



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS.

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN ENERGÍAS RENOVABLES

TESIS

**Síntesis de catalizadores de NiO y SiO₂ mediada
por surfactantes**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN ENERGÍAS RENOVABLES

PRESENTA

PAOLA CAROLINA LUIS LÓPEZ

DIRECTOR(ES)

**M.C. Josef Galthier Roblero Lucchetti
Dr. José Francisco Pola Albores**

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas

14 de febrero de 2020



Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas
Dirección de Servicios Escolares
Departamento de Certificación Escolar
Autorización de impresión



TUXTLA GUTIÉRREZ CHIAPAS
17 DE FEBRERO DE 2020

C. PAOLA CAROLINA LUIS LÓPEZ

Pasante del Programa Educativo de: INGENIERÍA EN ENERGÍAS RENOVABLES

Realizado el análisis y revisión correspondiente a su trabajo recepcional denominado:

SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE NiO Y SiO₂ MEDIADA POR SURFACTANTES

En la modalidad de: TESIS PROFESIONAL

Nos permitimos hacer de su conocimiento que esta Comisión Revisora considera que dicho documento reúne los requisitos y méritos necesarios para que proceda a la impresión correspondiente, y de esta manera se encuentre en condiciones de proceder con el trámite que le permita sustentar su Examen Profesional

Atentamente

Revisores

DRA. EDNA IRIS RÍOS VALDOVINOS

MTRO. MARIO ALBERTO ALAVARADO DE LA VEGA

MTRO. JOSEF GALTHIER ROBLERO LUCCHETTI

Firmas

Ccp. Expediente

Revisión 1

1

Agradecimientos

Agradezco a mis asesores, Dr. José Francisco Pola Albores y M.C. Josef Galthier Roblero Lucchetti por permitirme llevar a cabo la presente investigación, gracias a su apoyo logré culminar con éxito.

A mis padres, Sr. Wuilver Luis Sánchez y Sra. Yolanda López López por apoyarme incondicionalmente durante mis años de estudio y motivarme cada a día.

Al Dr. Carlos Alonso Mesa Avendaño del Instituto de Investigación e Innovación en Energías renovables por su apoyo al realizar las caracterizaciones por Difracción de rayos X (XRD).

A la Dra. Elizabeth Rojas García de la Universidad Autónoma Metropolitana por su ayuda con las caracterizaciones mediante Raman, Reducción a temperatura programada (TPR) y Fisorción de N₂.

Resumen

El presente trabajo aborda temas de síntesis y caracterización de NiO/SiO₂ para la formación de catalizadores. Los catalizadores son usados en la obtención de gas de síntesis durante el proceso de reformado en seco. Para lograr impregnar el óxido metálico al SiO₂, se sintetizó el material MCM-41, el cual sirvió como soporte. La adición de la fase activa se sintetizó utilizando nitrato de níquel hexahidratado como precursor. Este trabajo se enfoca en distintas rutas para lograr la añadidura de la fase activa sobre el soporte, para lo cual se emplearon métodos de coprecipitación e impregnación. Se llevaron a cabo caracterizaciones para analizar y conocer la composición de los materiales sintetizados. Los métodos empleados para llevar a cabo las caracterizaciones fueron espectroscopía Raman, reducción a temperatura programada (TPR), fisisorción de N₂, difracción de rayos X, espectroscopía de fluorescencia de rayos x (WDXRF). Mediante análisis de los difractogramas con el software WinPlotr fue posible conocer el tamaño de cristal de NiO (111).

Abstract

This paper addresses topics of synthesis and characterization of NiO/SiO₂ for synthesis of catalysts. The catalysts are used to obtain synthesis gas during the dry reforming process. To impregnate the metal oxide to SiO₂, the MCM-41 material was synthesized, which served as a support. The active phase was added using nickel nitrate hexahydrate as a precursor. This work focuses on different routes to achieve the addition of the active phase on the support, for which co-precipitation and impregnation methods were used. Characterizations were carried out to analyze and know the composition of the synthesized materials. The methods used to carry out the characterizations were Raman spectroscopy, programmed temperature reduction (TPR), N₂ physisorption, X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectroscopy (WDXRF). By analyzing the diffractograms with the WinPlotr software it was possible to know the NiO crystal size (111).

Índice

	Pág.
AGRADECIMIENTOS	III
RESUMEN	IVV
ABSTRACT	V
CAPITULO I	
GENERALIDADES	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
IMPORTANCIA DE LAS ENERGÍAS RENOVABLES	1
1.2 ANTECEDENTES	2
1.2.1 PROPIEDADES CATALÍTICAS DE NÍQUEL	2
1.2.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NIO	3
1.2.2.1 <i>Precipitación química</i>	3
1.2.2.2 <i>Sol-gel</i>	4
1.2.2.3 <i>Método de Pechini</i>	4
1.2.2.4 <i>Método sonoquímico</i>	4
1.3 IMPORTANCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA	5
1.4 SOPORTES MESOPOROSOS Y SU IMPORTANCIA	5
1.4.1 <i>SBA-15</i>	8
1.4.2 <i>SM-CACH</i>	8
1.5 HIDRÓGENO: GENERALIDADES	8
1.6 PRODUCCIÓN DE H₂	9
1.6.1 <i>Procesos biológicos</i>	11
1.6.2 <i>Procesos químicos</i>	11
1.6.3 <i>Procesos electroquímicos</i>	11
1.6.4 <i>Procesos térmicos</i>	12
1.7 APLICACIÓN DE CATALIZADORES DE Ni/SiO₂	13
1.7.1 <i>Proceso de reformado de metano en seco</i>	14
1.7.2 <i>Procesos de Oxidación parcial de metano</i>	15
1.7.3 <i>Proceso de reformado de metano con vapor</i>	16
1.8 PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS	16
1.9 FISISORCIÓN Y QUIMISORCIÓN	17
1.9.1 <i>Fisisorción (adsorción física)</i>	17
1.9.2 <i>Quimisorción (adsorción química)</i>	18
1.10 PROCESOS CATALÍTICOS	18
1.10.1 <i>Catálisis</i>	19
1.10.2 <i>Catálisis no enzimática</i>	20
1.10.3 <i>Catálisis enzimática</i>	22
1.11 MÉTODOS DE REFORMACIÓN DE HIDROCARBUROS	22
1.11.1 <i>Proceso de reformado de metano con vapor</i>	24

1.11.2	Proceso de oxidación parcial de metano.....	24
1.11.3	Proceso de reformado de metano con CO ₂	25
1.12	TÉCNICAS DE SÍNTESIS AVANZADAS.....	25
1.13	MATERIALES MESOPOROSOS.....	26
1.13.1	MCM-41.....	27
1.14	PROBLEMÁTICA.....	28
1.15	OBJETIVO GENERAL.....	28
1.16	JUSTIFICACIÓN Y VIABILIDAD.....	29
CAPÍTULO 2		
MATERIALES Y MÉTODOS..... 30		
2.1	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE NIO.....	30
2.1.1	Síntesis de NiO.....	30
2.2	SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE NIO/SiO₂.....	31
2.2.1	Síntesis de MCM-41 con HCl.....	31
2.2.2	Síntesis MCM-41 con NH ₄ OH.....	32
2.2.3	Impregnación de MCM-41 y Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O.....	32
2.2.4	Coprecipitación de MCM-41 y Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O.....	32
2.2.5	Impregnación MCM-41 y Ni(OH) ₂	33
2.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	34
2.3.1	Difracción de rayos X (DRX).....	34
2.3.3	Fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersa.....	35
2.3.4	Espectroscopía Raman.....	35
2.3.5	Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H ₂ -TPR).....	35
2.3.6	Fisorción de N ₂	36
CAPÍTULO 3		
RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 38		
3.1	SÍNTESIS DE SOPORTES MESOPOROSOS MCM-41.....	38
3.2	FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	39
3.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	40
3.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	42
3.5	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	44
3.6	FISORCIÓN DE N₂.....	45
CAPÍTULO 4..... 46		
CONCLUSIONES..... 46		

