 730 °C y hasta los 830 °C, se observa que la conversión de metano disminuye lentamente, pero el porcentaje de oxígeno ni de dióxido de carbono cambian. Esto, indica que la oxidación del monóxido de carbono ocurre preferentemente en el Li₅FeO₄, sobre la oxidación parcial o total de metano en presencia de oxígeno. De acuerdo con la literatura el Li₅FeO₄ es un material con la propiedad de capturar, oxidar y quimisorber el CO como carbonato (ecuación III.4). [36]



Finalmente, desde los 830 °C aumenta la producción de hidrógeno y nuevamente disminuye el porcentaje de metano presente, que se puede deber a que se lleva a cabo la reacción de reformado de metano con vapor de agua, producto de que la RWGS se encuentra favorecida con el aumento de la temperatura (por encima de los 600 °C) de acuerdo con la ecuación III.5, donde K_{eq} es la constante de equilibrio de la reacción RWGS y T es la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción. [61, 62, 63, 64]

$$K_{eq} = e^{\left(-4.33 + \frac{4577.8}{T}\right)^{-1}} \quad \text{Ecuación III.5}$$

Al analizar el patrón de difracción de la fase sólida de la reacción (figura III.4), se denota que se siguen obteniendo las señales características del Li_5FeO_4 , además de las señales correspondientes al Li_2CO_3 y LiFeO_2 con números de fichas 96-900-9643 y 01-074-2284, respectivamente. Lo anterior indica que una de las reacciones que ocurre en la fase heterogénea es, efectivamente, la descrita en la ecuación III.4. Es importante destacar que la presencia de un óxido de hierro mixto (Fe_3O_4) (con ficha 01-075-0449) indica que no sólo se toman oxígenos del medio, sino también de la red cristalina para llevar a cabo la reacción de oxidación parcial de metano.

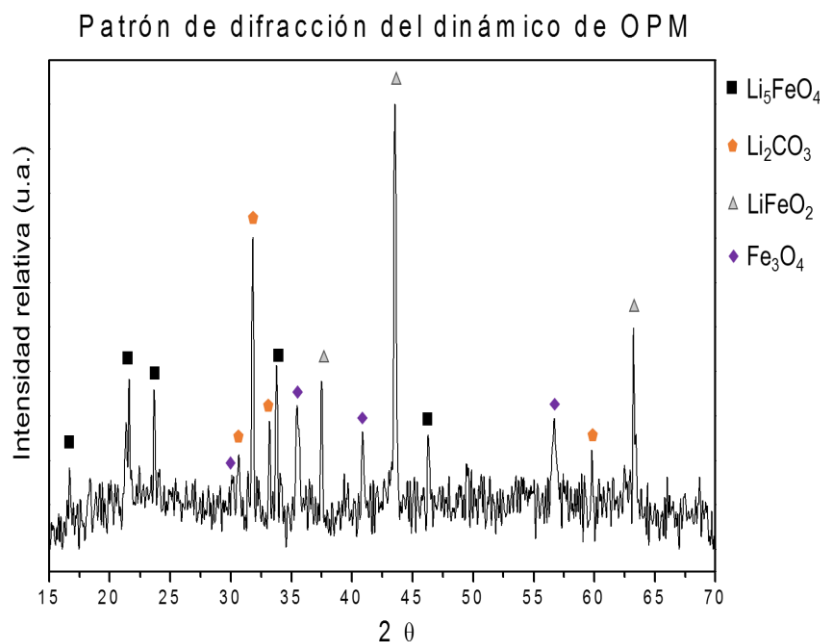


Figura III.4. Patrón de difracción de los productos sólidos de la reacción de OPM, al finalizar un proceso dinámico con Li_5FeO_4 como catalizador.

De los datos obtenidos, en el experimento dinámico de la OPM, se determinó que en efecto el Li_5FeO_4 tiene propiedades oxidativas frente al metano, por lo que se realizaron experimentos isotérmicos a 600, 700, 800 y 850 °C para determinar su comportamiento en periodos prolongados de reacción, figura III.5.

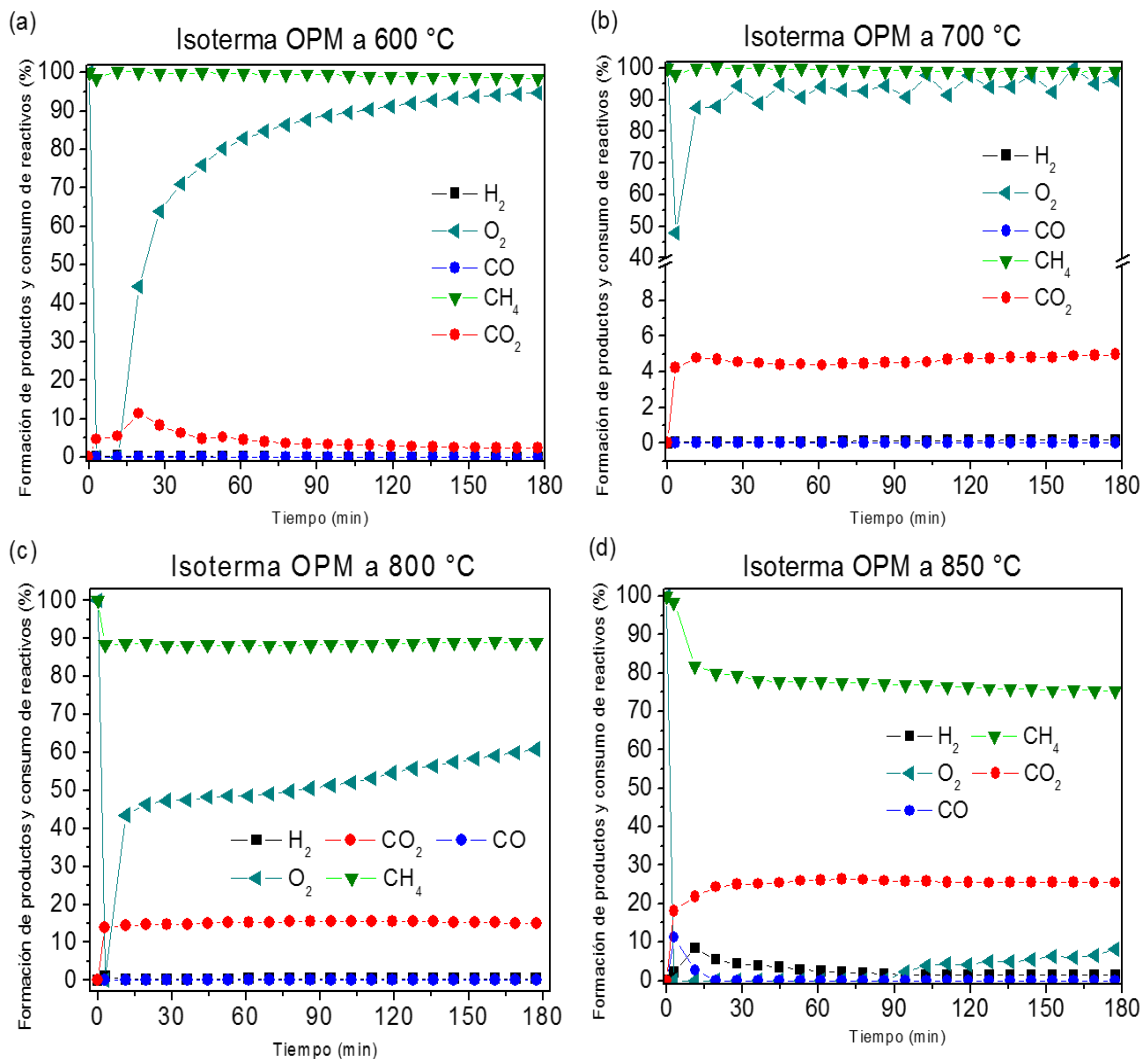


Figura III.5. Isothermas de OPM a: (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C y (d) 850 °C.

En las figuras III.5 (a) y (b), que corresponden a las isothermas de 600 y 700 °C, se observa una pequeña formación de CO₂ que no es significativa. Sin embargo, en la figura III.5 (c) ocurre una conversión del 12 % de metano, 50 % de oxígeno y una formación de CO₂ del 15 %, pero sin formación de H₂ o CO. Lo anterior, indica que se está llevando a cabo preferentemente la oxidación del hidrógeno para formar agua sobre la RWGS, que también está ocurriendo.

Por último, en la figura III.5 (d) la conversión de CH₄ aumenta hasta el 20 % que corresponde al porcentaje formado de CO₂. Es decir, está ocurriendo la

oxidación total de CH_4 , razón por la cual no se observa CO y se consume todo el O_2 . Además, la oxidación de metano a CO y CO_2 ocurre preferentemente sobre la oxidación del H_2 para formar agua, esto es evidenciado, pues hasta el minuto 90 de la reacción hay producción de hidrógeno. A partir de los 90 minutos, la formación de hidrógeno disminuye a la vez que aumenta la de CO , lo que indica que se lleva a cabo la reacción RWGS.

Al analizar la fase sólida de la reacción, por difracción de rayos X, se obtuvieron los patrones de difracción correspondientes a cada isoterma (figura III.6). Es importante mencionar que para las cuatro isotermas se observan las señales correspondientes a los planos cristalinos del Li_5FeO_4 . Sin embargo, en la isoterma de $800\text{ }^\circ\text{C}$ puede observarse la aparición de las señales del Li_2CO_3 y LiFeO_2 , que son más evidentes en el patrón de difracción de la isoterma de $850\text{ }^\circ\text{C}$, además de la aparición de óxido de hierro (con ficha 00-033-0664) en este último. Estas evidencias experimentales sugieren que se llevan a cabo las reacciones descritas en las ecuaciones III.4, III.6 y III.7. [64]

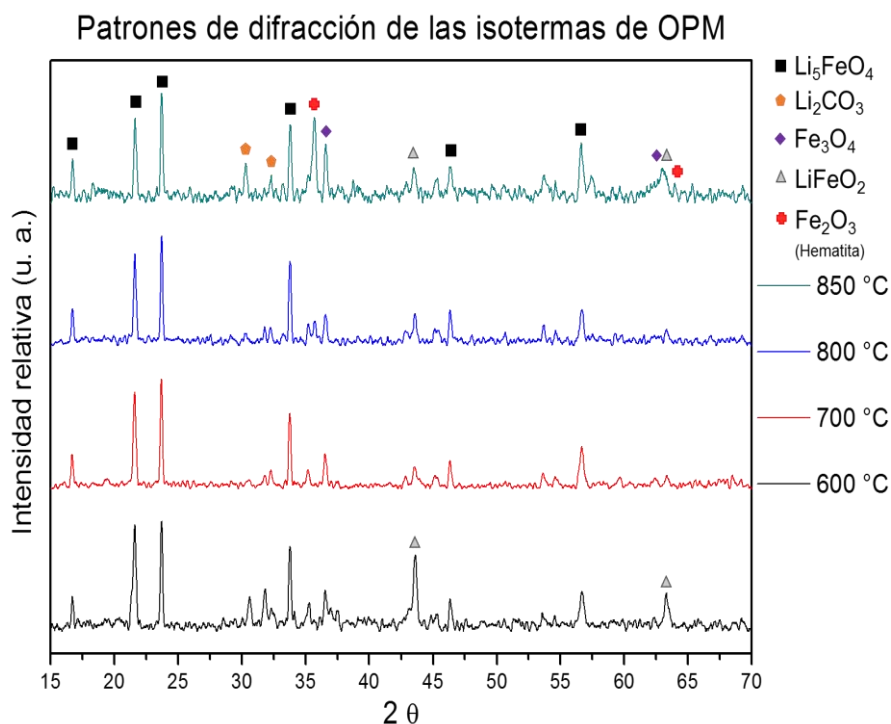
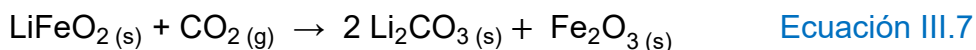
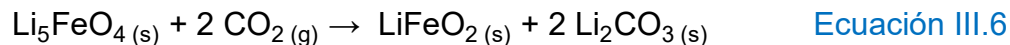


Figura III.6. Patrones de difracción de los productos sólidos de las diferentes isotermas realizadas para la reacción de OPM.



Con base en todos los datos experimentales obtenidos para la OPM, se determina que el Li_5FeO_4 es un material con propiedades oxidativas frente al metano, en presencia de oxígeno. Sin embargo, la producción de hidrógeno con este material en una atmósfera que contenga oxígeno no es viable, debido a que ocurre la oxidación del H_2 para formar agua. Es por ello, que al trabajar con un material como el Li_5FeO_4 con propiedades oxidativas en una reacción como la descomposición catalítica de metano (DCM), carente de O_2 , se espera una producción de hidrógeno molecular eficiente.

Con la finalidad de corroborar la hipótesis anterior, se realizó un experimento dinámico de la reacción de descomposición catalítica de metano (DCM) desde 30 hasta 900 °C. La figura III.7 representa los porcentajes de consumo de CH_4 y de formación de H_2 , CO y CO_2 .

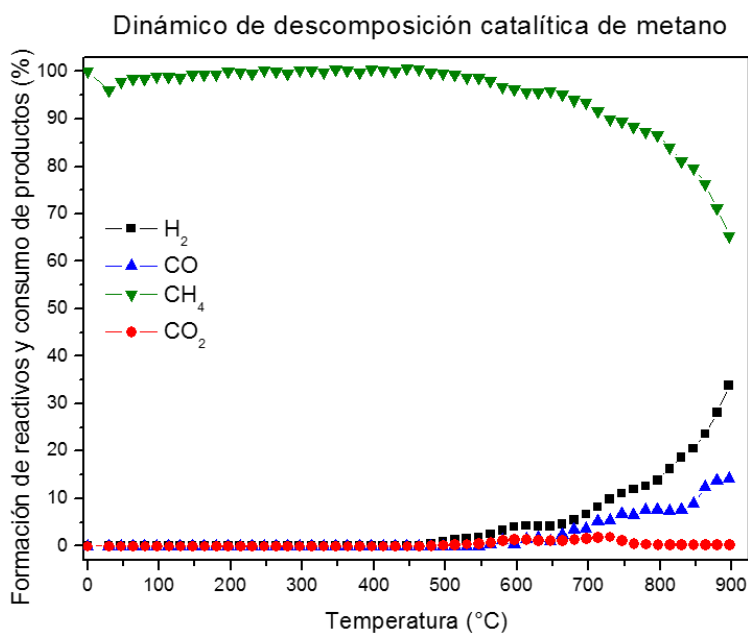
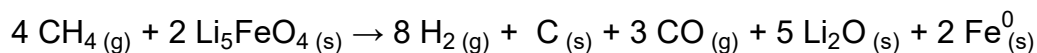


Figura III.7. Dinámico de la reacción de descomposición catalítica de metano, con Li_5FeO_4 como catalizador.

Como se puede observar, antes de los 500 °C no hay formación de H₂, pero a partir de esa temperatura la producción de H₂ aumenta significativamente hasta alcanzar un máximo del 35 % a 900 °C. Cabe destacar que de 500 a 700 °C el aumento es muy pequeño, pasando del 1 al 6 % de formación. Posteriormente, de 700 hasta 800 °C el aumento en la producción es mayor, alcanzando el 12 %.

Finalmente, el cambio más drástico es en los últimos 100 °C, con un aumento del 12 hasta el 35 %. En todo el intervalo de temperatura que se produce hidrógeno, se produce CO, que no corresponde al porcentaje de conversión de CH₄. Esto indica que el carbono que se deposita sobre el catalizador toma oxígenos de la red cristalina del Li₅FeO₄ para oxidarse a CO, también es posible que en algunos casos ocurra la oxidación directa del metano adsorbido hasta CO. Además, de acuerdo con la literatura, el CO en ausencia de un flujo de oxígeno disminuye drásticamente su quimisorción sobre el material, y presenta una desorción de CO entre 700 y 850 °C, motivo por el cual se detecta CO en lugar de CO₂ como componente del flujo saliente. [36]

Del análisis realizado a la fase sólida donde ocurre la reacción, se obtuvo el patrón de difracción mostrado en la figura III.8. Las señales que se muestran corresponden al Li₅FeO₄, Li₂O y α-Fe⁰, lo cual corrobora que el metano (o el carbono depositado) toma oxígenos de la red cristalina, provocando que el hierro se reduzca hasta hierro metálico y por lo tanto la fase del ferrato de pentalio se pierda y pase a ser óxido de litio. Al no presentarse señales asociadas al Li₂CO₃, se corrobora que la quimisorción del CO disminuye drásticamente en ausencia de oxígeno. La ecuación III.8 es la reacción propuesta con base en los datos experimentales.



Ecuación III.8

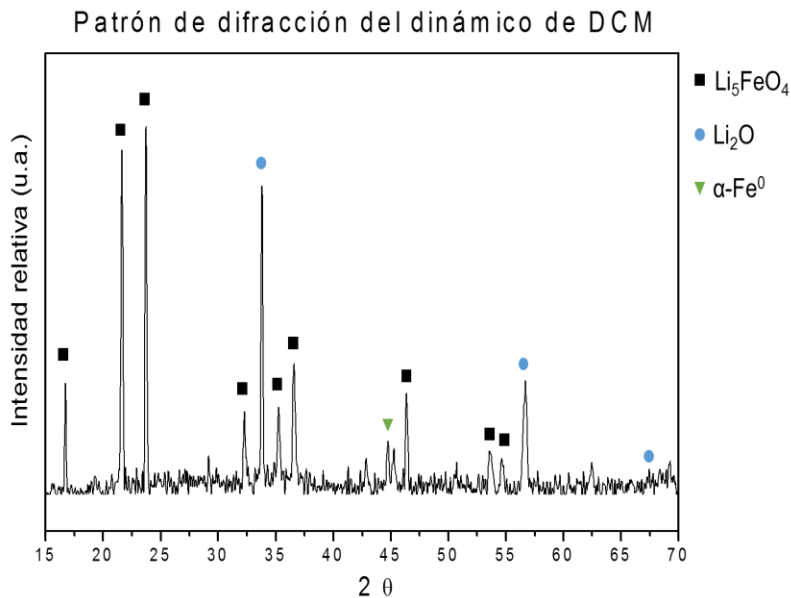


Figura III.8. Patrón de difracción de los productos sólidos de la reacción de DCM, al finalizar un proceso dinámico con Li_5FeO_4 como catalizador.