Índice de figuras y tablas

Figura	Pág.
Figura 1. Estructura de materiales mesoporosos.....	6
Figura 2. Estructuras de materiales mesoporosos.....	7
Figura 3. Formación de materiales mesoporosos	7
Figura 4. Esquema de la evolución de la energía potencial de una molécula	18
Figura 5. Reacciones de catálisis.....	19
Figura 6. Clasificación de un catalizador por tamaño de área superficial.	21
Figura 7. Clasificación de un catalizador en su etapa de promotor.	21
Figura 8. Diagrama de síntesis de MCM-41 con HCl.....	31
Figura 9. Diagrama de Coprecipitación MCM-41 y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	33
Figura 10. Diagrama de Impregnación MCM-41 y $\text{Ni}(\text{OH})_2$	34
Figura 11. Difractograma de las muestras.	40
Figura 12. Difractograma de NiO.	42
Figura 13. Desplazamiento Raman de los materiales.....	43
Figura 14. Evolución del espectro con temperatura programada	44
Figura 15. Isotermas de adsorción-desorción de N_2	45

Tabla	Pág.
Tabla 1. Métodos de síntesis para NiO	5
Tabla 2. Contenido energético de diversos combustibles.....	9
Tabla 3. Distribución de producción H_2 por energía primaria.....	10
Tabla 4. Nomenclatura de los materiales sintetizados.....	38
Tabla 5. Resultados de la síntesis MCM-41.....	39
Tabla 6. Concentración de los materiales, obtenidos por WDXRF.	39
Tabla 7. Tamaños de partículas obtenidos de DRX.....	41

Nomenclatura

Abreviatura	Significado
CTAB	<i>Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide</i>
DRX	<i>Difracción de Rayos X</i>
HMT	<i>Hexametilentetramina</i>
HSM	<i>Hexagonal mesoporous silica</i>
MCM	<i>Mobil Composition of Matter</i>
MSU	<i>Michigan State University material</i>
PEG	<i>Polyethylene Glycol</i>
PVP	<i>Polyvinilpyrolidone</i>
SAXS	<i>Small Angle X-Ray Scattering</i>
SBA	<i>Santa Barbara Amorphous</i>
TEOS	<i>Tetraetilortosilicato</i>
TPR	<i>Temperature-programmed reduction</i>
WDXRF	<i>Wave-length Dispersive X-ray Fluorescence</i>

Capítulo 1

Generalidades

Este capítulo tiene como objetivo presentar antecedentes relacionados con el trabajo expuesto en esta tesis. Se muestra la problemática, justificación y objetivos para llevar a cabo el presente trabajo.

1.1 Introducción

Importancia de las Energías Renovables

Las energías renovables son fuentes de energías limpias, inagotables y crecientemente competitivas. Se diferencian de los combustibles fósiles principalmente en su diversidad, abundancia y potencial de aprovechamiento en cualquier parte del planeta, pero sobre todo no producen gases de efecto invernadero.

Durante casi toda la historia de la humanidad, el hombre ha utilizado las energías renovables como sustento. Por ejemplo, anteriormente se utilizaba el sol como fuente para muchas actividades como el secado, cocción de alimentos e iluminación. Con el paso de los siglos se hicieron descubrimientos derivados de los combustibles fósiles. Fue hasta después de la revolución industrial cuando se inició la utilización generalizada de los combustibles fósiles. Este último periodo, de unos 200 años, se ha caracterizado por un consumo creciente e intensivo de energía que prácticamente ha acabado con los combustibles fósiles [1].

El sistema energético actual está fundamentalmente basado en los combustibles fósiles. Actualmente, los recursos han obligado a buscar una mayor eficiencia en la producción y el uso de la energía, así como a desarrollar el potencial del uso de fuentes de energía no fósiles. El uso de las energías renovables aparece

como un elemento que contribuye a aumentar la seguridad energética. Una modificación de la matriz energética ofrece alternativas ante la expectativa del encarecimiento y la volatilidad de las fuentes convencionales de energías. Así también es una opción que podría contribuir a mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero y las graves consecuencias del cambio climático provenientes del uso de energéticos fósiles.

Las energías renovables crecieron a una tasa promedio anual de 2.9 % de 1990 a 2010, y contribuyeron con 19.4 % de la generación de energía eléctrica mundial [2]. Las energías renovables son precursoras del desarrollo y comercialización de nuevas tecnologías, de la conservación de recursos energéticos no renovables, y de la reducción de gases de efecto invernadero [3].

1.2 Antecedentes

1.2.1 Propiedades catalíticas de níquel

En los últimos diez años se han encontrado sistemas que contienen níquel para ser catalizadores activos y selectivos. La disponibilidad limitada y altos costos de los metales nobles hace necesario desarrollar catalizadores menos costosos a base de metales no preciosos. Los catalizadores de Ni han demostrado ser muy atractivos debido a la facilidad de rotura de enlaces C-C y el costo relativamente bajo en comparación con los metales nobles [4].

El principal problema para la mayoría de los catalizadores de Ni es la alta velocidad de desactivación, la cual está relacionada con la formación de depósitos carbonosos y la sinterización de partículas metálicas. La desactivación puede ocurrir cubriendo la fase activa debido a la encapsulación de carbono y también por la formación de carbono filamentoso. De igual forma, los catalizadores de Ni tienen una alta ventaja por su diversidad de patrones de reactividad. Esto da lugar a distintas reacciones a partir de los mismos materiales de partida, también contienen alta actividad en reacciones catalizadas por Ni y tienen una extensa área de aplicación.

Debido al aumento de los costos del Pd, Pt y otros metales nobles, los catalizadores de Ni tienen una mejor rentabilidad, al ser más económicos y con mayor abundancia para utilizarlo. Esto proporciona una oportunidad notable para desarrollar nuevos catalizadores de níquel. Sin embargo, el níquel no solo es un reemplazo económico para metales nobles, sino que también permite nuevas reacciones y nuevos marcos catalíticos [5].

1.2.2 Métodos de síntesis de NiO

Existen diversos métodos para la fabricación de nanopartículas especialmente para la obtención de NiO. En general, son más utilizados los de tipo Bottom-up, como el método de sol-gel, precipitación química y método sonoquímico.

El Bottom-up (abajo-arriba) es un método que sintetiza las nanopartículas ensamblando átomos y moléculas utilizando, generalmente, procedimientos químicos. El método controla mejor el tamaño de las nanopartículas, su uniformidad y su forma, reduciendo así la cantidad de impurezas.

1.2.2.1 Precipitación química

La síntesis por precipitación química comprende todas aquellas rutas que involucren el uso de soluciones. La producción de NiO por precipitación química reportado por Bahari (2008), fue un proceso llevado a cabo en presencia de hidróxido de sodio donde tomaron en cuenta la simplicidad y el bajo costo para llevarlo a cabo. Los reactivos utilizados fueron nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), hidróxido de sodio ($NaOH$), distintos agentes tensioactivos como (PVP, MW=65,000), (PEG, PM=15,000) y (CTAB). Se preparó una solución 0.79 M de nitrato de níquel y otra solución con hidróxido de sodio, agregando 1 g de algún tipo de agente tensioactivo. Estos procesos fueron llevados a temperaturas de 300, 450 y 600 °C para su calcinación y obtener el material [6].