Los resultados obtenidos del proceso dinámico permiten una discusión sobre el posible mecanismo por el cual se está llevando a cabo la reacción. El mecanismo propuesto se lleva a cabo en tres etapas. La primera etapa es la fisisorción del metano sobre la superficie del material, la segunda etapa consiste en la disociación de los enlaces carbono e hidrógeno, que da lugar a la formación de hidrógeno molecular y carbono sólido. La tercera etapa explica la formación de CO como producto de la reacción de DCM.

La DCM ocurre debido a la interacción del metano (gas) con el catalizador (sólido), la primera interacción entre la fase gas y la fase sólida ocurre por la polarización del metano en la superficie del sólido que tiene una gran cantidad de iones Li^{1+} , el cual, por su radio atómico pequeño y su carga nuclear efectiva le confieren la propiedad de ser un ion muy polarizante. Debido a que el metano es una molécula no polar, las interacciones por las cuales es fisisorbido sobre la superficie del material son del tipo ion-dipolo inducido. Una vez que ocurre la

fisorción del metano sobre el Li_5FeO_4 , ocurre la segunda etapa del mecanismo que consiste en la disociación de los enlaces entre carbono e hidrógeno.

El material Li_5FeO_4 presenta vacancias de oxígeno que son soportadas por la reducción parcial de los iones de hierro, que pasan de tener un estado de oxidación 3+ a 2+. La disociación ocurre por la presencia de la especie Fe^{2+} , de configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^6$. El ion Fe^{2+} es fácilmente ionizable a Fe^{3+} por la pérdida de un electrón en el orbital 3d, esto indica que este electrón puede disociar el enlace C-H del metano para formar el radical metilo y el ion hidruro (H^{1-}) que se encuentra soportado en el ion de hierro (Fe^{3+}), ahora con un estado de oxidación 3+ y con una configuración electrónica de capa “d” parcialmente llena ($[\text{Ar}] 3d^5$).

El radical metilo continúa adsorbido en la superficie del material, por medio de una interacción ion-dipolo. Este radical puede estabilizarse disociando uno de sus enlaces C-H, dando lugar a un carbeno (H_2C^{1-}) y al radical $\bullet\text{H}$. Al encontrarse más anclado el radical metilo a la superficie del material, por ser su interacción más fuerte que cuando era metano, el radical $\bullet\text{H}$ se encuentra más próximo al enlace formado entre hierro e hidrógeno (Fe-H), reaccionando rápidamente con éste para disociar su enlace y dar como producto la molécula de hidrógeno. Al mismo tiempo, el hierro recupera su configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^6$, siendo el ion Fe^{2+} .

El carbeno presenta una interacción con la superficie del tipo ion-ion, lo que facilita la disociación del enlace C-H a través de un electrón en el orbital 3d del Fe^{2+} . Al disociarse nuevamente el enlace y formarse un enlace hierro-hidrógeno, el carbino formado (HC^{-}) rápidamente disociará su último enlace C-H, para obtener carbono que se deposita en la superficie del sólido. El radical $\bullet\text{H}$ obtenido de la última disociación, interactuará con el enlace Fe-H para formar H_2 y el hierro recuperará nuevamente su configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^6$, para continuar la catálisis como Fe^{2+} .

Finalmente, el carbono depositado podrá extraer oxígenos de la red cristalina del Li_5FeO_4 , al encontrarse en contacto directo y por la alta temperatura, se formará CO. La formación de CO descompone el material al extraer oxígenos de la red, esta pérdida es compensada por la reducción parcial del hierro. Sin embargo, entre mayor sea la extracción de oxígenos de la fase mayor será la reducción del hierro, formando hierro metálico y óxido de litio. La presencia de óxidos de hierro mixto, indica que la reducción del hierro ocurre en dos etapas, la primera donde se desestabiliza la fase provocando que para compensar la estructura y la electroneutralidad de la red se deba de reducir parcialmente el hierro; esta reducción desestabiliza la red lo suficiente para que parte de ella se descomponga en óxido de litio y óxido de hierro mixto que sigue en contacto con el Li_5FeO_4 , permitiendo que este óxido mixto continúe reduciéndose hasta hierro metálico. Cabe destacar que la formación de CO puede ocurrir desde la formación del radical metilo o del carbino (CH^\cdot), ya que, al ser radicales, pueden reaccionar rápidamente con el oxígeno para formar un enlace C-O, el cual facilita la posterior disociación de sus enlaces C-H, dando como productos CO e hidrógeno molecular.

Los datos obtenidos en el experimento dinámico de la DCM, corroboran lo propuesto a partir de los resultados de la OPM. Dejando en claro que la OPM se realizó con la finalidad de determinar las propiedades oxidativas del Li_5FeO_4 y el papel del oxígeno en la reacción, por lo que si se desea emplear el Li_5FeO_4 para producir H_2 a partir de la descomposición catalítica de metano debe de realizarse la reacción en ausencia de oxígeno.

Del proceso dinámico se obtuvo información de la ventana de actividad del Li_5FeO_4 , como catalizador heterogéneo en la DCM, para la producción de hidrógeno. Por ello, se realizaron las siguientes isoterma: 600, 650, 700, 750, 800, 825 y 850 °C.

De las figuras obtenidas, resalta que entre 600 y 700°C (figura III.9) no hay una producción de hidrógeno apreciable (menor al 2 %). Sin embargo, al analizar

los patrones de difracción del material (figura III.10) se observan las señales correspondientes al Li_5FeO_4 y al carbonato de litio. Lo cual, revela que se llevó a cabo la DCM para producir cantidades muy pequeñas de hidrógeno. Aunque a esas temperaturas, en la superficie del material, ocurre preferentemente la oxidación del carbono; el cual, se adsorbe como CO, para posteriormente oxidarse a CO_2 y finalmente quimisorberse como carbonato.

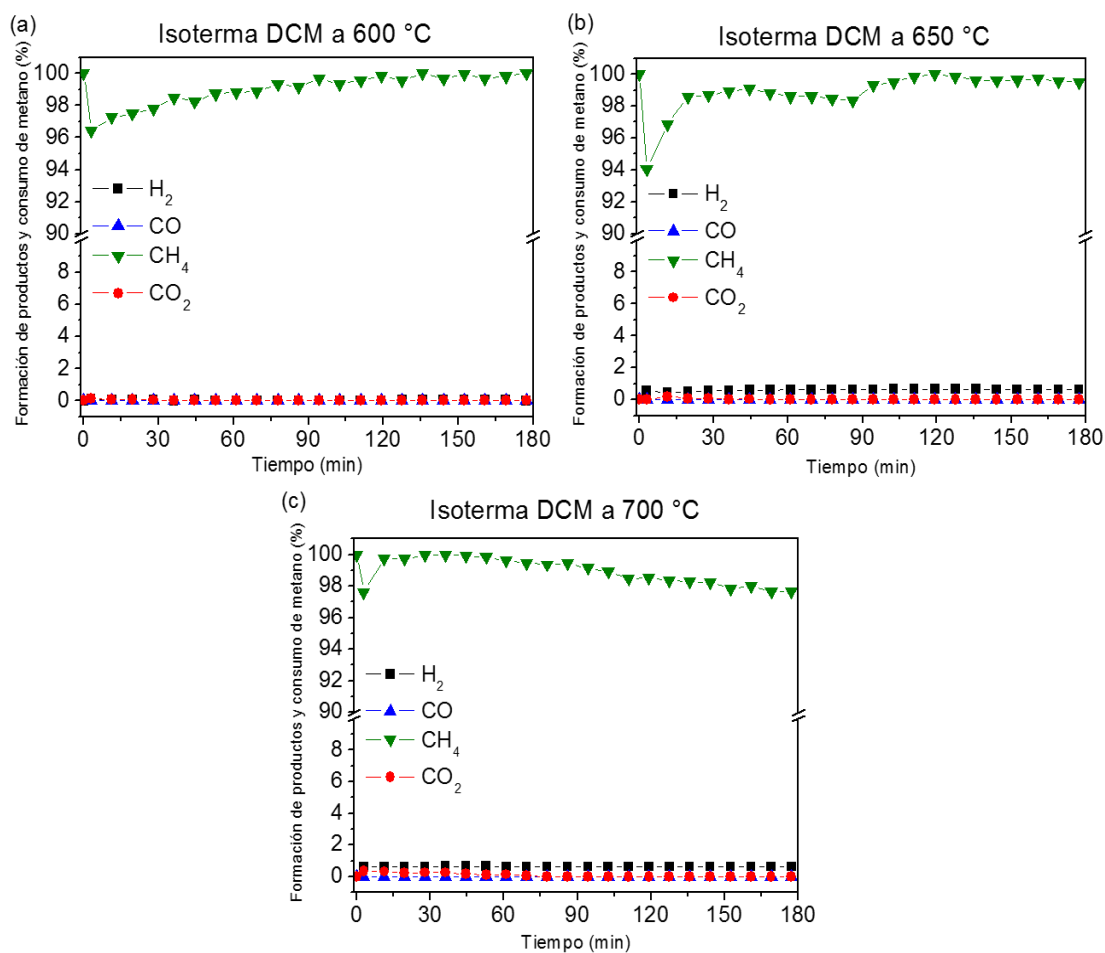


Figura III.9. Isotermas de DCM a: (a) 600 °C, (b) 650 °C y (c) 700 °C.

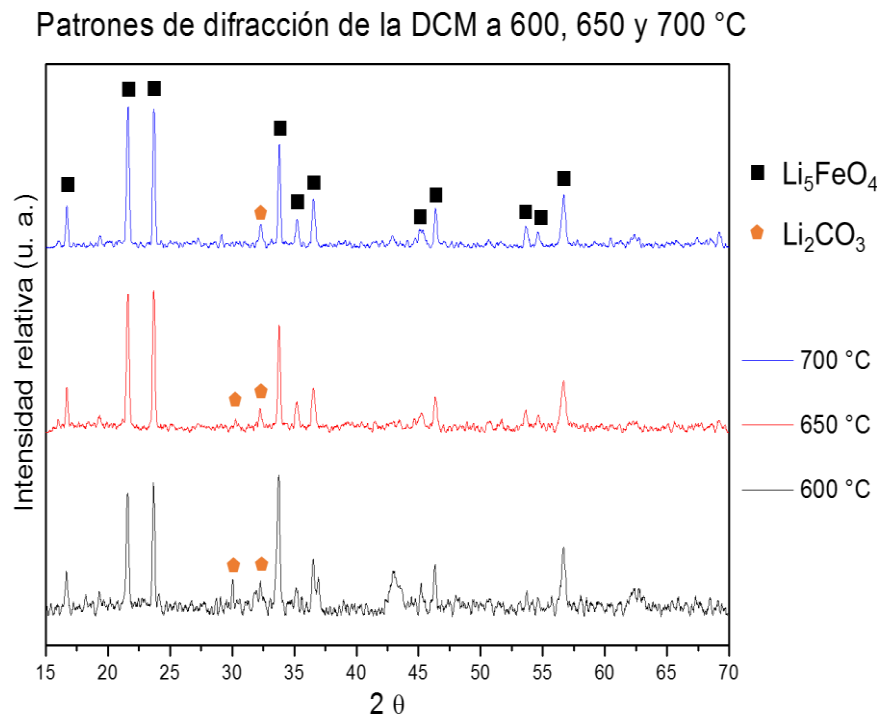


Figura III.10. Patrones de difracción de los productos sólidos de las isotermas de la reacción de DCM a 600, 650 y 700 °C.

Las isotermas a 750 y 800 °C, figura III.11, muestran una pequeña producción de hidrógeno, siendo para la primera un valor constante del 2 % y para la segunda un valor creciente entre el 4 al 6 %. Los patrones de difracción correspondientes (figura III.12) muestran como las señales del Li_2CO_3 son mucho menos intensas con respecto a las observadas en la figura III.10 (isotermas a 600, 650 y 700 °C). Esto es congruente con lo reportado en la literatura, donde se indica que la desorción del CO_2 quimisorbido (como carbonato de litio) ocurre por encima de los 700 °C. [60] Además, a esta temperatura el proceso de adsorción, oxidación y quimisorción del CO no se encuentra favorecido, permitiendo, la identificación de CO como componente del flujo saliente.

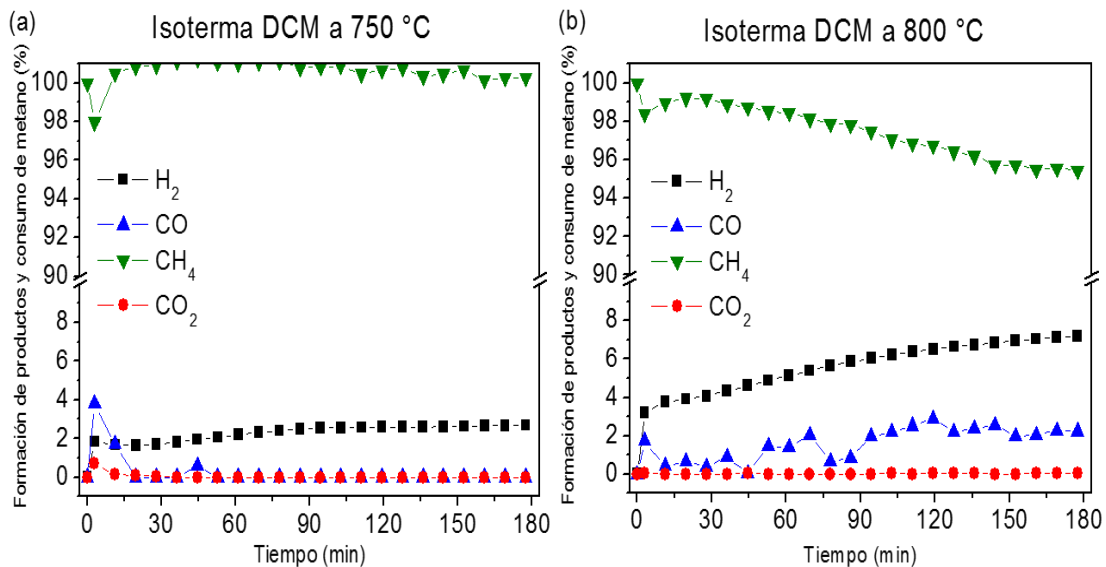


Figura III.11. Isotherma de DCM a: (a) 750 °C y (b) 800 °C.

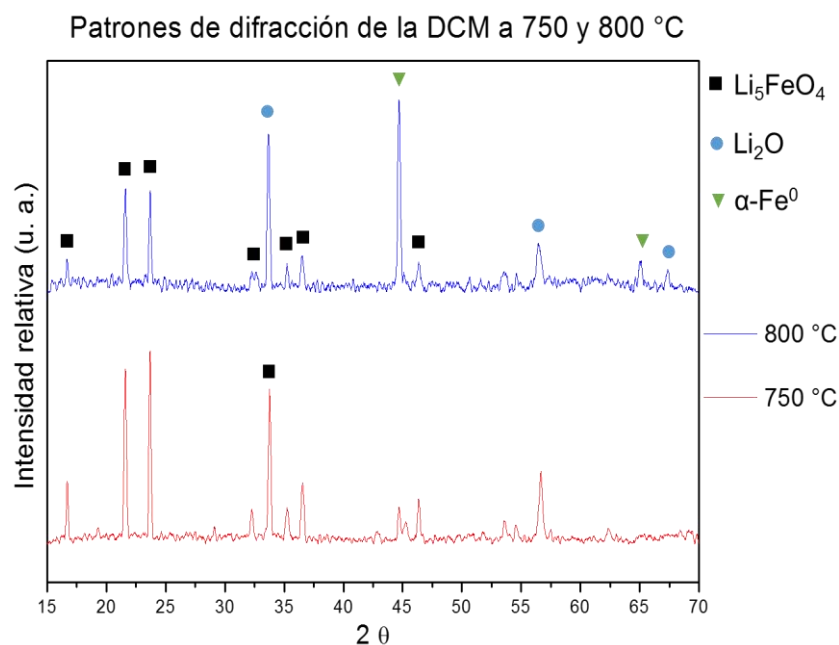


Figura III.12. Patrones de difracción de los productos sólidos de las DCM a 750 y 800 °C.

Es importante destacar que a 800 °C aparece otra señal a 45 (2θ), característica del hierro metálico con fase cristalina alfa. Además del ensanchamiento de las señales a 34 y 57 ° (2θ), que son planos de difracción muy similares entre el Li_5FeO_4 y el Li_2O . Todo lo anterior es evidencia experimental de

que por encima de 750 °C la quimisorción de CO como carbonato no se encuentra favorecida, en ausencia de oxígeno, pero la oxidación de CH₄ o carbono depositado a CO ocurre, tal que reduce el hierro del material (con estado de oxidación 3+) hasta hierro metálico. Este proceso, desestabiliza la red cristalina del Li₅FeO₄ dando como productos Fe⁰ y Li₂O.

Finalmente, las isotermas realizadas a 825 y 850 °C (figuras III.13 (a) y (b)) presentan una producción de hidrógeno significativa con un muy bajo porcentaje de CO, siendo para el primer caso una formación del 17 % de H₂, con una formación del 2-4 % de CO. En el segundo caso, la producción de H₂ es significativamente mayor con un máximo del 33 % que tras dos horas de reacción se estabiliza en un 20 %, con una producción de CO de 5-10 %.