1.2.2.2 Sol-gel

Es una ruta de baja temperatura para la fabricación de nanoestructuras. En este proceso, las partículas sólidas son dispersadas en un líquido (sol) y se aglomeran de manera que forman una red tridimensional en el volumen del líquido (gel).

En un artículo publicado por Mohd (2016), llamado “Síntesis de nanopartículas de NiO a través del método de Sol-gel”, donde los reactivos utilizados fueron nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) disuelto en 20 ml de alcohol isopropílico ($(CH_3)_2CHOH$) y 20 ml de $(H(OCH_2CH_2)_nOH)$. Las soluciones fueron agitadas y los demás reactivos utilizados fueron hidróxido de amonio (NH_4OH) y Triton X-100. Estas fueron sometidas a 80 °C y el gel se secó a 200 °C para poder lograr la obtención del nano polvo [7].

1.2.2.3 Método de Pechini

En la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales fue publicado el artículo De León (2012). En este trabajo se reportaron los resultados de la preparación y caracterización de nanopartículas de Ni/NiO y Cu-Ag obtenidas por el método de Pechini. Prepararon los materiales precursores por separado con diferentes concentraciones molares de Ni y Cu/Ag. Las nanopartículas se obtuvieron mediante tratamientos de calcinación a temperaturas entre 350 y 600 °C (dependiendo del tipo de nanopartículas). Mediante DRX se estudiaron las posibles fases cristalinas que se formaron después del tratamiento de calcinación de los precursores [8].

1.2.2.4 Método sonoquímico

El artículo por Solís (2016) describe la síntesis de NiO. Aquí, la síntesis se llevó a cabo por el método sonoquímico, utilizando una solución 0.1 M de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ en etanol y agua en la proporción de 3:1. A esta solución se añadieron unas gotas de amoníaco concentrado hasta alcanzar un pH de 9, punto en el cual se formó una suspensión verdosa, que se expuso a radiación ultrasónica (42 kHz) durante 2 horas. Posteriormente, la suspensión se centrifugó y el precipitado se secó a 80 °C

durante 30 min. Finalmente, se sometió a tratamiento térmico de 450 °C por 30 min obteniéndose así un polvo de color verde [9].

En la Tabla 1 se presenta un resumen de los distintos métodos de síntesis de NiO.

Tabla 1. Métodos de síntesis para NiO

MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NiO

MÉTODO	Tipo de método	Temperaturas	Tamaño de partícula
PRECIPITACIÓN QUÍMICA	Ruta a baja temperatura	300, 450 y 600 °C	25-65 nm
SOL-GEL	Ruta a baja temperatura	200 °C	32 nm
MÉTODO PECHINI	Tratamiento térmico alta temperatura	350 y 600 °C	10-20 nm
SONOQUÍMICO	Tratamiento térmico alta temperatura	450 °C	20 nm

1.3 Importancia del tamaño de partícula

El tamaño de partícula de níquel es un factor importante en los catalizadores de Ni soportados en una sílice mesoporosa. Esto se deriva de una menor interacción entre porciones de níquel, lo cual impide o retrasa la formación de aglomerados y permite mejorar el rendimiento catalítico en la desactivación de carbono [10].

1.4 Soportes mesoporosos y su importancia

El primer material mesoporoso ordenado que se sintetizó fue descrito en una patente en el año de 1969. En 1992, un material similar fue obtenido por científicos de Mobil Oil Corporation, quienes estudiaron y describieron este novedoso tipo de silicato. MCM-41 fue el nombre que se le dio a este material (Mobil Composition of

Matter No. 41), el cual tiene un arreglo unidimensional de poros en forma hexagonal altamente ordenado y con una estrecha distribución de tamaño de poro.

A partir del descubrimiento del material MCM-41, se han reportado muchos tipos de materiales mesoporosos con características similares. Algunos de estos han sido como HSM, MSU, SBA-15. Los materiales mencionados han demostrado tener un buen desempeño en aplicaciones catalíticas, pero aún se siguen mejorando sus propiedades [11].

Los materiales mesoporosos nanoestructurados se consideran altamente ordenados y son empleados como soportes catalíticos, especialmente como catalizadores heterogéneos en reacciones de hidrocarburos ligeros. En este caso el MCM-41 para su uso como catalizador en la producción de hidrógeno [12].

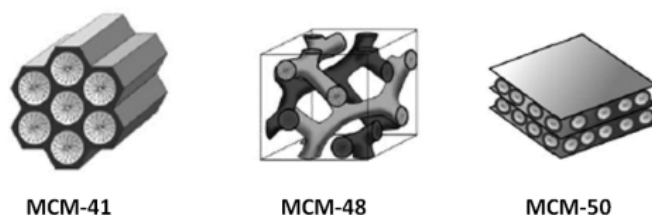


Figura 1. Estructura de materiales mesoporosos [10].

La síntesis de sólidos mesoporosos ordenados se lleva a cabo mediante interacción de diferente naturaleza en medio acuoso entre una fase inorgánica (precursor silíceo) y otra orgánica de naturaleza micelar (agente director de la estructura). Esta fase orgánica está formada por agentes tensioactivos o surfactantes que se caracterizan por ser moléculas con carácter anfifílico, es decir, presentan un extremo polar hidrófilo y otro extremo apolar hidrófobo. En algunas ocasiones se puede dar la situación de tener más de un grupo polar en la denominada cabeza de la molécula de surfactante, o incluso de distinta naturaleza química.

Los agentes tensioactivos o surfactantes son los encargados de moldear la estructura porosa interna del material, ya que forman agregados micelares en la disolución. El precursor silíceo, una vez hidrolizado, condensa y polimeriza alrededor de dichos agregados. Al finalizar la condensación y una vez estabilizado

el material, se elimina el surfactante mediante tratamiento térmico o extracción. De esta manera se puede obtener un sólido meso estructurado, donde el tipo de ordenamiento poroso interno depende de las estructuras micelares formadas por el surfactante.

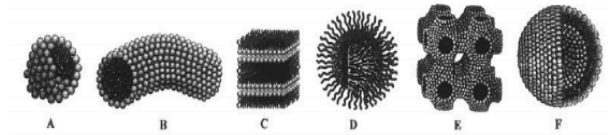


Figura 2. A) Estructuras micelares, B) Esfera, C) Cilindro, D) Micelas reversas, E) Fases bi-continuas, F) Liposomas [10].

La síntesis de los materiales mesoporosos se ha llevado por vías alternas, las cuales se esquematizan en la siguiente figura.

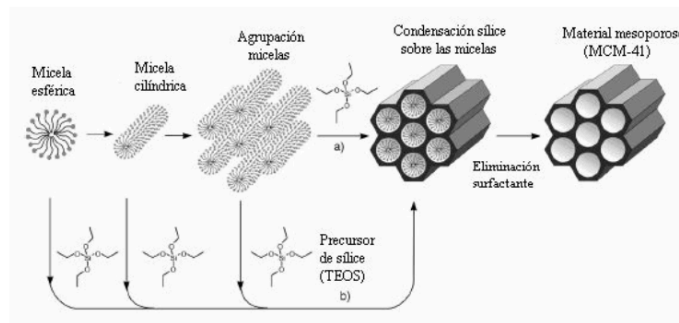


Figura 3. Formación de materiales mesoporosos mediante agentes que modifican su estructura [10].