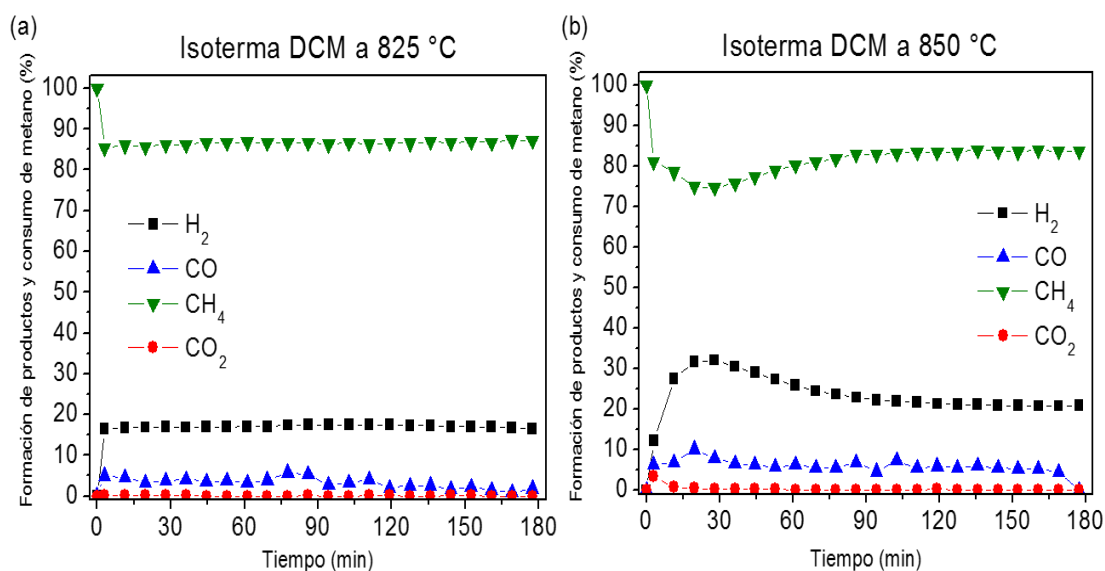


Figura III.13. Isotherma de DCM a: (a) 825 °C. (b) 850 °C.

Al analizar los productos sólidos de la reacción por difracción de rayos X, se obtuvieron los patrones de difracción (figura III.14) que muestran una reducción significativa en las intensidades de las señales asociadas a los planos cristalográficos del Li₅FeO₄, a la vez que las señales correspondientes al Li₂O y al α-Fe⁰ se intensificaron. Esto confirma que el material interactúa con el metano para descomponerlo en carbono depositado, que a pesar de no verse por DRX al retirar

la muestra de la celda del reactor se encuentra una gran cantidad presente (al manchar de negro cualquier superficie). Posteriormente, parte del carbono depositado es oxidado a CO, provocando la reducción de los iones de hierro del material hasta hierro metálico; esto provoca la desestabilización de la red cristalina del Li_5FeO_4 , dando lugar al óxido de litio. Es importante destacar que, a 800 y 850 °C se observan 2 pequeñas señales que corresponden con óxidos de hierro mixto (Fe_3O_4) (con fichas 00-026-1136 y 01-075-0449), estas dos señales son evidencia de que el hierro no se reduce en un único paso, sino que lo hace por etapas. Sin embargo, al estar en presencia de hidrógeno y metano se reduce rápidamente hasta hierro metálico.

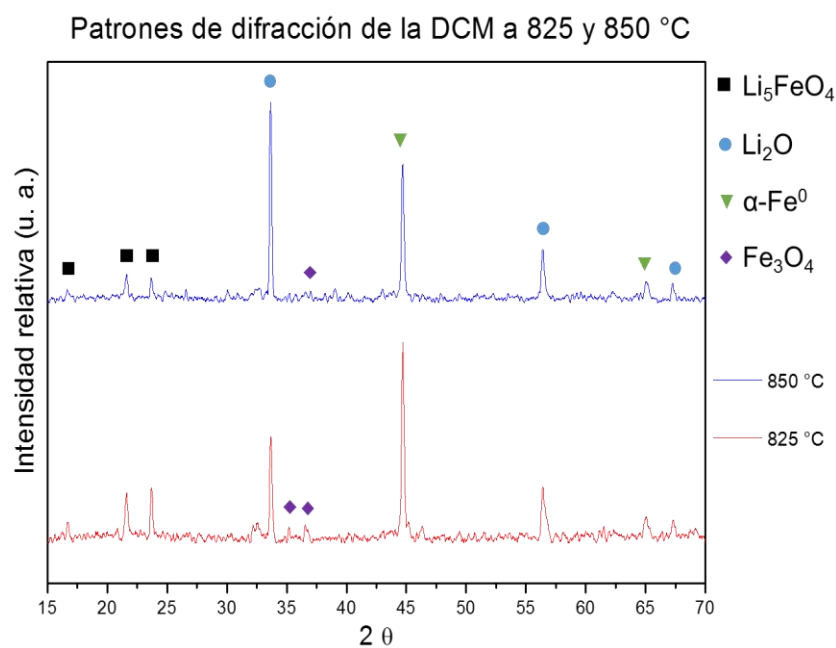


Figura III.14. Patrones de difracción de los productos sólidos de las DCM a 825 y 850 °C.

Con base en los datos experimentales obtenidos de las diferentes isotermas realizadas para la reacción de descomposición catalítica de metano se comprueba que el material Li_5FeO_4 cataliza la reacción para producir H_2 , variando la producción de hidrógeno en función de la temperatura. Además, se corroboró su actividad catalítica en períodos prolongados de reacción, alrededor de 3 horas; sin embargo,

el material se descompone al donar oxígenos de su red para oxidar una fracción del carbono que se deposita. Cabe destacar que durante la degradación del material a Li_2O se forma Fe^0 , el cual se ha reportado, en la literatura, es activo a la catálisis de la descomposición de metano. [65, 66, 67]

Así mismo, se determinó que la temperatura óptima para la descomposición de metano es a $825\text{ }^\circ\text{C}$, debido a que presenta una producción de hidrógeno constante en un intervalo de tiempo de 3 horas, con un porcentaje relativamente bajo de CO , a la vez que se observan las señales correspondientes de la fase cristalina del Li_5FeO_4 , es decir, aún hay catalizador presente en la reacción. El aspecto más importante a considerar para elegir esta temperatura de trabajo es que la producción de H_2 es constante a lo largo de todo el experimento, ya que permite establecer una referencia para los subsecuentes experimentos.

En el capítulo II, apartado 4, se describen los experimentos realizados para determinar la ciclabilidad del material en la reacción de DCM. Las figuras A-1 y A-2 del anexo 1, representan los porcentajes de formación y consumo de los gases involucrados, en la DCM, para al proceso isotérmico realizado a $825\text{ }^\circ\text{C}$, que para todos los casos corresponden con la primera etapa de los experimentos de ciclabilidad.

A partir de los datos obtenidos para la primera etapa de todos los experimentos, se corrobora la repetibilidad de los porcentajes de formación de hidrógeno, en las mismas condiciones de reacción para la DCM, variando entre el 8 y el 20 %. El histograma de los promedios de formación de H_2 se presentan en la figura III.15, siendo la media de 14 % (con una desviación estándar de 4.5%), la variación en los porcentajes obtenidos puede deberse a que cada muestra del material no es completamente homogénea a nivel microestructural, lo que provoca que el área superficial, número de vacancias de oxígeno y defectos en la matriz puedan modificarse levemente entre muestras. Inclusive la variación en los

porcentajes puede deberse a la incertidumbre asociada al suministro de flujo del reactor.

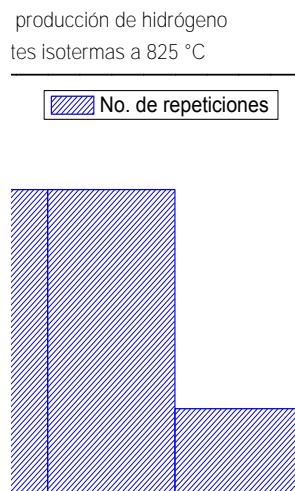


Figura III.15. Histograma de los porcentajes de formación de hidrógeno para las diferentes isotermas de DCM a 825 °C.

Formalmente las pruebas de ciclabilidad comienzan, con el experimento tres, al inspeccionar el comportamiento del material frente a un proceso de oxidación semejante a las condiciones de síntesis y su ulterior ventana de actividad para la descomposición de metano con los experimentos del 4 en adelante.

La figura III.16 representa el patrón de señales obtenidos del material tras haberse realizado un proceso de DCM a 825 °C durante tres horas y su posterior oxidación a 850 °C durante tres horas con una atmósfera, en flujo, del 10 % de oxígeno. Del patrón de difracción obtenido podemos observar las señales correspondientes al Li_5FeO_4 , la hematita (Fe_2O_3 , con ficha 00-033-0664), la magemita (Fe_2O_3 , con ficha 00-039-1346), al LiFeO_2 (con ficha 01-074-2284) y al Li_2O (con ficha 00-012-0254).

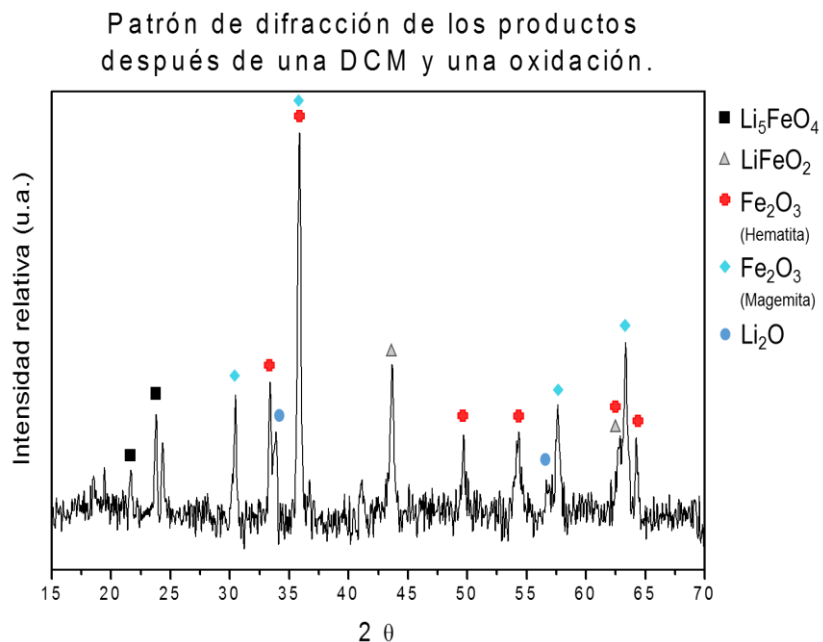


Figura III.16. Patrón de difracción de los productos sólidos después de una oxidación al catalizador a 850 °C, tras una previa DCM a 825 °C.

Con base en la composición cristalina identificada podemos observar que el hierro metálico obtenido de la reducción de los iones de hierro presentes en la fase del Li_5FeO_4 al oxidarse en presencia de oxígeno y en contacto con el Li_2O , parcialmente recupera la fase cristalina Li_5FeO_4 y forma la fase del LiFeO_2 , además se oxida para formar dos fases cristalinas de óxido de hierro. De la formación de LiFeO_2 como de los óxidos de hierro se plantea que las partículas metálicas de Fe^0 se encuentran dispersas en el soporte, tal que al oxidarse no todas se encuentran rodeadas por el mismo ambiente químico, entendiéndose el mismo número de litios y oxígenos. Además, es importante resaltar que, dada la temperatura de reacción, el óxido de litio sublima, por lo que hay una pérdida de los componentes del Li_5FeO_4 , impidiendo su completa regeneración.

La dispersión de las partículas metálicas sobre el soporte mixto $\text{Li}_5\text{FeO}_4/\text{Li}_2\text{O}$, se debe al proceso en el que se plantea ocurre la descomposición de metano, al reducir los iones de hierro de la fase cristalina Li_5FeO_4 por su interacción con los

enlaces C-H, comienza a desestabilizarse la fase cristalina del catalizador ocasionando que se forme Li_2O y Fe_2O_3 en algunos puntos, este óxido de hierro o bien el Li_5FeO_4 , oxidan el carbono que se deposita al donar oxígenos de su estructura, provocando que el hierro se reduzca hasta hierro metálico. Sin embargo, el carbono se deposita donde fue fisisorbido el metano en primer lugar, ocasionando que las partículas de hierro metálico se formen en estos sitios o en otros sitios de la red al estar presentes los procesos de difusión de oxígeno a lo largo de la red. Impidiendo que se formen cúmulos de gran tamaño de hierro, sino pequeñas partículas dispersas a lo largo de la superficie del material o en su interior.

Para corroborar lo anterior, se determinó el área superficial del producto sólido de la oxidación a $850\text{ }^\circ\text{C}$ del catalizador que previamente se utilizó para realizar una reacción de descomposición catalítica de metano a $825\text{ }^\circ\text{C}$. En la figura III.17 (a) se observan las isotermas de adsorción y desorción de N_2 sobre la superficie del material. La isoterma obtenida es de tipo II y presenta histéresis de tipo H3, lo que indica que la interacción entre el nitrógeno y la superficie del material es mayor, por lo que la desorción es más lenta que la adsorción. ^[59] Esto puede deberse a la formación de huecos en la multicapa inducidos por el aumento en el número de defectos presentes en el composito en comparación con el Li_5FeO_4 inicial (la figura III.2 (a) no presenta histéresis).

Posteriormente, empleando el modelo BET se obtuvo la figura III.17 (b) para determinar el área superficial del material, siendo de $10.5\text{ m}^2/\text{g}$, que es 15 veces el área superficial del Li_5FeO_4 empleado en un inicio para la primera DCM ($0.6\text{ m}^2/\text{g}$). El cambio en el área superficial es indicio de la formación de un mayor número de sitios activos tras una reacción de oxidación, lo cual favorece una mayor producción de H_2 .

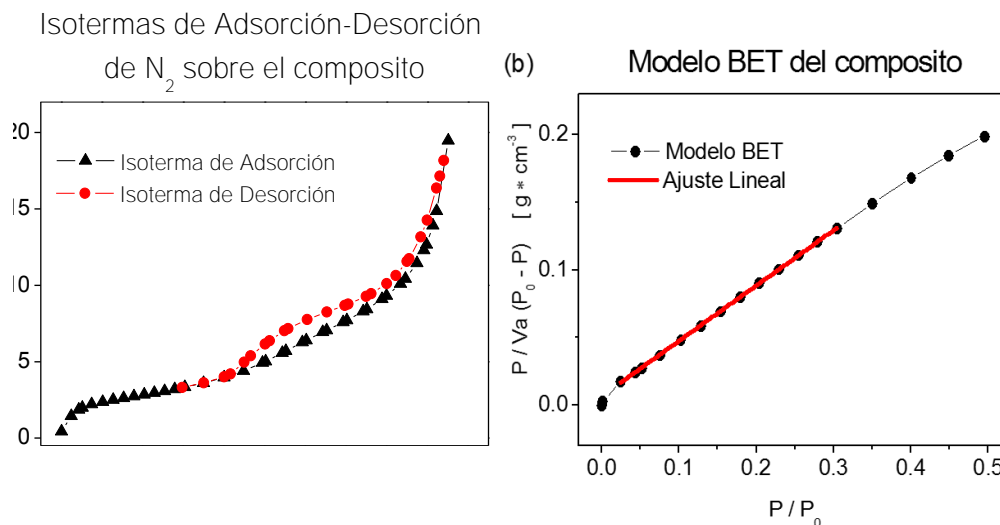


Figura III.17. (a) Isotherma de adsorción–desorción de N_2 sobre el compuesto obtenido tras una DCM y una oxidación. (b) Modelo BET para la isoterma de adsorción de N_2 sobre el compuesto.

Al corroborar un cambio en el área superficial del compuesto con respecto al material de partida (Li_5FeO_4), se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar cambios en la morfología de la superficie de ambos materiales.

Las micrografías obtenidas para el Li_5FeO_4 y el compuesto corresponden a las figuras III.18 (a) y (b), respectivamente. Al comparar ambas micrografías se puede observar un cambio superficial significativo, pues la morfología superficial del Li_5FeO_4 pasa de ser una superficie corrugada a una superficie facetada, tras un proceso de descomposición catalítica de metano a $825\text{ }^\circ\text{C}$ y una oxidación a $850\text{ }^\circ\text{C}$; lo cual, explica el cambio en el área superficial determinada por el modelo BET y la diferencia en las diferentes tendencias en la producción de hidrógeno que se presentan en los subsecuentes experimentos de descomposición de metano, que se presentan posteriormente.

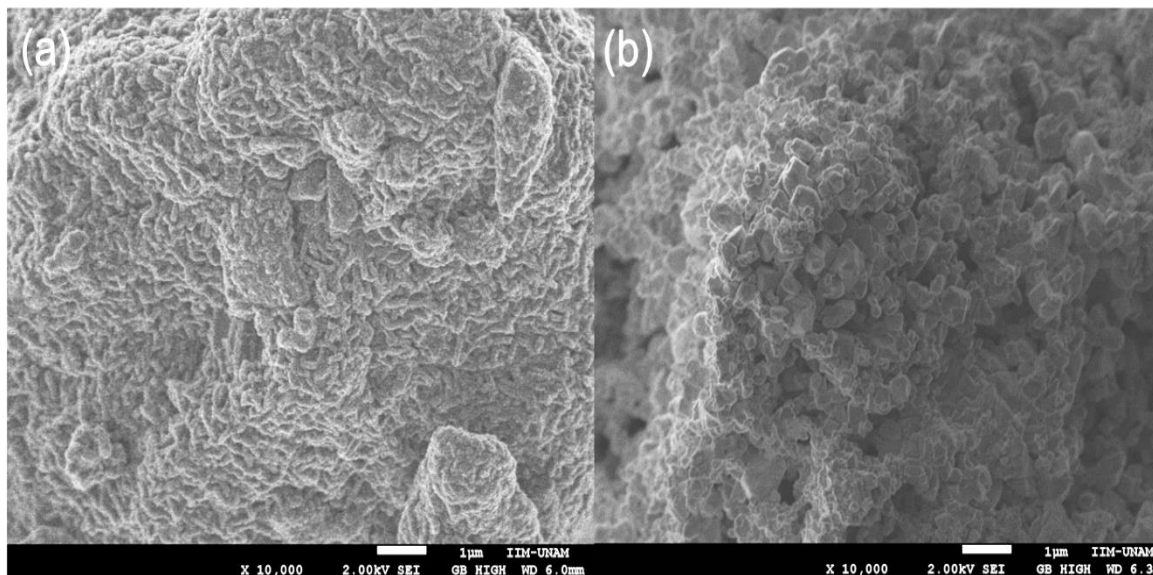


Figura III.18. Micrografía a 10 000 aumentos, con 2 kV y escala de 1 μm , de: (a) Li_5FeO_4 y (b) del compuesto.

El experimento dos indica que la fase cristalina del Li_5FeO_4 no se recupera completamente tras un proceso de oxidación, en lugar de ello, se forman óxidos de hierro y una fase secundaria de LiFeO_2 . Sin embargo, se sabe que la presencia de iones litio en el catalizador sólido permite la fisisorción sobre el material para después interactuar con los átomos de hierro cercanos.

Consecuentemente, se realizó un análisis dinámico tras una primera DCM a 825°C y una oxidación a 850°C , con el objetivo de determinar si la ventana de actividad del catalizador se veía modificada. La figura III.19 presenta los porcentajes de formación y consumo del flujo saliente en función de la temperatura. La ventana de actividad se modificó drásticamente en comparación con el primer dinámico realizado, a pesar de que la producción de H_2 comienza en el mismo intervalo de temperatura ($600\text{-}650^\circ\text{C}$), el incremento es significativo, siendo a 700°C una formación de H_2 del 40 %, comparable con la producción de hidrógeno obtenida en una primera DCM a 900°C .

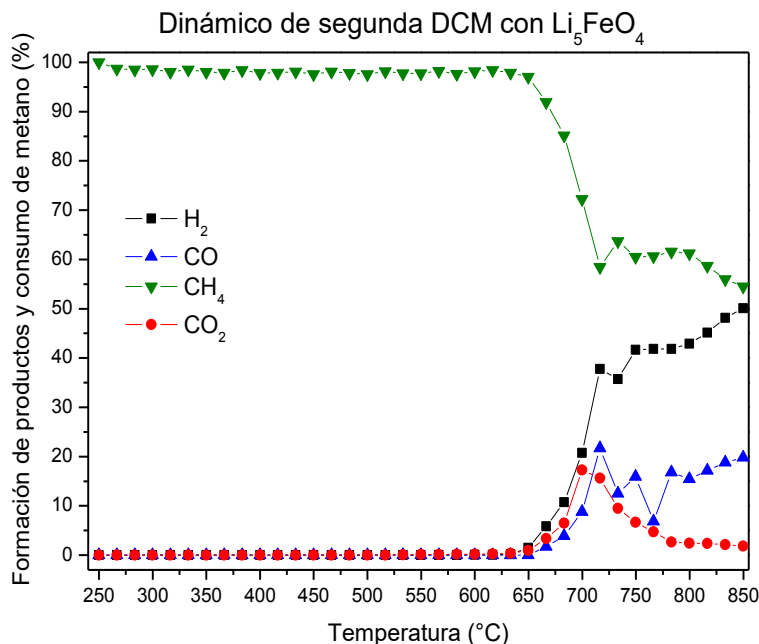


Figura III.19. Dinámico de la reacción de descomposición catalítica de metano, después de una DCM y una oxidación.

La producción de hidrógeno en una segunda descomposición, tras un proceso de oxidación, aumenta ligeramente a partir de 700 °C permaneciendo constante en intervalos de 100 °C, alcanzando su máximo relativo de 50 % de H₂ a 850 °C. Al analizar la fase sólida por difracción de rayos X, podemos observar en el patrón de difracción (figura III.20) las señales correspondientes la fase del Li_5FeO_4 , hematita, un óxido de hierro mixto, hierro metálico, óxido de litio y carbono cristalino (con ficha 96-901-2594). Estos productos sólidos son los mismos a los obtenidos tras una descomposición catalítica de metano, empleando únicamente Li_5FeO_4 . Sin embargo, la producción es significativamente mayor si se realiza primero una DCM seguida de una oxidación. Esto se atribuye a la formación de partículas metálicas de hierro segregadas en el soporte mixto de $\text{Li}_5\text{FeO}_4/\text{Li}_2\text{O}$, que posteriormente son oxidadas durante el proceso de oxidación, generando un mayor número de sitios activos. Asimismo, se aumenta la disponibilidad de oxígenos para dar lugar a la formación de CO y CO₂, ocasionando que la reducción del hierro se vea facilitada durante la segunda DCM.

Patrón de difracción del dinámico de la segunda DCM

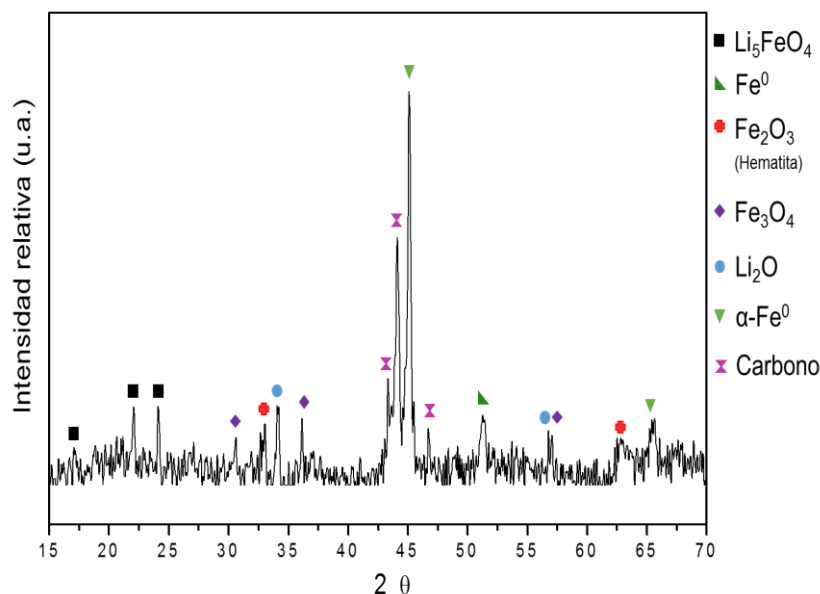
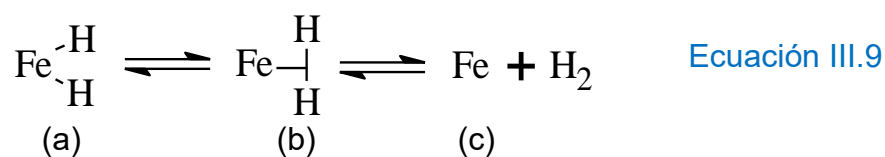


Figura III.20. Patrón de difracción de los productos sólidos después de un dinámico de DCM, tras una previa DCM a 825 °C y una oxidación a 850 °C.

Las estructuras de óxidos de hierro presentan un gran número de vacancias de oxígeno, que son estabilizadas por la reducción parcial de los iones Fe^{3+} a Fe^{2+} , favoreciendo enormemente la descomposición de metano, pues la configuración electrónica del ion Fe^{2+} es $[\text{Ar}] 3d^6$ (una especie fácilmente oxidable, por la estabilidad de capa parcialmente llena de los orbitales “d” que obtiene como ion Fe^{3+}) permite la donación de uno de sus electrones del orbital 3d para disociar el enlace C-H y formar el ion hidruro (H^{1-}) soportado en el hierro (el cual pasa a tener un estado de oxidación 3+, estabilizado por la capa parcialmente llena de los orbitales d). Posteriormente, el radical de metilo formado disocia uno de sus enlaces C-H para formar el carbeno correspondiente y el radical $\cdot\text{H}$, este último disocia el enlace Fe-H para formar H_2 , lo que reduce nuevamente el Fe^{3+} a Fe^{2+} . El carbono depositado secuestra oxígenos de la red para oxidarse y formar CO , dependiendo de la disponibilidad de oxígeno continuará su proceso de oxidación hasta CO_2 , reduciendo los iones de hierro presentes en el sólido hasta hierro metálico.

Al tener presentes una mayor cantidad de iones Fe^{2+} dispersos en una superficie con iones Li^{1+} , que polarizan el metano, la producción de hidrógeno aumenta considerablemente. Disminuyendo la producción de H_2 , conforme la cantidad de iones Fe^{2+} se reduce formando Fe^0 . Las partículas de Fe^0 también catalizan la reacción, sin embargo requieren de una mayor energía de activación para poder llevar a cabo la primera ionización del Fe^0 a Fe^{+1} , en este caso la disociación del enlace C-H en el radical metilo ocurre, pero también puede deberse a que el mismo átomo de hierro cede uno de sus electrones de su orbital 4s para disociar un segundo enlace C-H, soportando dos hidruros y tener un estado de oxidación 2+ (ecuación III.9, (a)). Al tener dos hidruros soportados con enlaces de la misma energía, es posible la formación de la molécula de hidrógeno, al encontrarse cercanos los átomos de hidrógeno con la densidad electrónica suficiente para formar un enlace entre ellos. Además, el átomo de hierro no tiene la suficiente estabilidad para soportar dos hidruros, favoreciendo la formación de la molécula de hidrógeno a través de una eliminación reductiva, para recuperar su estado de oxidación cero (ecuación III.9). Así, la molécula de hidrógeno queda soportada, por una interacción σ - σ sobre el átomo de Fe^0 (ecuación III.9, (b)); este tipo de interacción es muy débil, lo que ocasiona una rápida desorción del H_2 (ecuación III.9, (c)). [68]



Los productos presentes en la fase sólida del experimento dos (una isoterma de DCM a 825 °C seguida de una isoterma de oxidación a 850 °C) podrían ser catalizadores de la reacción de descomposición de metano, pues la estructura cristalina cambió, entre estos productos destacan el Fe_2O_3 y LiFeO_2 . Con la finalidad de determinar si estos productos catalizan la reacción de DCM y por lo tanto, modifican la ventana de actividad de la reacción durante la segunda DCM, es que se realizó la síntesis y caracterización del LiFeO_2 , así como la caracterización del reactivo Fe_2O_3 , (Meyer, 98.8 %).

La figura III.21 representa el patrón de difracción del LiFeO_2 , donde se observa una única fase cristalina identificada con la ficha 01-074-2284 de la base de datos “Joint Committee Powder Diffraction Standards” (JCPDS), con una estructura cristalina cúbica. Con el patrón de difracción obtenido se corrobora que la síntesis efectuada del material se realizó satisfactoriamente con una pureza de al menos el 97 %m/m, por ser el alcance máximo de detección del difractómetro Bruker d8 del 3% en masa.

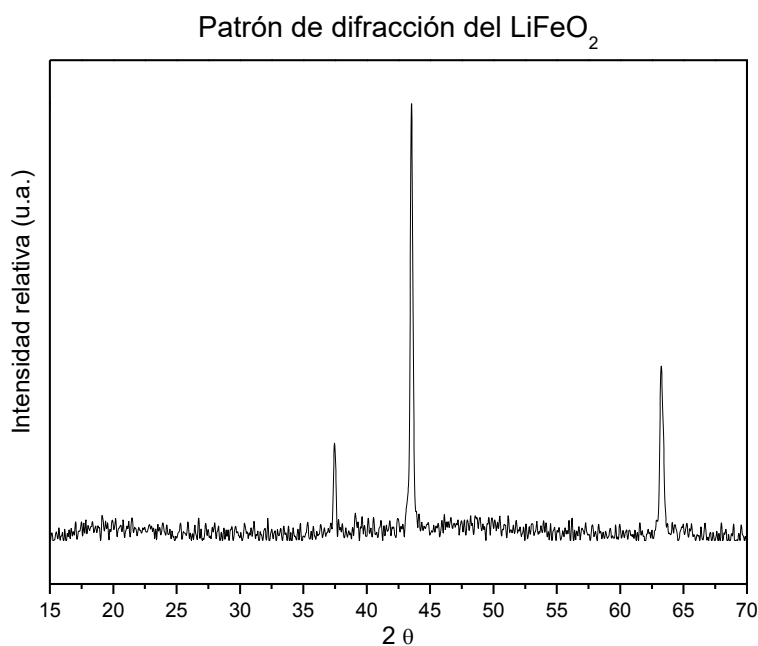


Figura III.21. Patrón de difracción del LiFeO_2 sintetizado mediante descomposición de nitratos y carbonatos.

La caracterización microestructural se realizó por medio de la técnica de adsorción de nitrógeno, misma que permite determinar el área superficial del material. En la figura III.22 (a) se observan las isotermas de adsorción y desorción de N_2 sobre la superficie del material. La isoterma obtenida es de tipo II y no presenta histéresis, lo que indica la ausencia de mesoporos en el material y es un indicio de un material macroporoso o no poroso. ^[59] Posteriormente, empleando el modelo BET se obtuvo la figura III.22 (b) para determinar el área superficial del

material, siendo de $5.2 \text{ m}^2/\text{g}$, que corresponde al área superficial de un material macroporoso.

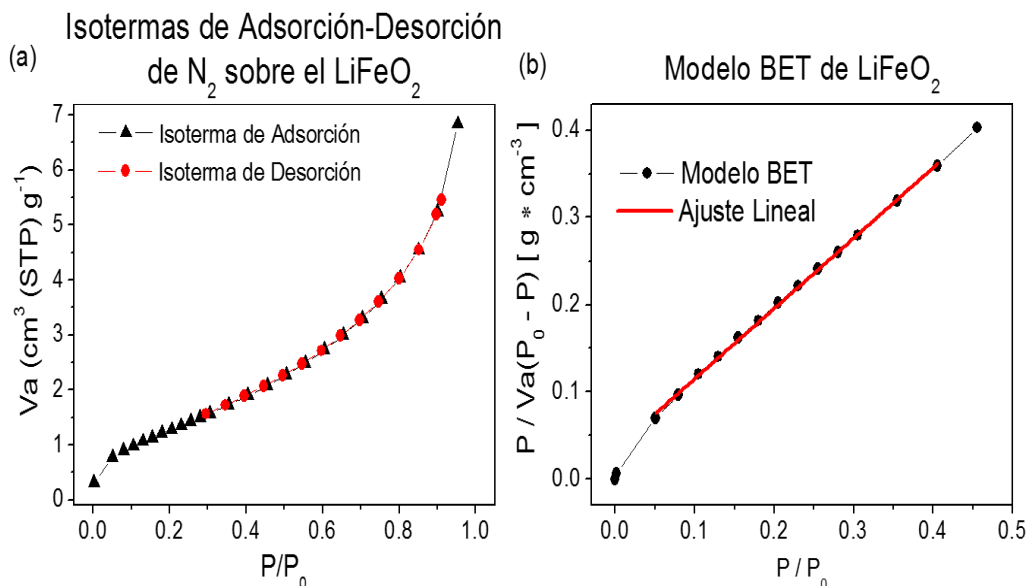


Figura III.22. (a) Isotherma de adsorción y desorción de N_2 sobre el LiFeO_2 . (b) Modelo BET de la isoterma de adsorción de N_2 .

El óxido de hierro (Fe_2O_3 , Meyer, 98.8%) se caracterizó estructural y microestructuralmente, siendo las figuras III.23 (a), (b) y (c) las correspondientes al patrón de difracción, las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y el modelo BET, respectivamente. Las señales del patrón de difracción corresponden a las reportadas en la ficha 00-033-0664 de la base de datos “Joint Committee Powder Diffraction Standards” (JCPDS). La isoterma de adsorción-desorción es de tipo II, lo que indica un material macroporoso o no poroso y presenta histéresis tipo H3 entre su curva de adsorción y la de desorción. ^[59] Al determinar el área superficial con el modelo BET, se obtuvo un área de $15 \text{ m}^2/\text{g}$.

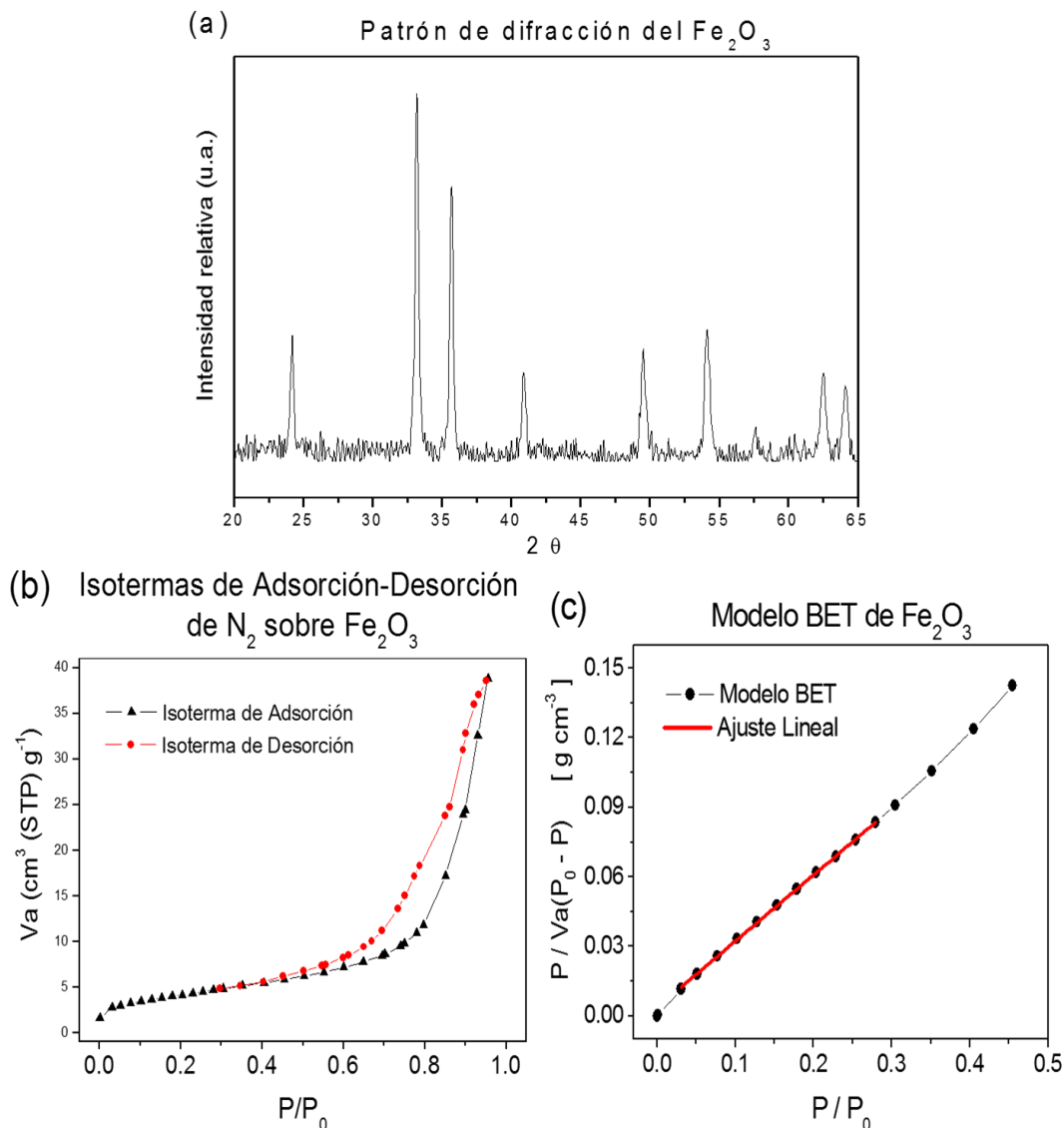


Figura III.23. Caracterización del Fe_2O_3 : (a) Patrón de difracción. (b) Isotherma de adsorción y desorción de N_2 . (c) Modelo BET de la isoterma de adsorción de N_2 .