Para que la síntesis de estos materiales tenga éxito, es fundamental que exista una fuerte interacción entre las moléculas de surfactante y las del precursor de sílice. Estas interacciones pueden ser de tipo electrostático, bipolar o puentes de hidrógeno. El tipo de interacción dependerá del tipo de surfactante empleado, tipo de precursor, pH de la disolución, etc [13].

1.4.1 SBA-15

La sílice SBA-15 (Santa Bárbara amorfa) es un material interesante que tiene nano poros altamente ordenados y exhibe propiedades de textura interesantes, como grandes áreas de superficie específicas (por encima de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$), poros de tamaño uniforme (en el rango de 4 a 30 nm), paredes gruesas de estructura, pequeño tamaño de cristalito de partículas primarias y porosidad de textura complementaria. La ventaja del uso de material SBA-15 como soporte incluye también su alta relación superficie/volumen, composiciones de estructura variable y alta estabilidad térmica [14].

El gran tamaño de poro de este material mesoporoso puede mitigar la barrera de difusión para los reactivos y los productos. Sin embargo, el SBA-15 tiene un marco electrónicamente neutro y carece de acidez. Este problema podría ser eludido a la modificación que se hizo con el fin de hacerlo un mesoporoso más versátil, ya sea como un material estructural o de soporte de catalizadores utilizados en reacciones de procesos de refinación de petróleo.

1.4.2 SM-CACH

Es un material mesoporoso nuevo resultado de la síntesis de dióxido de silicio con trimetilbenceno. El trimetilbenceno es usado para aumentar el tamaño de los poros del material.

El material SM-CACH fue obtenido en la Universidad de Ciencias y Artes. Mediante técnicas de caracterización hicieron una comparación con el SBA-15 por medio de difracción de rayos X, donde mostraba que no tenía definidos los mismo picos de SBA-15, demostrando que es un nuevo material mesoporoso [15].

1.5 Hidrógeno: Generalidades

Aun cuando las propiedades y usos del hidrógeno se han estudiado por años, fue a partir de los años 90's, cuando se retoma su importancia como un vector energético a nivel mundial. Sus aplicaciones giran en torno a generación de energía eléctrica a partir de las celdas de combustible, o como carburante en motores de

combustión interna y turbinas, siendo la unión europea una de las regiones que más apuesta al uso de estas tecnologías.

El hidrógeno también presenta gran inflamabilidad y suele ser explosivo en concentraciones del 18.3% al 59%, en la presencia de algún oxidante en concentraciones del 10% al 41%. Su contenido energético por unidad de volumen de masa es mucho mayor comparado con cualquier otro combustible [16].

Tabla 2. Contenido energético de diversos combustibles

CONTENIDO ENERGÉTICO		
TIPO DE COMBUSTIBLE	Valor Calorífico máximo (kJ/g)	Valor calorífico mínimo (kJ/g)
HIDRÓGENO	141.86	119.93
METANO	55.53	50.02
GASOLINA	47.50	44.50
DIÉSEL	44.80	42.50

Las razones para producir el hidrógeno son de tipo ambiental y de previsión sobre el posible agotamiento del petróleo, que hoy constituye la base energética actual de los países avanzados, especialmente del transporte.

La principal ventaja es que su combustión produce solo agua, lo que significa que no emite gases de efecto invernadero, como ocurre con los combustibles fósiles e incluso con la biomasa. Esto le hace particularmente apropiado para sustituir a los derivados del petróleo [17].

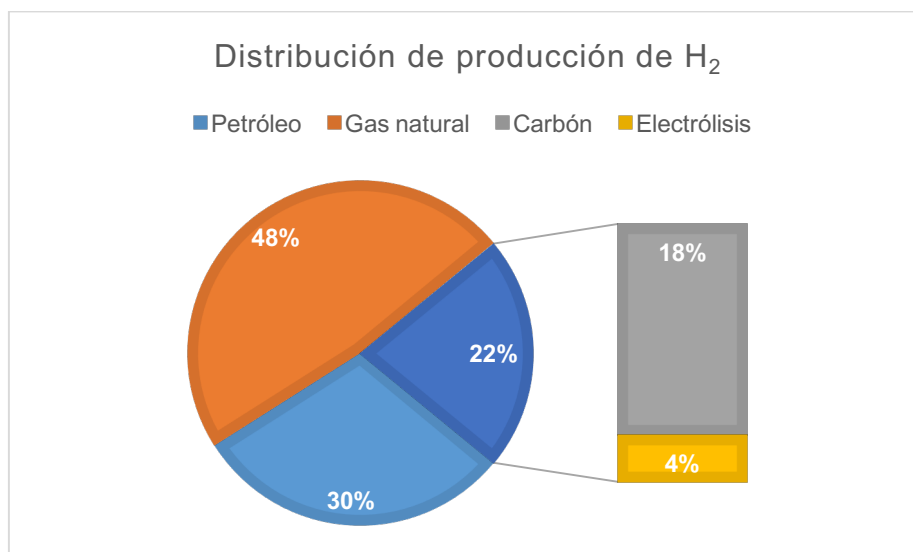
1.6 Producción de H₂

El hidrógeno no se encuentra de manera aislada dentro de la superficie terrestre, sino que es necesario utilizar diversos procesos fisicoquímicos para su obtención a partir de numerosas materias primas. Hoy en día, dichos procesos están ampliamente estudiados, por lo que la investigación se puede limitar a la

modificación de ciertas condiciones o variables que proporcionen mejores rendimientos tanto en la cantidad de gas producido, como en el costo de producción del mismo.

Respecto a los métodos de producción (alrededor de 90 procesos), no todos producen hidrógeno de manera limpia y muchos de ellos pueden generar severos impactos ambientales, contraponiéndose así con la idea de utilizarlo como un combustible limpio. Puede producirse a partir de diferentes y abundantes precursores, tales como gas natural, carbón, agua y energías renovables. El uso del hidrógeno en las celdas de combustible, particularmente en el sector del transporte, permitirá en el futuro diversificar el suministro energético, aprovechar los recursos domésticos y reducir la dependencia de la importación de petróleo.

Tabla 3. Distribución de producción de H_2 por energía primaria.



A nivel mundial, hoy en día la mayor parte del hidrógeno es producido a partir de gas natural. El proceso es considerado como un método no limpio de producción de hidrógeno, comparado contra un 4% para la producción de hidrógeno mediante electrólisis y el uso de energías renovables [18].

Los procesos de obtención de hidrógeno se clasifican en 4 categorías, las cuales se mencionan en las subsecciones siguientes.

1.6.1 Procesos biológicos

Uno de los procesos más conocidos es la producción de hidrógeno a partir de biomasa mediante fermentación, ya sea alcohólica o de tipo anaerobia.

De igual manera, algunos organismos como las algas verdes, cianobacterias, bacterias fotosintéticas y bacterias de fermentación oscura pueden actuar como catalizadores biológicos para producir hidrógeno a partir de agua y ciertas enzimas como la hidrogenasa y la nitrogenasa.