Una vez realizada la caracterización necesaria del LiFeO_2 y del Fe_2O_3 , se procedió a determinar la ventana de actividad que presentan ambos materiales en la reacción de descomposición catalítica de metano. Para ello, se realizó un proceso dinámico para cada uno de los materiales, desde $30\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ en un flujo de metano de 5 mL/min con 95 mL/min de nitrógeno.

Las figuras III.24 (a) y (b) representan los procesos dinámicos para el LiFeO_2 y el Fe_2O_3 , respectivamente. En ambos casos se observa el mismo comportamiento, donde los materiales catalizan la reacción desde $800\text{ }^\circ\text{C}$, pero en porcentajes muy bajos, teniendo su máximo a $900\text{ }^\circ\text{C}$ con un porcentaje del 10 %. La producción de H_2 a $900\text{ }^\circ\text{C}$ es comparable con la obtenida a $800\text{ }^\circ\text{C}$ con la Li_5FeO_4 , durante un primer proceso de DCM. Sin embargo, dado el bajo porcentaje de producción, se puede establecer que la presencia de estas dos fases no es determinante para que la ventana de actividad de la DCM se modifique durante un segundo proceso de descomposición, tras una previa oxidación del Li_5FeO_4 . En cambio, la modificación en la ventana de actividad se puede deber al aumento de sitios activos, que son generados por la formación de partículas metálicas dispersas a lo largo del, ahora soporte mixto, $\text{Li}_5\text{FeO}_4/\text{Li}_2\text{O}$. Estas partículas metálicas son oxidadas durante el proceso de oxidación y forman óxidos de hierro con vacancias de oxígeno que con ayuda de los iones Li^{1+} polarizan el metano para que sea fisorbido y pueda interactuar con los iones Fe^{2+} de los óxidos presentes, mecanismo que se ha propuesto anteriormente.

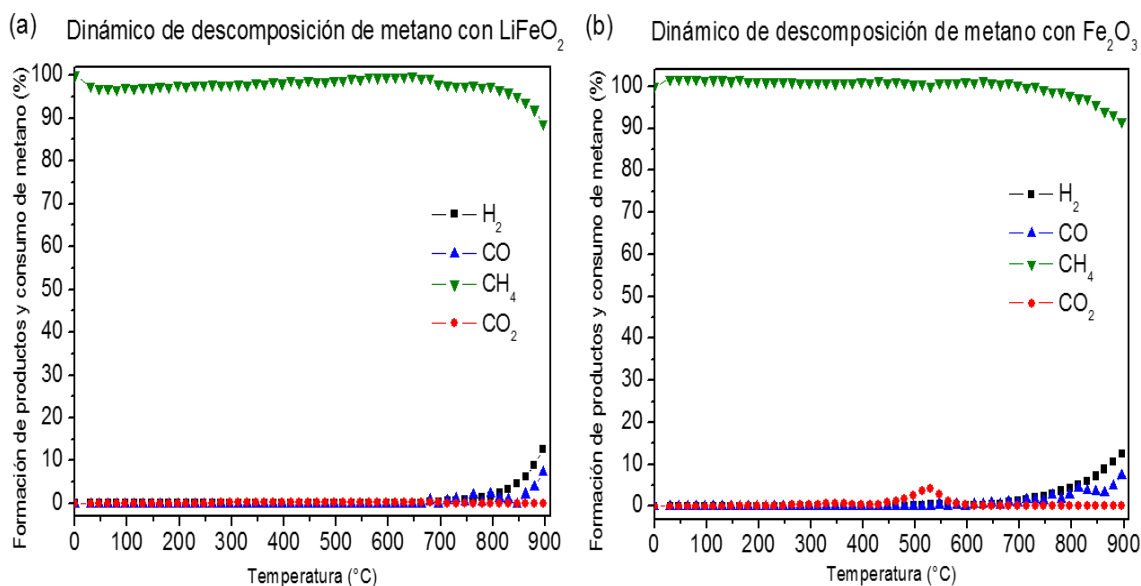


Figura III.24. Experimento de evolución catalítica de la reacción de descomposición de metano, utilizando como catalizadores: (a) LiFeO_2 y (b) Fe_2O_3 .

Con el objetivo de complementar la información obtenida del proceso dinámico realizado, tras una descomposición catalítica de metano y un proceso de oxidación, se realizaron tres isotermas a diferentes temperaturas (670, 700 y 730 °C) manteniendo los dos pasos previos de DCM y oxidación. En la figura III.25 se presentan los porcentajes de formación y de consumo tanto de los productos como del reactivo en función del tiempo a una temperatura de 670 °C. Durante los primeros 20 minutos no ocurre la reacción, hasta los 32 minutos se observa una producción significativa de hidrógeno del 65 %, alcanzando su máximo a los 72 minutos con un 76 %, para decaer lentamente hasta el 35 % al transcurrir 3 horas de la isoterma. Es importante denotar que la producción de CO₂ es significativamente mayor durante un primer intervalo de la reacción, asociado a la mayor producción de H₂. Posteriormente, en un segundo intervalo de la reacción la producción de CO₂ decae, mientras la producción de CO aumenta ligeramente para finalmente disminuir junto con la producción de H₂. Estas tres etapas están íntimamente relacionadas con la reducción de los iones Fe³⁺ y Fe²⁺ presentes en el catalizador, pues el carbono al secuestrar oxígenos de la red reduce a las partículas de hierro y se oxida como CO₂ cuando la disponibilidad de oxígenos es alta, y como CO cuando la cantidad de oxígenos en la red disminuye.

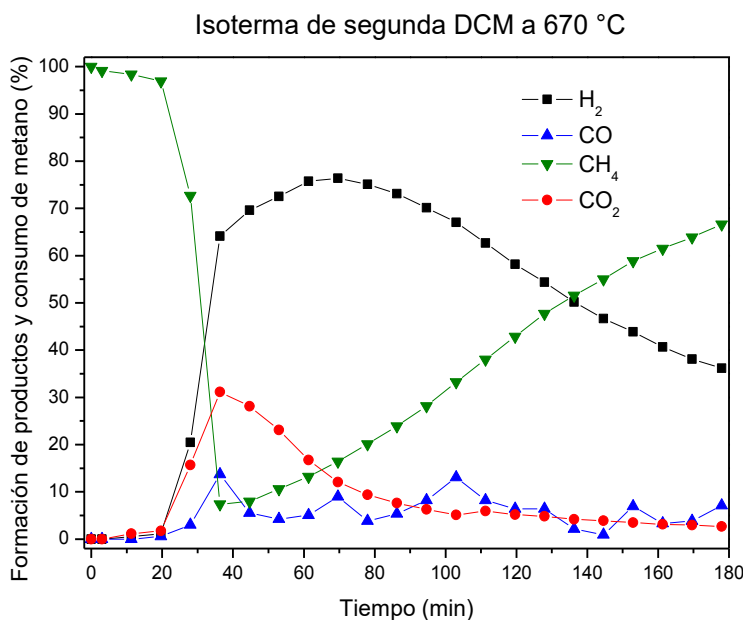


Figura III.25. Isoterma a 670 °C, después de una DCM a 825 °C y una oxidación a 850 °C.

Los productos sólidos se analizaron mediante difracción de rayos X, el patrón de difracción obtenido se presenta en la figura III.26. Las señales corresponden al Li_5FeO_4 , al Fe^0 , a óxidos de hierro mixto, al carbono cristalino y al Li_2CO_3 . Los productos cambiaron con respecto a los obtenidos tras una primera DCM a $825\text{ }^\circ\text{C}$. Esto es evidente pues al aumentar la producción de H_2 , la cantidad de carbono que se deposita es mayor. Por lo tanto, la estructura cristalina del carbón se puede identificar por DRX. Asimismo, al aumentar la disponibilidad de oxígenos de la red con estructuras cristalinas como la hematita y la magemita, la cantidad de CO_2 que se produce es mayor, el cual en presencia de Li_2O o Li_5FeO_4 es capturado y quimisorbido como iones carbonato (CO_3^{2-}).^[37] Es por ello, que el patrón de difracción analizado no presenta Li_2O , sino carbonato de litio.

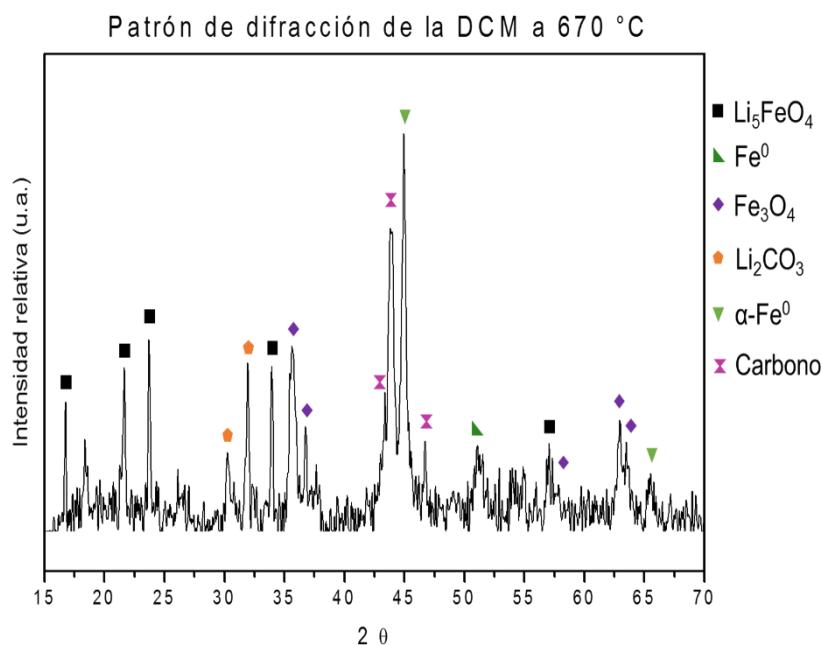


Figura III.26. Patrón de difracción de los productos sólidos de la isoterma de DCM a $670\text{ }^\circ\text{C}$.

Los porcentajes de los productos formados de la DCM realizada a $700\text{ }^\circ\text{C}$, se muestran en la figura III.27. El comportamiento de la producción de gases es similar a la de la isoterma a $670\text{ }^\circ\text{C}$, durante los primeros 20 minutos de la reacción. Sin embargo, la producción de $\text{H}_2(\text{g})$ presenta un máximo del 59 % a los 45 minutos, en comparación con el 76 % a los 69 minutos de la isoterma de $670\text{ }^\circ\text{C}$. La diferencia

de este máximo, tanto en magnitud como en el intervalo de tiempo, se debe a la transición de fase de $\text{Li}_2\text{O}_{(s)}$ a $\text{Li}_2\text{O}_{(g)}$, pues el óxido de litio comienza a sublimar a $650\text{ }^\circ\text{C}$.

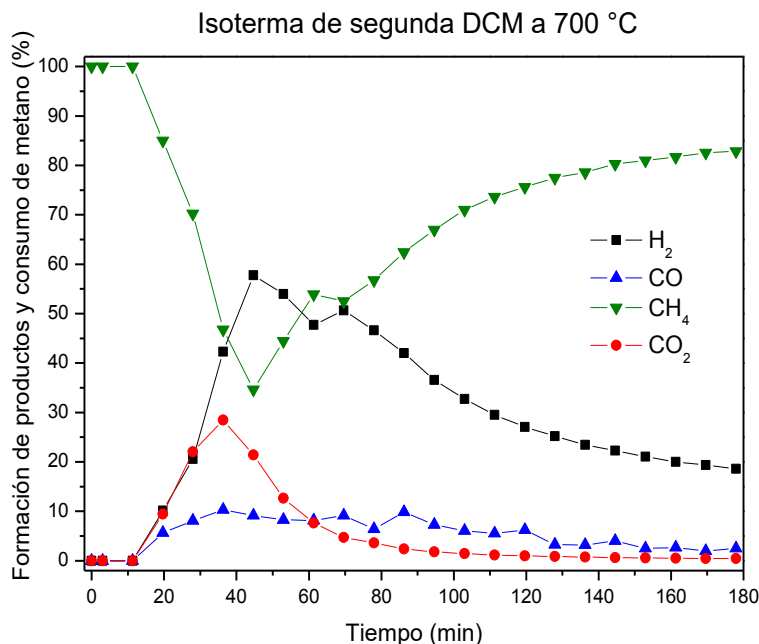
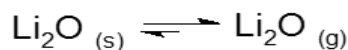


Figura III.27. Isoterma a $700\text{ }^\circ\text{C}$, después de una DCM a $825\text{ }^\circ\text{C}$ y una oxidación a $850\text{ }^\circ\text{C}$.

Sí bien la sublimación del óxido de litio no ocurre a una velocidad importante (fenómeno corroborado porque en los productos sólidos de las isotermas de DCM a $825\text{ }^\circ\text{C}$ se encuentra presente Li_2O), el proceso modifica la fisorción del metano sobre la superficie del sólido. Cuando la DCM ocurre a una temperatura muy cercana a la temperatura de sublimación del Li_2O , el equilibrio sólido–gas se encuentra favorecido hacia el sólido (ecuación III.10).



Por otro lado, cuando la DCM ocurre a temperaturas mayores a la temperatura de sublimación del Li_2O , el equilibrio entre la fase sólida y la fase gas se encuentra favorecido hacia el gas (ecuación III.11).



Ecuación III.11

Con la sublimación del óxido de litio, en el composito, se reduce el número de sitios activos a la fisisorción. En consecuencia, al aumentar la temperatura disminuye la interacción entre el metano y la superficie del composito, reflejado en una menor producción de hidrógeno en todo el intervalo de tiempo. Este fenómeno explica porque la cantidad máxima de hidrógeno producido a 670 °C es mayor a la de 700 °C (del 76 al 59 %). Es importante destacar que con el aumento de la temperatura se favorecen los procesos difusivos para la oxidación – captura de CO, lo que permite obtener un gas enriquecido en hidrógeno.

Los patrones de difracción obtenidos de los productos sólidos de la isoterma a 700 °C se representan en la figura III.28. Del patrón de difracción obtenido, se identificaron Li_5FeO_4 , Fe^0 , óxidos de hierro mixto, carbono cristalino y Li_2CO_3 , los mismos productos de la isoterma a 670 °C, lo que era de esperarse pues se realizaron los mismos procesos, salvo por una diferencia de 30 °C en la segunda DCM que modifica la producción de hidrógeno, pero no los productos obtenidos.

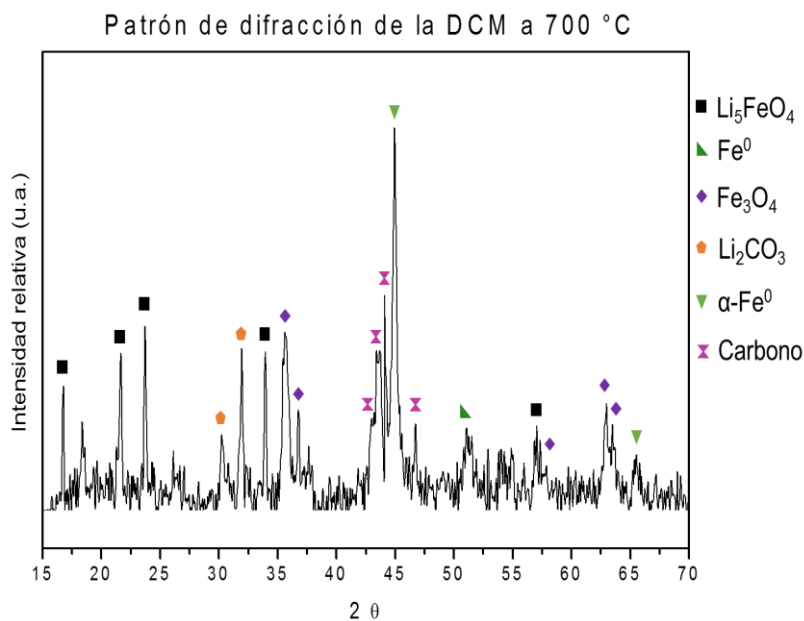


Figura III.28. Patrón de difracción de los productos sólidos de la isoterma de DCM a 700 °C.

Por último, la figura III.29 presenta los porcentajes de producción de la isoterma de DCM a 730 °C. Al igual que en las isotermas realizadas a 670 y 700 °C, durante los primeros 20 minutos no hay producción de hidrógeno. Después de 28 minutos se observa una producción de hidrógeno del 53 %, la cual aumenta hasta llegar a un máximo del 87 % a los 78 minutos de iniciada la reacción. Al llegar al máximo la producción de hidrógeno disminuye muy lentamente hasta el 72%, al cabo de 180 minutos de iniciada la reacción. La producción de hidrógeno a 730 °C es significativamente mayor con respecto a las isotermas de 670 y 700 °C, lo cual se debe a la formación de Li_2CO_3 en fase líquida.