1.6.2 Procesos químicos

Dentro de los procesos electroquímicos se puede hablar de la producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables, como el biogás. El biogás es un producto compuesto en su gran mayoría de metano CH_4 y dióxido de carbono CO_2 . Esta mezcla de gases es el resultado del proceso de la digestión anaerobia en la biomasa residual de diversas fuentes (residuos animales, plantas de tratamiento de aguas residuales o industriales). Durante la producción de biogás se obtiene H_2 un componente no deseable para los equipos involucrados en el proceso. Por ello se ha implementado el reformado en tecnologías renovables para obtener el H_2 .

El reformado seco de metano puede hacerse a partir de biogás debido a su alto contenido de (CH_4). Este método permite obtener gas de síntesis en una proporción 1:1, el cual puede ser utilizado en las industrias para obtención de combustibles. Conseguir una alta pureza de H_2 es relativamente caro, ya que el CO tiene que ser eliminado, así que el uso directo de gas de síntesis es una alternativa atractiva para la industria. Por ello se han realizado estudios sobre los procesos de reformado, principalmente en los catalizadores para reducir los costos y la energía involucrada [19].

1.6.3 Procesos electroquímicos

La electroquímica es una rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química. En otras palabras, las reacciones químicas que se dan en la interfaz de un conductor eléctrico (llamado electrodo, que puede

ser un metal o un semiconductor) y un conductor iónico (el electrolito). En un sentido más amplio, la electroquímica es el estudio de las reacciones químicas que producen efectos eléctricos y de los fenómenos químicos causados por la acción de las corrientes o voltajes.

Es por ello que el campo de la electroquímica ha sido dividido en dos grandes secciones. La primera de ellas es la Electrólisis, la cual se refiere a las reacciones químicas que se producen por acción de una corriente eléctrica. La otra sección se refiere a aquellas reacciones químicas que generan una corriente eléctrica, este proceso se lleva a cabo en una celda o pila galvánica [20].

- Electrólisis del agua

La electrólisis es un proceso electroquímico de descomposición de una sustancia mediante corriente continua. Es resultado de reacciones electroquímicas en las que una sustancia se oxida, pierde electrones, y otra se reduce, gana electrones [21].

La electrólisis se caracteriza porque la transferencia de electrones debe forzarse externamente, a diferencia de las pilas voltaicas o galvánicas donde las reacciones son espontáneas y producen tensión eléctrica. La electrólisis se lleva a cabo en celdas electrolíticas llamadas electrolizadores. Una celda electrolítica está formada por dos electrodos (ánodo y cátodo), un electrolito y una fuente de tensión.

1.6.4 Procesos térmicos

Por otro lado, la obtención de hidrógeno mediante tecnologías térmicas es una de las formas en las que más energía se emplea para la producción de hidrógeno, por lo que generalmente son empleadas a la par con energías renovables, como la energía solar. El funcionamiento básico de estos procesos consiste en sobrecalentar un material hasta un punto en el que éste se “descomponga” o altere su composición de tal manera que facilite la separación de sus elementos, en éste caso, el hidrógeno.

1.6.4.1 *Termólisis*

Es la extracción del hidrógeno de la molécula que lo alberga (hidrocarburo o agua) mediante la aplicación de calor. Bajo esta definición el reformado, la gasificación y la pirólisis se pueden entender como procesos de termólisis. La consideración de estos procesos como métodos químicos o termolíticos depende de la fuente de calor empleada.

1.6.4.2 *Gasificación*

El proceso de gasificación consiste en una combustión en ausencia de oxígeno en la que se obtiene monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno y metano. Las proporciones pueden variar según la composición de la materia prima y las condiciones del proceso. Para obtener hidrógeno es necesario realizar una reacción de desplazamiento de agua de dicho gas para tener como resultado final hidrógeno, si no, lo que se obtendría es gas de síntesis (formado por hidrogeno y monóxido de carbono) que de igual forma puede ser empleado para producir hidrogeno y para obtener combustibles líquidos como metanol y gasolina [22].

1.7 Aplicación de catalizadores de Ni/SiO₂

Los catalizadores son sustancias que se añaden a una reacción para aumentar su velocidad de reacción sin ser consumida en el proceso. Los catalizadores han tomado suma importancia en procesos industriales como: síntesis de amonio, producción de metanol, oxidación parcial, reformado de metano con vapor y reformación seca.

El níquel es el metal por excelencia usado como catalizador en esos procesos, ya sea como catalizador másico o soportado sobre sílice, alúmina o zirconia. Así también se suele utilizar cobalto y hierro como fase activa por su similitud en propiedades químicas con el níquel [23].

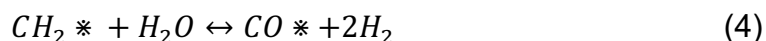
El método convencional para preparar catalizadores soportados sobre sílice es el método de impregnación, quedando el pH del ambiente de síntesis establecido por la solución precursora. De esta manera el nitrato de níquel en ambiente ácido se deposita sobre sílice y no presente interacción con el metal-soporte.

Por otro lado, hace algunos años propusieron un método de síntesis de catalizadores de níquel soportados sobre sílice conocido como método del amonio, en el cual el catalizador se sintetiza en medio fuertemente básico. Con este método fueron preparados en el pasado catalizadores de cobalto y hierro soportado sobre sílice [24,25].

A continuación, se hace un listado de métodos de reformado donde pueden utilizarse catalizadores de Ni soportados en SiO₂.

1.7.1 Proceso de reformado de metano en seco

El reformado de metano ocurre conjuntamente con una serie de reacciones competitivas, por lo cual estudiar el mecanismo de reacción es algo complicado. Uno de los primeros mecanismos propuestos para describir el reformado seco de metano fue postulado por Bodrov y col. en 1967 [26].



En esta secuencia de reacciones propuesta alguna de las cuales no son reacciones elementales, * denota un sitio activo sobre la superficie del catalizador, → denota una reacción irreversible y ↔ indica una reacción en equilibrio. En primer lugar, las moléculas de metano se disocian y se adsorbe sobre un sitio activo del catalizador y se produce la especie CH₂ *. Este es el paso determinante de la reacción. Subsecuentemente el CO₂ es convertido en agua por la reacción. Finalmente, el H₂O reacciona con la especie CH₂ para producir H₂ y CO.

En particular, la primera ecuación se ha señalado como limitante de la velocidad de reacción en catalizadores dopados con metales como Ru, Rh y Pt. Se ha señalado que la actividad y desactivación de los catalizadores con metales de transición decrece en el orden Ru>Pd>Rh>Pt. Esto ha sido relacionado con la disociación de CO₂, donde es posible que el oxígeno que se adsorbe sobre los sitios activos favorezca la disociación del metano hacia la formación de CO, disminuyendo la formación de carbono. Sin embargo, cálculos posteriores indican que la activación de metano con los átomos de oxígeno adsorbidos posee una barrera energética más grande que la disociación directa de CH₄ sobre los átomos de carbono, por lo que la segunda vía es más factible. Por tanto, el efecto de estos metales podría más bien estar asociado a la activación del metano. Un paso clave es la adsorción y disociación del metano sobre los sitios activos, generándose H₂. Estudios con CD₄ sobre catalizadores del tipo Ni/SiO₂ y Rh/SiO₂ demostraron que este paso es el más lento y por tanto el determinante de la velocidad. Adicionalmente, estudios isotópicos con CD₄ y CH₄ demostraron la irreversibilidad de este paso. El CD₄ es metano deuterado elegido por sus buenas propiedades de dispersión de neutrones y anisotropía molecular pequeña. La interacción del CH₄ con la superficie de Ni en el plano (111) fue estudiada por Ceyer et al. (1991), los cuales postularon que la disociación de una molécula de metano transita por un paso de deformación de su geometría tetraédrica a una pirámide trigonal previamente a la activación de los átomos de H₂. Por lo tanto, a este paso se le atribuye la mayor contribución de energía para la activación del CH₄ [27].

1.7.2 Procesos de Oxidación parcial de metano.

La oxidación parcial de metano consiste en la combustión incompleta del metano con oxígeno para dar lugar a gas de síntesis con una relación H₂/CO de 2:1, adecuada para la síntesis de Fisher-Tropsch [28].

Oxidación parcial de metano se puede representar mediante la siguiente ecuación:

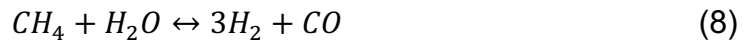


$$\Delta H^{\circ}_{298} = - 36 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (7)$$

La oxidación parcial presenta la ventaja de ser una reacción exotérmica para la que no se requiere el uso de catalizadores. No obstante, si se opera sin catalizador, son necesarias altas presiones y temperaturas, por lo que se suelen utilizar catalizadores de Ni, los cuales pueden desactivarse a causa de depósitos de carbón. Además, aunque la reacción de oxidación parcial está termodinámicamente favorecida, las selectividades se ven afectadas por la formación de H₂O y CO₂, resultantes de la oxidación total del metano [29].

1.7.3 Proceso de reformado de metano con vapor.

El proceso de reformado de metano con vapor de agua se puede expresar según la siguiente ecuación:



$$\Delta H^{\circ}_{298} = 206 \text{ kJmol}^{-1} \quad (9)$$

En la actualidad, el proceso más extendido para la producción de gas de síntesis es el reformado de gas natural con vapor de agua sobre un catalizador metálico.

Los catalizadores más empleados en este proceso a nivel industrial están basados en níquel (habitualmente, Ni/Al₂O₃), aunque presentan el inconveniente de la deposición de carbón. En general, los metales nobles muestran mejor actividad catalítica y resistencia a la desactivación, pero industrialmente se usan los catalizadores basados en Ni debido a su menor costo y mayor disponibilidad [30].

1.8 Producción de gas de síntesis

El gas de síntesis es un combustible gaseoso compuesto por una mezcla de gases en la que predominan CO y H₂ en proporciones variables y que son adecuadas para síntesis especiales de productos químicos. Se obtiene a partir de sustancias ricas en carbono sometidas a un proceso químico a alta temperatura.

Algunos métodos de obtención de gas de síntesis son la pirólisis, destilación o pirogenación de la hulla en ausencia de aire a alta temperatura (1200-1300 °C), o bien, pirólisis del lignito a baja temperatura. El producto obtenido contiene un 45 % en volumen de hidrógeno, 8 % de monóxido de carbono y otros gases en menor proporción.

El método más usado para la obtención de gas de síntesis es la gasificación del carbón que consiste en un proceso termoquímico donde el carbón es transformado en un gas combustible mediante una serie de reacciones que ocurren en presencia de un agente gasificante (oxígeno o vapor de agua).

También se puede emplear la biomasa como portador de gas de síntesis con fines energéticos, en cual se pueden notar múltiples ventajas de su uso. Una de estas es la disminución de las emisiones de CO₂, aunque para el aprovechamiento energético de esta fuente renovable se tenga que proceder a una combustión, produciéndose H₂O y CO₂. Si se utilizan residuos de otras actividades como biomasa, esto se traduce en una valorización y disminución de residuos y disminuye la dependencia externa del abastecimiento de combustibles [31].

La Reformación seca produce gas de síntesis en relación 1:1



1.9 Fisisorción y quimisorción

1.9.1 Fisisorción (adsorción física)

Se debe principalmente a las fuerzas de Van der Waals. Las moléculas no comparten ni transfieren electrones. Es decir, tanto las moléculas de adsorbato como las de adsorbente mantienen su individualidad. Por esta razón la adsorción física es totalmente reversible, pudiendo producirse la desorción a la misma temperatura. Este tipo de adsorción no es específica, y por lo tanto las moléculas de adsorbato pueden llegar a cubrir toda la superficie del adsorbente.

1.9.2 Quimisorción (adsorción química)

Contrario a lo ocurrido en la fisisorción, se producen verdaderos enlaces químicos y es un fenómeno específico. Tiene lugar sólo en determinadas zonas del sólido (los centros activos), siendo normalmente un proceso irreversible. Dado que se producen enlaces químicos, los calores de adsorción son del mismo orden de magnitud que los de las reacciones químicas. Además, es un proceso activado, lo que provoca que se favorezca al aumentar la temperatura, al contrario que la fisisorción, que se produce preferentemente a temperaturas bajas [32].

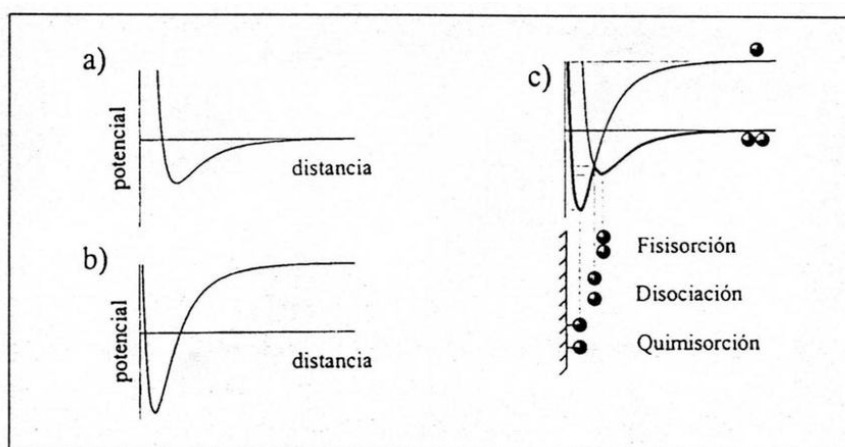


Figura 4. Esquema de la evolución de la energía potencial de una molécula de gas, donde distancia se refiera a la separación entre molécula y superficie. a) Fisisorción. b) fisisorción de una molécula disociada, c) fisisorción seguida de quimisorción [30].

1.10 Procesos catalíticos

La transformación de los reactivos en los productos de reacción es el resultado de un conjunto de etapas, como la interacción de las moléculas con los centros donde reside la actividad catalítica, el transporte de fluidos hasta llegar a ellos o las reacciones que modifican la composición, superficie o estructura del catalizador. Cada etapa se produce a una determinada velocidad en el cual interviene el catalizador. Dicho catalizador acelera o disminuye la velocidad de reacción.

1.10.1 Catálisis

La palabra catálisis se utiliza para describir fenómenos de muy diversa naturaleza, pero con una característica común. En todos ellos se encuentra un agente, el catalizador, cuya influencia sobre el cambio que se produce es muy superior a la que se espera de cualquier otro agente que no reúna esta cualidad. El término se acuñó para describir el aumento de velocidad que experimentaban las reacciones químicas en presencia de ciertas sustancias que aparentemente no sufrían ningún cambio [33].

La velocidad de las reacciones químicas puede modificarse por diferentes causas como la concentración de los reactivos, temperatura, presión, tipo de disolvente y fuerza iónica del medio.

Es necesario añadir el fenómeno de la catálisis, término propuesto por Berzelius en 1836 para determinar el aumento de la velocidad de reacción por adición de una sustancia que se recupera sin alterar al final de la reacción. Esta sustancia se denomina catalizador.