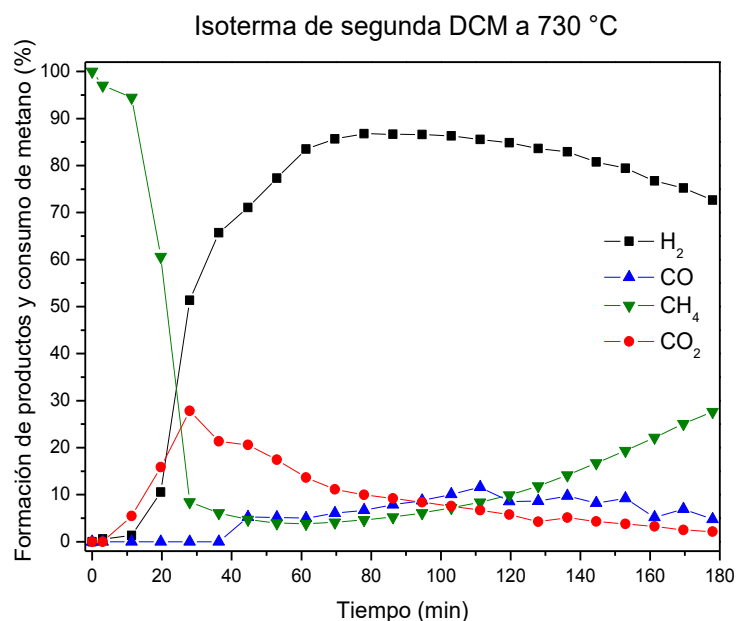


Figura III.29. Isotherma a 730 °C, después de una DCM a 825 °C y una oxidación a 850 °C.

Al principio de la reacción las tres isotermas (graficas III.25, III.27 y III.29) presentan el mismo comportamiento, es decir, la primera etapa de la fisorción del metano sobre la superficie del compuesto que se ve influenciada por el número de sitios activos a la fisorción. Una vez realizada la fisorción sobre la superficie del compuesto, ocurre la descomposición de metano que produce CO_2 al reaccionar con los oxígenos de la red del material. El CO_2 es quimisorbido por el Li_5FeO_4 y/o el Li_2O (que se encuentran presentes en el compuesto) para formar Li_2CO_3 . Durante los

primeros 30 minutos este proceso ocurre predominantemente, pues el porcentaje de producción de dióxido de carbono no corresponde con el porcentaje de consumo de metano.

El carbonato de litio tiene un punto de fusión de 720 °C, por lo que al realizar la isoterma a 730 °C el carbonato de litio (formado de la oxidación–captura de CO) se encuentra en fase líquida (Li_2CO_3 (l)). La formación de esta fase líquida en la superficie del composito o dentro del mismo, favorece la movilidad de oxígenos a lo largo de las diferentes redes cristalinas presentes en el composito. Esto ocasiona que se generen un mayor número de iones Fe^{2+} , los cuales catalizan la reacción de descomposición de metano. Además, al encontrarse el carbonato de litio en fase líquida, la fisisorción no sólo se lleva a cabo por los iones Li^+ y $\text{Fe}^{2+, 3+}$ en el composito sino también por los iones Li^+ en fase líquida. Estos dos puntos favorecen la formación de hidrógeno, explicando porque la producción de hidrógeno es significativamente mayor a la esperada con base en las dos isotermas anteriores (figuras III.25 y III.27).

Al analizar los productos sólidos, de la DCM a 730 °C, por difracción de rayos X se obtuvo el siguiente patrón de difracción (figura III.30). De las señales obtenidas se identificaron Li_5FeO_4 , Fe^0 , óxidos de hierro mixto, carbono cristalino, Li_2O y Li_2CO_3 . La disminución en la intensidad de las señales que corresponden al Li_2CO_3 , se debe a que, al fundirse, éste comienza a descomponerse como CO_2 y Li_2O ; por lo que, al regresar a temperatura ambiente la cantidad de Li_2CO_3 es mucho menor; lo que ocasiona que la intensidad de las señales asociadas a sus planos cristalinos disminuya. Lo cual, es congruente con la explicación dada para la producción de hidrógeno obtenida a esta temperatura.

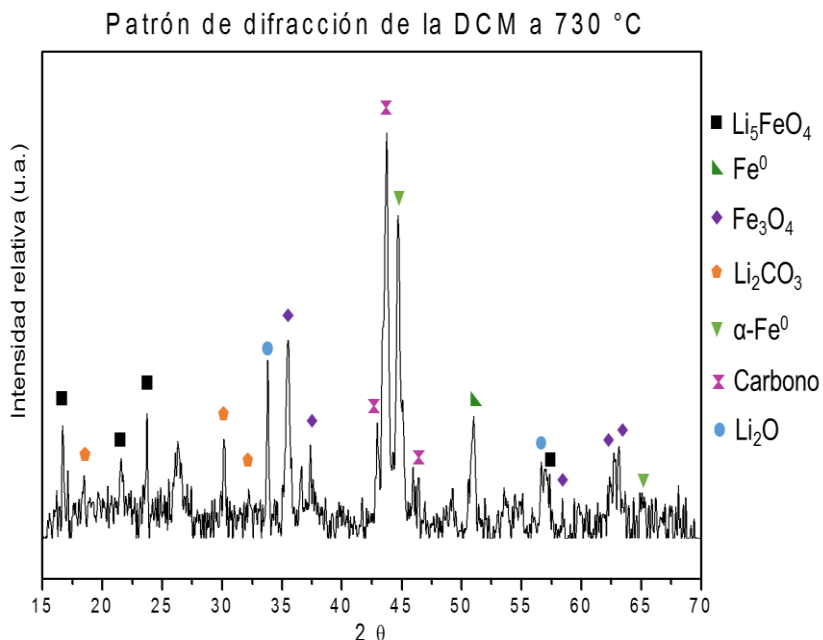


Figura III.30. Patrón de difracción de los productos sólidos de la isoterma de DCM a 730 °C.

Al evaluar el comportamiento del compuesto formado tras una DCM a 825 °C y una oxidación a 850 °C, se procedió a determinar la actividad del compuesto en las condiciones de la primera DCM. Esto se realizó con el objetivo de determinar la viabilidad de utilizar el material para catalizar continuamente la reacción de DCM bajo las mismas condiciones de operación, con una fase intermedia de oxidación para recuperar el compuesto. La figura III.31 presenta la producción de H₂, CO y CO₂, así como el consumo de metano. Como se puede observar, la reacción produce H₂ desde un principio, aumentando con el paso del tiempo, alcanzando su primer máximo relativo a los 20 minutos con una producción de H₂ del 59 %. Posteriormente, la producción de hidrógeno decae hasta el 55 % y vuelve aumentar hasta su segundo máximo relativo del 72 % a los 36 minutos, donde comienza a disminuir gradualmente hasta una producción del 30 % después de tres horas de reacción.

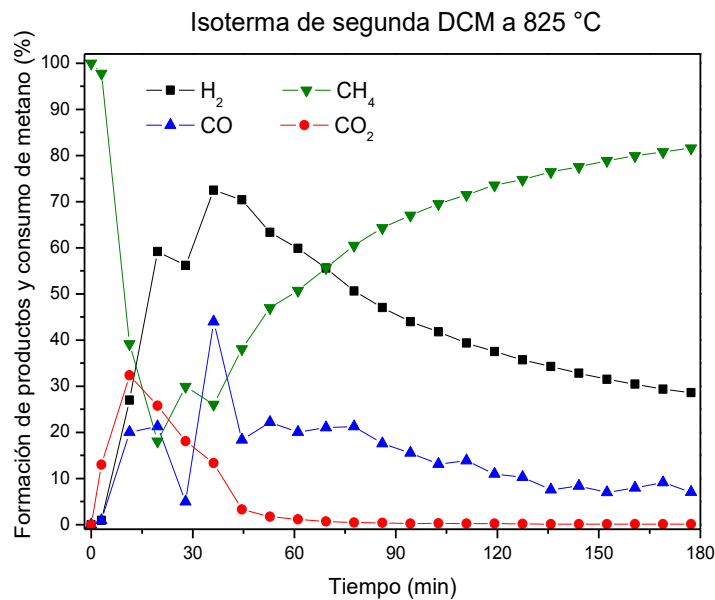


Figura III.31. Isoterma a 825 °C, después de una DCM a 825 °C y una oxidación a 850 °C.

Durante los primeros 30 minutos, de iniciada la reacción, la producción de dióxido de carbono es elevada, lo que indica que la disposición de oxígenos en la superficie del material es alta, pues es capaz de oxidar el carbono hasta CO₂; pero a su vez se encuentra limitada por la difusión de los oxígenos a lo largo de la red cristalina, reflejado en la disminución de la producción de dióxido de carbono a partir de los 15 minutos. El consumo de metano no coincide con la producción de CO₂, lo que indica que no todo el carbono se oxida hasta CO₂, sino que también hay carbono depositado. Además, se sabe que el óxido de litio y el Li₅FeO₄ capturan el dióxido de carbono en forma de carbonato de litio.

La producción de hidrógeno, durante los primeros 35 minutos, es menor al porcentaje de metano que se consume en el proceso. Esto es explicado por la formación de agua. Debido a la alta temperatura, a la que se realiza la DCM, el hidrógeno reacciona con los oxígenos disponibles de la red cristalina y/u ocurre la reacción inversa de intercambio agua–gas (RWGS, por sus siglas en inglés) con el dióxido de carbono que se forma al principio de la DCM. Al disminuir la cantidad de oxígenos disponibles en el composito, la reacción de oxidación de H₂ para formar agua se encuentra menos favorecida con respecto a la de oxidación–captura del

CO a CO₂, como se ha explicado de los resultados obtenidos de los experimentos de oxidación parcial de metano.

Después de los 30 minutos la producción de CO se vuelve mayor a la de CO₂, donde la producción del primero permanece constante al 20 % durante 45 minutos, para disminuir hasta el 7 % al cabo de tres horas de reacción. Cabe mencionar que la producción de CO₂, tras una hora de iniciada la reacción y hasta que finaliza la isoterma, es prácticamente cero. Esto refleja que la oxidación de carbono hasta CO se encuentra limitada por la difusión de los oxígenos a lo largo de la red y la disponibilidad de los mismos; es decir, la oxidación del carbono a CO o CO₂ es una reacción finita.

Al igual que con todos los procesos dinámicos e isotérmicos que se realizaron, los productos sólidos de la segunda reacción de DCM a 825 °C se analizaron por difracción de rayos X, obteniendo el patrón de difracción representado en la figura III.32. Las señales identificadas corresponden al Li₅FeO₄, Li₂CO₃, Fe⁰, Fe₃O₄ y Li₂O.

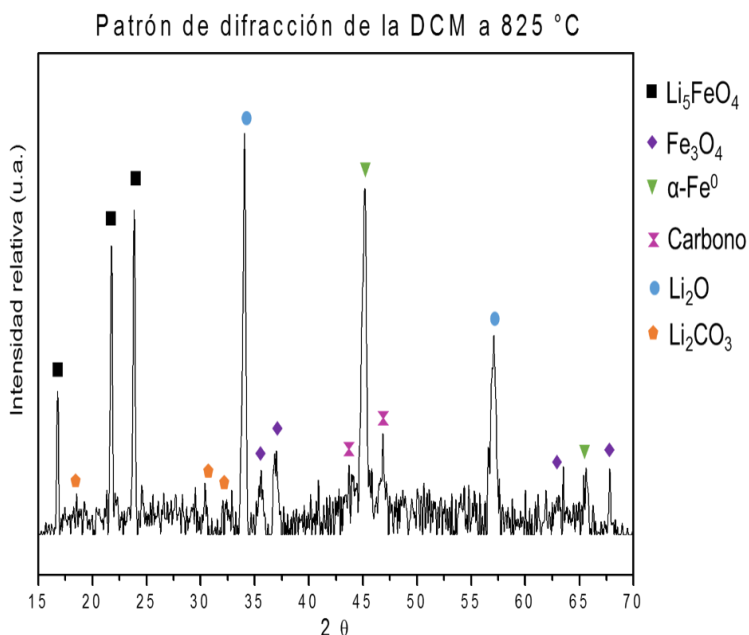
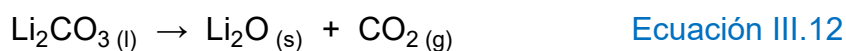


Figura III.32. Patrón de difracción de los productos sólidos de la isoterma de DCM a 825 °C.

Las fases presentes en el composito indican que los iones de hierro presentes se reducen hasta hierro metálico, pasando por un estado de oxidación 2+, evidenciado por la presencia de un hierro mixto (Fe_3O_4). Además, al identificar carbonato de litio se comprueba que ocurre la quimisorción de CO_2 (formado de la oxidación de metano) en el Li_5FeO_4 y/o en el Li_2O . Es importante destacar que se identificó Li_2O , por el ensanchamiento de la difracción a $33 (2\theta)$ y la señal a $57 (2\theta)$, lo que indica que el Li_2CO_3 formado no sólo se funde a la temperatura a la cual se realizó la isoterma, sino que también se descompone como Li_2O y CO_2 (ecuación III.12).



La fusión del carbonato de litio favorece la difusión de los oxígenos a lo largo de la red cristalina del Li_5FeO_4 , LiFeO_2 y Fe_2O_3 ; lo que genera a su vez la formación de iones Fe^{2+} en diferentes puntos de la red, a los cuales se le atribuye la descomposición de metano en una primera etapa, aumentando la producción de hidrógeno molecular. Sin embargo, el carbonato de litio se descompone en dióxido de carbono y óxido de litio; esto ocasiona que la difusión de oxígenos ocurra en menor medida, disminuyendo la producción de hidrógeno en comparación con la isoterma a $730\text{ }^\circ\text{C}$ (figura III.29) donde la DCM se lleva a cabo $10\text{ }^\circ\text{C}$ por encima de la temperatura de fusión del Li_2CO_3 y el efecto de la descomposición del carbonato es menor.

Por último, se muestran las micrografías del Li_5FeO_4 , de los productos de un proceso de descomposición de metano a $825\text{ }^\circ\text{C}$ y de los productos obtenidos tras una DCM a $825\text{ }^\circ\text{C}$, una oxidación a $850\text{ }^\circ\text{C}$ y una última descomposición a $825\text{ }^\circ\text{C}$, (figura III.33 (a), (b) y (c), respectivamente). De las micrografías obtenidas se observa un cambio en la morfología superficial entre el material inicial y los productos obtenidos, ya sea en una única DCM o en un proceso de ciclabilidad. Sin embargo, entre los productos obtenidos tras una o dos DCM a la misma temperatura no se observa un cambio apreciable en la morfología superficial, a pesar de incluir

en un un proceso de oxidación entre dos DCM. Esto último indica que los productos obtenidos tras una DCM o tras 2 DCM presentan la misma morfología.

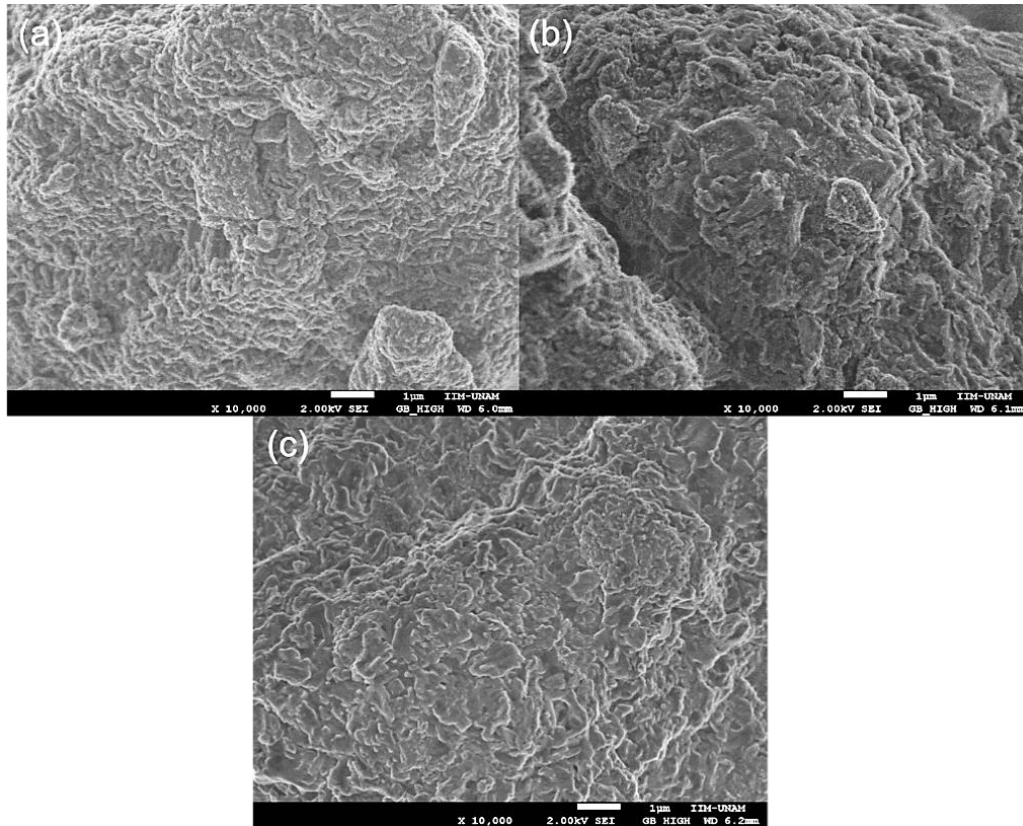


Figura III.33. Micrografías a 10 000 aumentos con 2 kV, en escala de $1\ \mu\text{m}$, de: (a) Li_5FeO_4 , (b) productos de una DCM a 825°C y (c) productos de una DCM a 825°C , una oxidación a 850°C y una DCM a 825°C .

Capítulo IV. Conclusiones.

La síntesis del Li_5FeO_4 se realizó satisfactoriamente al identificar mediante la técnica de difracción de rayos X una única fase cristalina. Asimismo, se determinó su área superficial, la cual es de $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$.

El LiFeO_2 se sintetizó adecuadamente, al identificar mediante la técnica de difracción de rayos X una única fase cristalina. Este material presentó un área superficial de $5.2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Al utilizar Li_5FeO_4 como catalizador se favorece la oxidación total de metano sobre la reacción de oxidación parcial, con una ventana de actividad de 600 a 900 °C. Además, al utilizar este material, se captura el CO_2 formado para obtener Li_2CO_3 , una fase secundaria del ferrato (LiFeO_2) y Fe_2O_3 .

Con base en los resultados obtenidos de las isotermas de OPM, se deduce que la oxidación de CH_4 a CO y CO_2 se encuentra favorecida sobre la oxidación de H_2 a H_2O . Asimismo, al aumentar la formación de CO_2 por la presencia de oxígeno, se favorece la reacción inversa de intercambio agua – gas (RWGS, por sus siglas en inglés).