Los catalizadores que se utilizan en la mayoría de los procesos deben ser sólidos porosos de alta área específica, térmicamente estables y que cumplan los requerimientos de alta reactividad y selectividad.

La catálisis heterogénea tiene gran importancia en la industria, ya que hasta el 90% de los productos químicos sintetizados actualmente se producen a través de procesos catalíticos. Por ejemplo, la producción de amoníaco y de biodiesel. Dentro de la catálisis juega un papel importante la quimisorción ya que permite que un catalizador sólido puede interactuar con un flujo gaseoso.

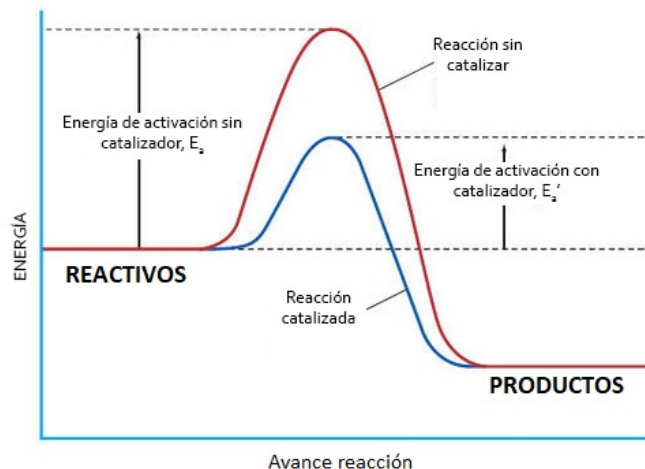


Figura 5. Trayectorias energéticas de reacciones catalizadas y no catalizadas. [31].

1.10.2 Catálisis no enzimática

1.10.2.1 Catálisis homogénea

El catalizador y el sistema reactivo forman un sistema homogéneo con una sola fase. Son reacciones en fase gas o en disolución. Por ejemplo, catálisis ácido-base.

1.10.2.2 Catálisis heterogénea

La reacción se produce en una región interfacial. Así, para una reacción donde los reactivos están en fase gas o disolución el catalizador se suele presentar en forma de sólido. Las sustancias más utilizadas como catalizadores heterogéneos son metales de transición. Entre estos se hallan Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, W, Ag, Cu, ya que disponen de orbitales d parcialmente ocupados que pueden participar en la formación de enlaces y óxidos metálicos semiconductores: NiO, ZnO, V₂O₅, Fe₂O₃, MgO.

1.10.2.3 Estructuración de un catalizador

Un catalizador sólido tiene una composición compleja (en ocasiones llegan a tener 10 o más elementos en su fórmula). Sin embargo, pueden ser descritos en tres elementos elementales: fase activa, soporte y promotor.

La fase activa, como su nombre lo indica, es la parte responsable de actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, y se caracteriza por que solo ella puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, o puede ser muy sensible a la temperatura, por lo cual requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle propiedades mecánicas adecuadas.

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y permite optimizar las propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada.

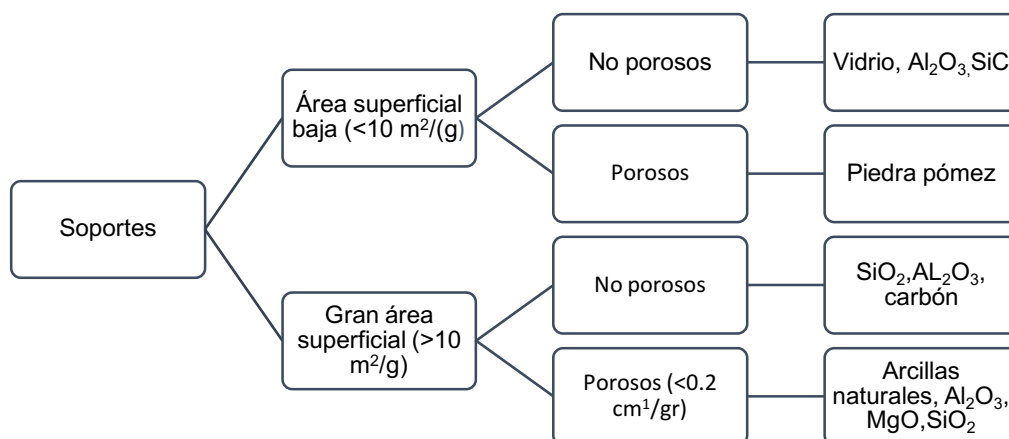


Figura 6. Clasificación de un catalizador por tamaño de área superficial.

La forma física de este soporte se puede definir por las condiciones de reacción (diseño de reactor) y puede ser en forma de esferas, palitos, anillos, mallas, hojuelas e inclusive en forma de panel.

El promotor es aquella sustancia que incorpora a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad.

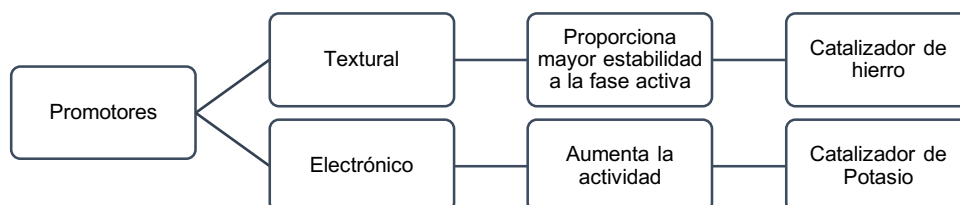


Figura 7. Clasificación de un catalizador en su etapa de promotor.

1.10.3 Catálisis enzimática

Reacciones bioquímicas cuya velocidad se incrementa por la acción de las enzimas, que son proteínas formando una dispersión coloidal. Aunque formalmente es homogénea, presenta características propias de la catálisis heterogénea, como la existencia de centros activos.

1.11 Métodos de reformación de hidrocarburos

El reformado catalítico es el proceso de transformación de hidrocarburos C_7-C_{10} con bajo índice de octanos en aromáticos e iso-parafinas que tienen alto índice de octanos. El proceso es endotérmico, por lo que requiere grandes cantidades de energía. Es considerado una de las mayores líneas de producción de gasolinas, puede llegar a producir hasta un 37% del total de producción de gasolinas en las refinerías [34].

- El reformado de gas natural con vapor

El hidrógeno también puede ser extraído de los hidrocarburos a partir del reformado de vapor o reformado catalítico de un hidrocarburo ligero, como el gas

natural. El hidrógeno producido a partir de este proceso necesita una purificación antes ser utilizado posteriormente en otro proceso.

El reformado de vapor es un proceso termodinámico que consiste en hacer reaccionar metano o gas natural y vapor a una alta temperatura [35].

- Reformado de hidrocarburo y metano

El reformado de metano (CH_4) con vapor es un proceso utilizado para producir H_2 . Por tratarse de la tecnología más económica, este proceso es el que se utiliza en la actualidad en la producción industrial del hidrógeno. La reacción es:



El gas natural reacciona con vapor de agua sobre un catalizador de níquel colocado en el reformador primario. Puesto que el gas natural contiene impurezas de azufre, se requiere una etapa previa de eliminación de este contaminante para evitar el deterioro de la actividad catalítica. La corriente limpia de metano se hace reaccionar después en un reactor al que se incorpora un catalizador de níquel. El gas resultante tiene alto contenido de hidrógeno, dióxido de carbono y cantidades bajas de metano.