El Li_5FeO_4 es un material con propiedades oxidativas frente al metano en una atmósfera con oxígeno, demostrado en los diferentes experimentos realizados de OPM.

La ventana de actividad de la descomposición de metano al utilizar Li_5FeO_4 como catalizador es de 500 a 900 °C. Intervalo de temperatura, en el cual, el material oxida y captura el CO_2 en forma de carbonatos.

El Fe_2O_3 y el LiFeO_2 presentan una ventana de actividad en la DCM de 750 a 900 °C, con porcentajes de producción de hidrógeno menores al 10 % a 900 °C.

Es por ello que no se consideran viables para la catálisis de la reacción de descomposición de metano.

La oxidación de metano a CO y CO₂, en la DCM, ocurre al tomar oxígenos de la red cristalina; lo que reduce los iones Fe³⁺ y Fe²⁺ hasta llegar a Fe⁰. A su vez, el CO y CO₂ son quimisorbidos como Li₂CO₃. Sin embargo, debido a la baja disponibilidad de oxígenos no todo el metano es oxidado a CO o CO₂, sino que se deposita como carbono elemental.

El reciclado del material (Li₅FeO₄) no se logró al someter los productos sólidos obtenidos de una DCM, de 3 horas a 825 °C, a un proceso de oxidación a 850 °C con 10% de O₂ durante tres horas. Esto, a pesar de que los productos sólidos tras una DCM, por encima de 700 °C, son carbono, Fe⁰, Li₂O y Fe₃O₄.

Del proceso de oxidación, tras una DCM a 825 °C, se obtuvo un compuesto de carbono, Fe₂O₃ (hematita y magemita), Li₂O, Li₅FeO₄. Este compuesto, presenta un área de 10.5 m²/g. Además, modificó la ventana de actividad de la reacción de DCM de 500 a 850 °C y aumento significativamente el porcentaje de formación de hidrógeno (hasta 5 veces mayor).

El compuesto formado tiene una producción máxima del 86% de hidrógeno a 730 °C, el cual disminuye lentamente hasta el 72% al cabo de 3 horas de reacción. El gas producido se encuentra enriquecido en hidrógeno con una composición de metano y óxidos de carbono menor al 30 %v/v, de los cuales, el 10 %v/v corresponde a óxidos de carbono.

Las perspectivas a futuro del proyecto, realizado, consisten en la optimización de la síntesis del compuesto, su caracterización, así como, el estudio a profundidad de sus propiedades catalíticas en períodos prolongados de reacción. Asimismo, la preparación de membranas del compuesto para su aplicación en procesos industriales de descomposición de metano, oxidación parcial o reformado.

Anexo 1.

Las figuras A-1 y A-2 corresponden a los porcentajes de formación y de consumo de los gases analizados y cuantificados por cromatografía de gases para la primera etapa de DCM de los experimentos de ciclabilidad.

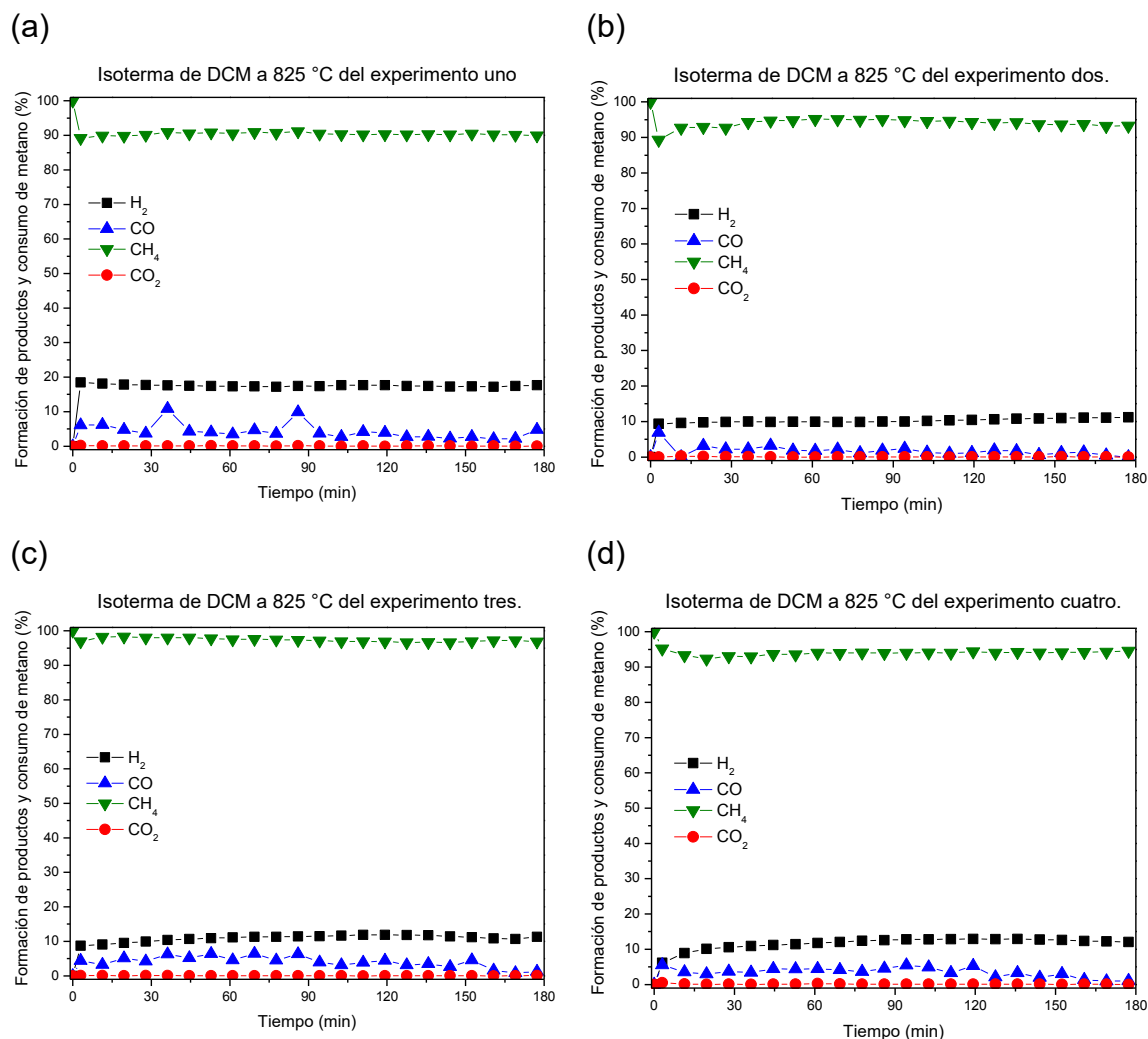


Figura A-1. Isotermas de DCM a 825 °C del: (a) experimento uno. (b) experimento dos. (c) experimento tres. (d) experimento cuatro.

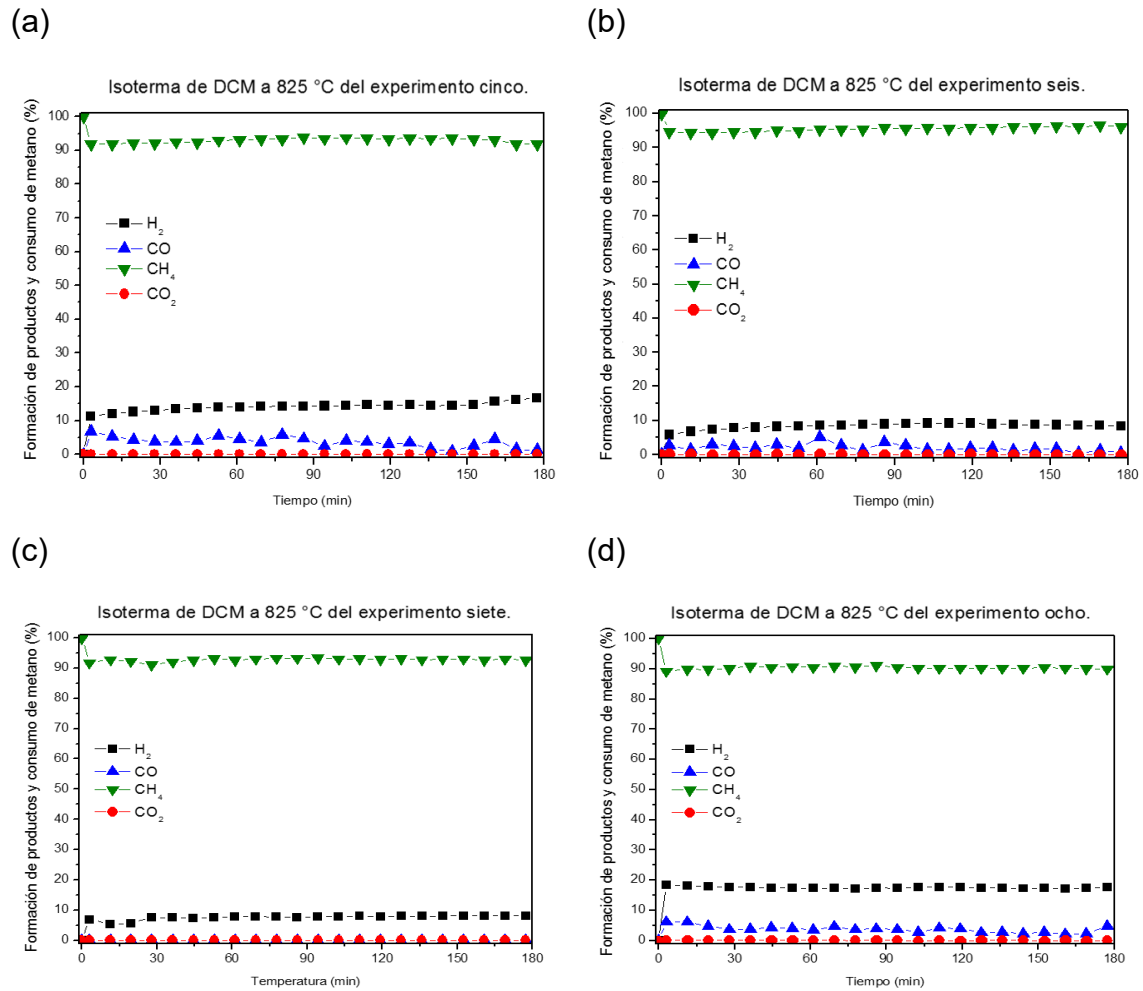


Figura A-2. Isotermas de DCM a 825 °C del: (a) experimento cinco. (b) experimento seis. (c) experimento siete. (d) experimento ocho.

Anexo 2.

El cálculo de datos termodinámicos como la energía libre de Gibbs (G), la entalpía (H) y la entropía (S) puede realizarse a través de ecuaciones polinomiales. En la literatura la ecuación de Shomate es la más ampliamente utilizada y la más precisa. Los coeficientes de la ecuación de Shomate para diferentes compuestos se encuentran en el libro electrónico de química “*Chemistry WebBook*” del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés).

Los polinomios de la ecuación de Shomate para el cálculo de la capacidad calorífica a presión constante (C_p , ecuación 0.1), la diferencia de entalpía (ecuación 0.2) con respecto a la entalpía en condiciones estándar (298.15 K y 1 bar) y la entropía (S, ecuación 0.3) se muestran a continuación, todas en función de la temperatura:

$$C_{p,i}(t) = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + \frac{E}{t} \quad \text{Ecuación 0.1}$$

$$\Delta H_i^0(t) = At + \frac{Bt^2}{2} + \frac{Ct^3}{3} + \frac{Dt^4}{4} - \frac{E}{t} + F - H \quad \text{Ecuación 0.2}$$

$$\Delta S_i^0(t) = A \ln(t) + Bt + \frac{Ct^2}{2} + \frac{Dt^3}{3} - \frac{E}{2t^2} + G \quad \text{Ecuación 0.3}$$

Donde t está en función de la temperatura, ecuación 0.4:

$$t(T) = \frac{T}{1000} \quad \text{Ecuación 0.4}$$

A partir de los datos anteriores se puede calcular la energía libre de Gibbs (G), ecuación 0.5:

$$\Delta G_i^0(T) = \Delta H_{298.15\text{ K}, i}^0 + \Delta H_i(t) - T \Delta S_i(t) \quad \text{Ecuación 0.5}$$

Finalmente, de los datos obtenidos para cada componente (*i*) se puede obtener la energía libre de Gibbs para cada reacción, ecuación 0.6:

$$\Delta G_r^0(T) = \Delta G_{\text{productos}}^0(T) - \Delta G_{\text{reactivos}}^0(T) \quad \text{Ecuación 0.6}$$

Empleando las ecuaciones anteriores y los datos de la tabla 0.1, se obtuvieron los ΔG_r^0 en función de la temperatura para las reacciones de Haber – Bosch, formación de agua, reformado de metano con vapor de agua, oxidación parcial de metano, descomposición catalítica de metano y oxidación total de metano.

Tabla 0.1. Parámetros de la ecuación de Shomate para diferentes intervalos de temperatura de varios compuestos.

Compuesto	Parámetros								$\Delta H_{298.15K}^0$ (kJ/mol)	Intervalo de Temperatura (°C)
	A	B	C	D	E	F	G	H		
NH ₃	19.99563	49.77119	-15.37599	1.921168	0.189174	-53.30667	203.8591	-45.89806	-45.94	25 - 1100
N ₂	28.98641	1.853978	-9.647459	16.63537	0.000117	-8.671914	226.4168	0	0	25 - 200
	19.56583	19.88705	-8.598535	1.639784	0.527601	-4.935202	212.39	0		200 - 1700
H ₂	33.066178	-11.363417	11.432816	-2.772874	-0.158558	-9.980797	172.707974	0	0	25 - 700
	18.563083	25.257357	-2.859786	0.268238	1.97799	-1.147438	156.288133	0		700 - 2200
H ₂ O	-203.606	1523.29	-3196.413	2474.455	3.855326	-256.5478	-488.7163	-285.8304	-285.83	25 - 100
	30.092	6.832514	6.793435	-2.53448	0.82139	-250.881	223.3967	-241.8269	-241.862	100 - 1700
O ₂	31.32234	-20.23531	57.86644	-36.50624	-0.007374	-8.903471	246.7945	0	0	25 - 400
	30.03235	8.772972	-3.988133	0.788313	-0.741599	-11.32468	236.1663	0		400 - 1700
CO	25.56759	6.09613	4.054656	-2.671301	0.131021	-118.0089	227.3665	-110.5271	-110.53	25 - 1100
CO ₂	24.99735	55.18696	-33.69137	7.948387	-0.136638	-403.6075	228.2431	-393.5224	-393.52	25 - 1100
CH ₄	-0.703029	108.4773	-42.52157	5.862788	0.678565	-76.84376	158.7163	-74.8731	-74.6	25 - 1100
C _(amorfo)	$C_p = 10.68 \text{ (J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$, $S^0 = 5.833 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$								0	25 - 1500

El cálculo de ΔG_r^0 para la reacción de intercambio agua – gas (WGS, por sus siglas en inglés) y la reacción inversa de intercambio agua – gas (RWGS, por sus siglas en inglés) se realizó con la ecuación 0.7:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_{eq}(T) \quad \text{Ecuación 0.7}$$

Donde $K_{eq}(T)$ se calculó con la ecuación 0.8 para la reacción de WGS y con su inverso, ecuación 0.9, para la reacción RWGS.

$$K_{eq}(T) = e^{\left(-4.33 + \frac{4577.8}{T}\right)} \quad \text{Ecuación 0.8}$$

$$K_{eq}(T) = e^{\left(-4.33 + \frac{4577.8}{T}\right)^{-1}} \quad \text{Ecuación 0.9}$$

Por último, se presentan los de $\Delta G_r^0(T)$ para las reacciones previamente mencionadas en la figura 0.1

ΔG en función de la temperatura para diferentes reacciones.

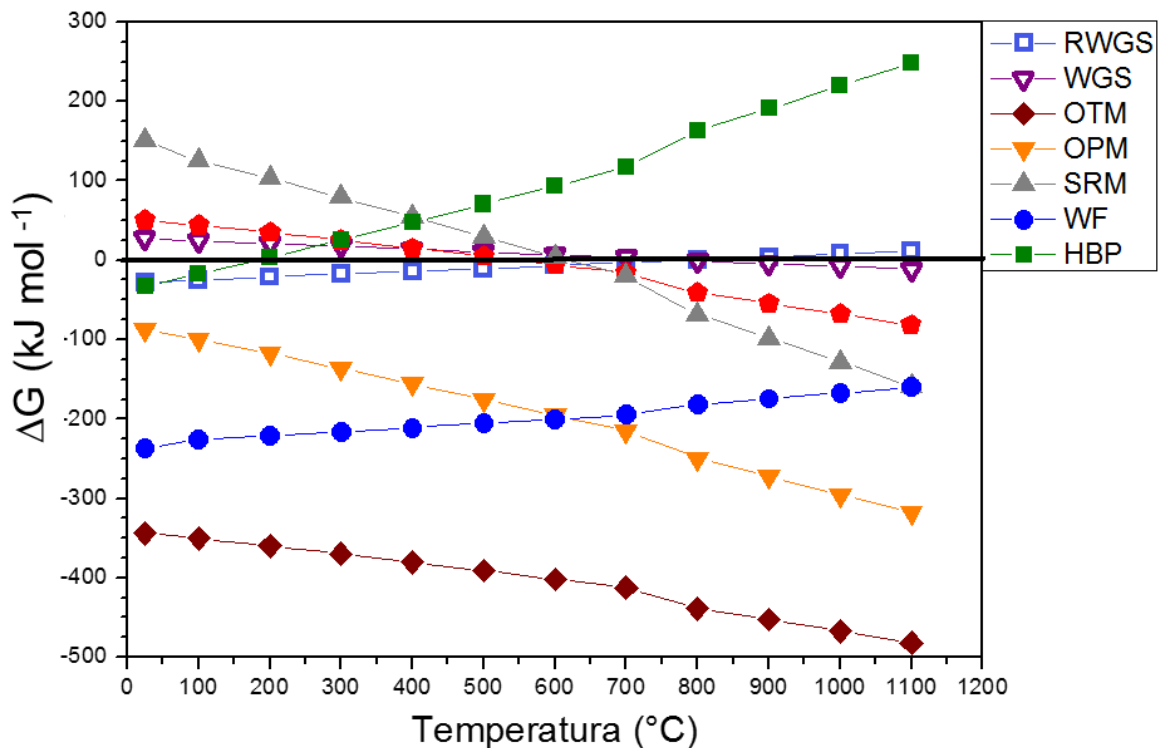


Figura 0.1. Energía libre de Gibbs de reacción (ΔG_r) en función de la temperatura para: El proceso Haber – Bosch (HBP), la formación de agua (WF), el reformado de metano con vapor de agua (SRM), la oxidación parcial de metano (OPM), la oxidación total de metano (OTM), la reacción inversa de intercambio agua -gas (RWGS) y la reacción de intercambio agua – gas (WGS).

Referencias.

- [1] Otsuka, K.; Mito, A.; Takenaka, S.; Yamanaka, I. *Production of hydrogen from methane without CO₂-emission mediated by indium oxide and iron oxide*. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 26(3), 2001. pp. 191-194. DOI: 10.1016/S0.60-3199(00)00070-7
- [2] Centro de Análisis de Información sobre Dióxido de Carbono, División de Ciencias Ambientales del Laboratorio Nacional de Oak Ridge (s.f.). Emisiones de CO₂ (kt). Tennessee, E.U.A. Recuperado el 18 de abril de 2018 de: <https://datos.bancomundial.org/indicador/EN.ATM.CO2E.KT>
- [3] Solomon, S.; Qin, D.; Manning, M.; Chen, Z.; Marquis, M.; Averyt, K.B.; Tignor, M.; Miller, H.L. *Informe del grupo de trabajo I – Base de las ciencias físicas*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA, 2012.
- [4] Madadian, E.; Lefsrud, M.; Perez Lee, C. A.; Roy, Y. *Green energy production: the potential of using biomass gasification*. *Journal of Green Engineering*. Vol. 4(2), 2014. pp. 101-116. DOI: 10.13052/jge1904-4720.421
- [5] Steinberg, M.; Cheng, H. C. *Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels*. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 14(11). pp. 797-820. DOI: 10.1016/0360-3199(89)90018-9
- [6] York, A. P. E.; Xiao, T.; L. H., M. Green. *Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas*. *Topics in Catalysis*. Vol. 22(3-4), 2003. pp. 345-358. DOI: 10.1023/A:102355270

- [7] Peña, M. A.; Gómez, J. P.; Fierro, J. L. G. *Review: New catalytic routes for syngas and hydrogen production*. Applied Catalysis A: General. Vol. 144(1-2), 1996. pp. 7-57. DOI: 10.1016/0926-860X(96)00108-1
- [8] Figen, H. E.; Baykara, S. Z. *Hydrogen production by partial oxidation of methane over Co based, Ni and Ru monolithic catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 40(24), 2015. pp. 7439-7451. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.02.109
- [9] Zhang, Y.; Smith, K. J. *Carbon formation thresholds and catalyst deactivation during CH₄ decomposition on supported Co and Ni catalysts*. Catalysis Letters. Vol. 95(1-2), 2004. pp. 7-12. DOI: 10.1023/B:CATL.0000023714.69741.1d
- [10] Al-Fatesh, A. S.; Fakeeha, A. H.; Khan, W. U.; Ibrahim, A. A.; He, S.; Seshan, K. *Production of hydrogen by catalytic methane decomposition over alumina supported mono-, bi- and tri-metallic catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 41(48), 2016. pp. 22932-22940. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.027
- [11] Ramachandran, R.; Menon, R. K. *An overview of industrial uses of hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 23(7), 1998. pp. 593-598. DOI: 10.1016/S0360-3199(97)00112-2
- [12] Ogura, Y.; Sato, K.; Miyahara, Shin-Ichiro; Kawano, Y.; Toriyama, T.; Yamamoto, T.; Matsumura, S.; Hosokawa, S.; Nagaoka, K. *Efficient ammonia synthesis over a Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75} catalyst pre-reduced at high temperature*. Chemical Science. Vol. 9(8), 2018. pp. 2230-2237. DOI: 10.1039/C7SC05343F
- [13] Wells, D. B.; Stewart, J.; Davidson, R.; Scott, P. M.; Williams, D. E. *The mechanism of intergranular stress corrosion cracking of sensitised austenitic*

- stainless steel in dilute thiosulphate solution*. Corrosion Science. Vol. 33(1), 1992. pp. 39-53, 55-71. DOI: 10.1016/0010-938X(92)90017-W
- [14] Pilkington, L. A. B. *Review lecture. The float glass process*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. Vol. 314(15-16), 1969. pp. 1-25. DOI: 10.1098/rspa.1969.0212
- [15] Carrette, L.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. *Fuel cells – Fundamentals and applications*. Fuel Cells. Vol. 1(1), 2001. pp. 5-39. DOI: 10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G
- [16] Kapdan, I. K.; Kargi, F. *Bio-hydrogen production from waste materials*. Enzyme and Microbial Technology. Vol. 38(5), 2006. pp. 569-582. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2005.09.015
- [17] Sakintuna, B.; Lamari-Darkrim, F.; Hirscher, M. *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review*. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 32(9), 2007. pp. 1121-1140. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.022
- [18] Dai, X. P.; Wu, Q.; Li, R. Y.; Yu, C. C.; Hao, Z. P. *Hydrogen production from a combination of the water-gas shift and redox cycle process of methane partial oxidation via lattice oxygen over LaFeO₃ perovskite catalyst*. The Journal of Physical Chemistry B. Vol. 111(51), 2006. pp. 25856-25862. DOI: 10.1021/jp0654664
- [19] Haggin, J. *Direct conversion of methane to fuels, chemicals still intensely sought*. Chemical & Engineering News. Vol. 70(17), 1992. pp. 33-35. DOI: 10.1021/cen-v070n017.p033
- [20] Thang, S.; Lin, J.; Tan, K. L. *Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO, Ni/CaO and Ni/CeO₂*. Catalysis Letters. Vol. 51(3-4), 1998. pp. 169-175.

DOI: 10.1023/A:1019034412036

- [21] Rostrup-Nielsen, J. R.; Sehested, J.; Norskov, J. K. *Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming*. *Advanced Catalysis*. Vol. 47, 2002. pp. 65-139. DOI: 10.1016/S0360-0564(02)47006-X
- [22] Chaubey, R.; Sahu, S.; Olusola O., J.; Maity, Sudip. *A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol 23, 2013. pp. 443-462. DOI: 10.1016/j.rser.2013.02.019
- [23] Balat, M. *Potencial importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems*. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 33(15), 2008. pp. 4013-4029. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.047
- [24] Bayat, N.; Meshkani, F.; Rezaei, M. *Thermocatalytic decomposition of methane to CO_x-free hydrogen and carbon over Ni-Fe-Cu/Al₂O₃ catalysts*. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 41(30), 2016. pp. 13039-13049. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.230
- [25] Muradov, N. Z.; Veziroglu, T. N. *From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy*. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 30(3), 2005. pp. 225-237. DOI:10.1016/j.ijhydene.2004.03.033
- [26] Shah, N.; Panjala, D.; Huffman, G. P. *Hydrogen production by catalytic decomposition of methane*. *Energy & Fuels*. Vol. 15(6), 2001. pp. 1528-1534. DOI: 10.1021/ef0101964
- [27] Pudukudy, M.; Yaakob, Z.; Akmal, Z. S. *Direct decomposition of methane over Pd promoted Ni/SBA-15 catalysts*. *Applied Surface Science*. Vol. 353(30), 2015. pp. 127-136. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.06.073

- [28] Reshetenko, T. V.; Avdeeva, L. B.; Ushakov, V. A.; Moroz, E. M.; Shmakov, A. N.; Kriventsov, V. V.; Kochubey, D. I.; Pavlyukhin, Y. T.; Ismagilov, Z. R. *Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al₂O₃, Fe-Co-Al₂O₃, Fe-Ni-Al₂O₃) for methane decomposition at moderate temperatures: Part II. Evolution of the catalysts in reaction*. Applied Catalysis A: General. Vol. 270(1-2), 2004. pp. 87-99. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.04.026
- [29] Pinilla, J. L.; Suelves, I.; Lázaro, M. J.; Moliner, R.; Palacios, J. M. *Activity of NiCuAl catalyst in methane decomposition studied using a thermobalance and the structural changes in the Ni and the deposited carbon*. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 33(10), 2008. pp. 2515-2524. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.041
- [30] Pinilla, J. L.; Utrilla, R.; Karn, R. K.; Suelves, I.; Lázaro, M. J.; Moliner, R.; García, A. B.; Rouzaud, J. N. *High temperature iron-based catalysts for hydrogen and nanostructured carbon production by methane decomposition*. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 36(13), 2011. pp. 7832-7843. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.184
- [31] Takenaka, S.; Serizawa, M.; Otsuka, K. *Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition*. Journal of Catalysis. Vol. 222(2), 2004. pp. 520-531. DOI: 10.1016/j.jcat.2003.11.017
- [32] Ermakova, M. A.; Ermakov, D. Y.; Chuvilin, A. L.; Kuvshinov, G. G. *Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: The influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments*. Journal of Catalysis. Vol. 201(2), 2001. pp. 183-197. DOI: 10.1006/jcat.2001.3243

- [33] Ashok, J.; Raju, G.; Reddy, P. S.; Subrahmanyam, M.; Venugopal, A. *Catalytic decomposition of CH₄ over Ni-Al₂O₃-SiO₂ catalysts: Influence of pretreatment conditions for the production of H₂*. Journal of Natural Gas Chemistry. Vol. 17(2), 2008. pp. 113-119. DOI: 10.1016/S1003-9953(08)60036-5
- [34] Nakayama, O.; Ikenaga, Na-oki; Miyake, T.; Yagasaki, E.; Suzuki, T. *Partial oxidation of CH₄ with air to produce pure hydrogen and syngas*. Catalysis Today. Vol. 138(3-4), 2008. pp. 141-146. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.05.013
- [35] Gopalakrishna Bhatta, L. K.; Subramanyam, S.; Chengala, M. D.; Olivera, S.; Venkatesh, K. *Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review*. Journal of Cleaner Production. Vol. 103(15), 2015. pp. 171-196. DOI: 10.1016/j.clepro.2014.12.059
- [36] Lara-García, H. A.; Vera, E.; Mendoza-Nieto, J. A.; Gómez-García, J. F.; Duan, Y.; Pfeiffer, H. *Bifunctional application of lithium ferrites (Li₅FeO₄ and LiFeO₂) during carbon monoxide (CO) oxidation and chemisorption processes. A catalytic, thermogravimetric and theoretical analysis*. Chemical Engineering Journal, Vol. 327, 2017. pp. 783-791. DOI: 10.1016/j.cej.2017.06.135
- [37] Lara-García, H. A.; Sanchez-Camacho, P.; Duan, Y.; Ortiz-Landeros, J.; Pfeiffer, H. *Analysis of the CO₂ chemisorption in Li₅FeO₄, a new high temperature CO₂ captor material. Effect of the CO₂ and O₂ partial pressures*. The Journal of Physical Chemistry C. Vol. 121(6), 2017. pp. 3455-3462. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12431
- [38] Mosqueda, H. A.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. *Chemical sorption of carbon dioxide (CO₂) on lithium oxide (Li₂O)*. Chemistry of Materials. Vol. 18(9), 2006. pp. 2306-2310. DOI: 10.1021/cm060122b

- [39] Ávalos-Rendón, T.; Casa-Madrid, J.; Pfeiffer, H. *Thermochemical capture of carbon dioxide on lithium aluminates (LiAlO_2 and Li_5AlO_4): A new option for the CO_2 absorption*. The Journal of Physical Chemistry A. Vol. 113(25), 2009. pp. 6919-6923. DOI: 10.1021/jp902501v
- [40] Ortiz-Landeros, J.; Ávalos-Rendón, T. L.; Gómez-Yáñez, C.; Pfeiffer, H. *Analysis and perspectives concerning CO_2 chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 108(2), 2012. pp. 647-655. DOI: 10.1007/s10973-011-2063-y
- [41] Alcérreca-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. *CO_2 absorption on Na_2ZrO_3 : A Kinetic analysis of the chemisorption and diffusion processes*. The Journal of Physical Chemistry C. Vol. 112(16), 2008. pp. 6520-6525. DOI: 10.1021/jp710475g
- [42] Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. *Microstructural thermal evolution of the Na_2CO_3 phase produced during a $\text{Na}_2\text{ZrO}_3 - \text{CO}_2$ chemisorption process*. The Journal of Physical Chemistry C. Vol. 116(17), 2012. pp. 9675-9680. DOI: 10.1021/jp301917a
- [43] Johnson, C. S.; Kang, S. -H.; Vaughey, J. T.; Pol, S. V.; Balasubramanian, M.; Thackeray, M. M. *Li_2O removal from Li_5FeO_4 : A cathode precursor for lithium-ion batteries*. Chemistry of Materials. Vol. 22(3), 2010. pp. 1263-1270. DOI: 10.1021/cm902713m
- [44] West, A. R.; *Solid state chemistry and its applications. Second edition. Student edition*. Ed. John Wiley & Sons. Inglaterra, 2014. pp. 187-192.
- [45] Pickering, W. F. *Química analítica moderna*. Ed. Reverté, S.A. España, 1980. pp. 3-11.

- [46] Burriel Martí, F.; Lucena Conde, F.; Arribas Jimeno, S.; Hernández Méndez, J. *Química analítica cualitativa. 18ª ed.*, Ed. Paraninfo, España, 2008. pp. 3-7.
- [47] Kittel, C. *Introduction to solid state physics, sixth edition*. Ed. John Wiley & Sons, E.U.A., 2005. pp. 3,4, 25, 26.
- [48] Atkins, P.; Jones, L. *Principios de química. Los caminos del descubrimiento. 3ª ed.*, Ed. Panamericana, Argentina, 2007. pp. 196, 197.
- [49] Córtes H., H. F.; Martínez Yepes, P. N.; Albeiro Valencia, H. *Fundamentos de cristalografía*. Ed. Elizcom, Colombia, 2006. pp. 80, 87, 102.
- [50] Albesa, A. G. *Adsorción de gases en estructuras de carbón. Tesis doctoral*. Universidad Nacional de la Plata. Facultad de Ciencias Exactas. Departamento de Química. 2011. pp. 25, 29-35.
- [51] Carballo Suárez, L. M. *Introducción a la catálisis heterogénea*. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2002. pp. 85-87.
- [52] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. *Adsorption by powders and porous solids*. Ed. Academic Press, E.U.A., 1999, pp.19.
- [53] Castellan, W. G. *Fisicoquímica. 2ª ed.*, Ed. Pearson, México, 1987. pp. 455-459.
- [54] Bender, M. L.; Brubacher, L. J. *Catálisis y acción enzimática*. Ed. Reverté, S. A., España, 1977. pp. 85-87.
- [55] Jennings, W. *Analytical gas chromatography*. Ed. Academic Press, E.U.A., 1987. pp. 1-5.

- [56] Poole, C. F. *Gas chromatography*. Ed. Elsevier, E.U.A., 2012. pp. 14, 15.
- [57] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F.J. *Fundamentos de química analítica*. 4^a ed., Ed. Reverté, S. A., España, 2001. pp. 607-609.
- [58] Atkins, P. W.; Shriver, D. F.; Langford, C. H. *Química inorgánica*. Vol. 2. Ed. Reverté, S. A., España, 2004. pp. 757, 776-783.
- [59] Kruk, M.; Jaroniec, M. *Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials*. Chemistry of Materials. Vol. 13(10), 2001. pp. 3169-3183.
- [60] Bustamante, F.; Enick, R. M.; Cugini, A. V.; Killmeyer, R.P.; Howard, B. H.; Rothenberger, K. S.; Ciocco, M. V.; Morreale, B. D.; Chattopadhyay, S.; Shi, S. *High-temperature kinetics of the homogeneous reverse water-gas shift reaction*. American Institute of Chemical Engineers. Vol. 50(5), 2004. pp. 1028-1042. DOI: 10.1002/aic.10099
- [61] Barbieri, G.; Di Maio, F. P. *Simulation of the methane steam re-forming process in a catalytic Pd-membrane reactor*. Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 36(6), 1997. pp. 2121-2127. DOI: 10.1021/ie9601615
- [62] Benson, H. E. *Processing of gasification products*. Ch. 25 in Chemistry of Coal Utilization, Elliot, M. Ed. John Wiley & Sons. New York, 1981.
- [63] Singh, C. P. P.; Saraf, D. N. *Simulation of high-temperature water-gas shift reactors*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. Vol. 16(3), 1977. pp. 313-319. DOI: 10.1021/i260063a012
- [64] Moe, J. M. *Design of water-gas shift reactors*. Chemical Engineering Progress. Vol. 58(3), 1962. pp. 33-36. DOI:N/A

- [65] Shafiefarhood, A.; Galinsky, N.; Huang, Y.; Chen, Y.; Li, F. *Fe₂O₃@La_xSr_{1-x}FeO₃ core-shell redox catalyst for methane partial oxidation*. ChemCatChem. Vol. 6(3), 2014. pp. 790-799. DOI: 10.1002/cctc.201301104
- [66] Tang, L.; Yamaguchi, D.; Burke, N.; Trimm, D.; Chiang, K. *Methane decomposition over ceria modified iron catalysts*. Catalysis Communications. Vol. 11(15), 2010. pp. 1215-1219. DOI: 10.1016/j.catcom.2010.07.004
- [67] Zhou, L.; Enakonda, L. R.; Harb, M.; Saih, Y.; Aguilar-Tapia, A.; Ould-Chikh, S.; Hazemann, Jean-louis; Li, J.; Wei, N.; Gary, D.; Del-Gallo, P.; Basset, Jean-Marie. *Fe catalysts for methane decomposition to produce hydrogen and carbon nano materials*. Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 208, 2017. pp. 44-59. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.02.052
- [68] Crabtree, Robert H. *The organometallic chemistry of the transition metals. Sixth edition*. Ed. Wiley, E.U.A., 2014. pp. 29-31, 79, 80-92, 163-168, 170-174. DOI:10.1002/9781118788301