- Oxidación parcial de hidrocarburos

Mediante la oxidación parcial se puede obtener hidrógeno de una gran variedad de materias primas o de subproductos de otras reacciones. Entre estos se encuentra los hidrocarburos, residuos industriales, la biomasa, el metano, etc.

El proceso de oxidación parcial con oxígeno se lleva a cabo a temperaturas de 1150-1350 °C, donde se produce un gas bruto compuesto de H_2 , CO , CO_2 y CH_4 . Las impurezas contenidas en el gas bruto dependen de la composición de la materia prima y de las condiciones del proceso (presión y temperatura). Para concluir el proceso se realizan etapas de depuración y de acondicionamiento, del cual se obtiene hidrógeno puro [36].

1.11.1 Proceso de reformado de metano con vapor

En la actualidad, el proceso más extendido para la producción de gas de síntesis es el reformado de gas natural con vapor de agua sobre un catalizador metálico. Los catalizadores más empleados en este proceso a nivel industrial son los basados en níquel. En general, los metales nobles muestran mejor actividad catalítica y resistencia a la desactivación, pero industrialmente se usan los catalizadores basados en Ni debido a su menor costo y mayor disponibilidad [37].

Debido a la naturaleza endotérmica de la reacción de reformación, se necesitan altas temperaturas para obtener una alta conversión de metano, lo que implica que debe suministrarse calor al sistema. Generalmente, el calor suministrado procede de la combustión de una parte de la propia alimentación de gas natural, por lo que llega a producir CO₂ sin que este ingrese al efluente de la reacción [38].

1.11.2 Proceso de oxidación parcial de metano.

Consiste en la combustión incompleta del metano con oxígeno para dar lugar a gas de síntesis con una relación H₂/CO. La oxidación parcial presenta la ventaja de ser una reacción exotérmica para la que no se requiere el uso de catalizadores. No obstante, si se opera sin catalizador, son necesarias altas presiones y temperaturas, por lo que se suelen utilizar catalizadores de Ni, los cuales pueden desactivarse a causa de depósitos de carbón. El proceso de oxidación parcial precisa de un sistema más simple, con unidades de operación más pequeñas. Sin embargo, el rendimiento energético es menor, principalmente debido a las dificultades para recuperar y aprovechar el calor generado.

La combinación del reformado con vapor y de la oxidación parcial da lugar al proceso denominado reformado auto térmico. El proceso global es exotérmico y el consumo energético se reduce, ya que la oxidación de parte del metano aporta el calor necesario para la reacción de reformado. La temperatura a la salida del reactor se encuentra entre 950 y 1100 °C, y la presión puede llegar a ser de 100 atm [39].

1.11.3 Proceso de reformado de metano con CO₂.

Este proceso es de interés tecnológico debido a que produce gas de síntesis con una relación ($H_2/CO=1$) conveniente para la síntesis de Fischer-Tropsch, la producción de metanol y la producción de CO puro para la obtención de ácido acético, dimetileter y oxoalcoholes. Este proceso resulta ser la ruta más conveniente, en cuanto a costo.

El reformado seco de metano es una ruta importante en el uso de la biomasa como fuente de energía renovable por conversión del biogás (60 % CH₄, 40 % CO₂) a gas de síntesis. De este modo el biogás puede convertirse en un producto con alto valor agregado y contribuir a la reducción de las emisiones de CO₂ a la atmósfera [40].

Debido a la naturaleza endotérmica y reversible de este proceso, el reformado de metano con CO₂ puede usarse como almacenamiento energético y como sistema de transmisión de energía química. La reacción se lleva a cabo usando energía solar o energía nuclear para dar lugar a H₂ y CO. La energía almacenada en forma de gas de síntesis podría transportarse por tuberías y liberarse por medio de la reacción inversa en cualquier otra localización y tiempo.

Por otro lado, el reformado seco también es una alternativa interesante en zonas donde la disponibilidad de agua es limitada.

1.12 Técnicas de síntesis avanzadas

De manera general, existen dos enfoques para la obtención de nanoestructuras, los llamados “top-down” (métodos físicos) y “bottom-up” (métodos químicos). Los métodos “top-down”, tales como división mecánica, depósito y crecimiento de películas, evaporación metálica, involucran la subdivisión de los metales en grupos. Mientras que los métodos por los que se obtienen dispersiones coloidales son un buen ejemplo del enfoque “bottom-up” en la síntesis de nanopartículas. Hay ventajas y desventajas de ambos enfoques. Entre otros, el mayor problema con el enfoque “top-down” es la imperfección de la estructura en la superficie. Es bien conocido que las técnicas convencionales “top-down” como litografía pueden causar

daños cristalográficos a los patrones procesados, y adicionalmente los defectos pueden ser introducidos incluso en cada etapa de grabado. Por ejemplo, los nanoalambres hechos por litografía no son uniformes y pueden contener muchas impurezas y defectos estructurales en la superficie. Las imperfecciones podrían tener un impacto significativo en las propiedades físicas y en la química de la superficie de nanoestructuras y nanomateriales. Aunado a lo anterior, la distribución de tamaño de partícula es muy amplia y las partículas obtenidas son en general mayores a 10 nm y no son reproducibles.

Por otra parte, el enfoque “bottom-up” es con frecuencia mencionado con mayor énfasis en la literatura de la nanotecnología y se refiere a la síntesis de un material construida átomo por átomo, molécula por molécula o clústeres por clústeres. En química orgánica y/o ciencia de los polímeros, se sabe que los polímeros son sintetizados mediante la conexión de monómeros individuales. En el crecimiento de cristales, las especies químicas, como átomos, iones y moléculas, después de que inciden en la superficie de crecimiento, se reúnen en núcleos para formar una estructura cristalina. Aunque el enfoque “bottom-up” no es nada nuevo, juega un papel importante en la fabricación y procesamiento de nanoestructuras y nanomateriales. Hay varias razones para esto. Cuando las estructuras se dividen en una escala nanométrica, hay pocas opciones para un enfoque “top- down”. El enfoque “bottom-up” promete una mejor oportunidad de obtener nanoestructuras con menos defectos y una composición química más homogénea. Esto es debido a que el enfoque “bottom-up” es impulsado principalmente por la reducción de la energía libre de Gibbs, de modo que nanoestructuras y nanomateriales producidos están más cerca de un estado de equilibrio termodinámico. Dentro de este enfoque de “bottom-up” se encuentra la reducción de sales de metales de transición que es de los más usados para el control de tamaño de las partículas [41].

1.13 Materiales mesoporosos

Actualmente, hay dos clases de materiales que se utilizan ampliamente como medios de adsorción y en la síntesis de catalizadores heterogéneos. La primera

clase de materiales corresponde a microporosos (diámetros de poro 0.5-2 nm) y la otra a inorgánicos mesoporosos (2- 50 nm). La utilidad de estos materiales se manifiesta en sus microestructuras que permiten a las moléculas el acceso a grandes superficies internas y cavidades que aumentan la actividad catalítica y la capacidad de adsorción [42].

1.13.1 MCM-41

Las sílices mesoestructuradas han sido ampliamente estudiadas y usadas en distintas reacciones catalíticas y como agentes adsorbentes, debido a sus propiedades únicas como distribución de tamaño de poro estrecha en el rango de la mesoporosidad (2 – 50 nm), su elevada área superficial ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$) y su gran volumen de poro ($>0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$). Una de las características más importantes del MCM-41 es el tamaño de sus poros, los cuales pueden modificarse al variar el surfactante que se utilice en su síntesis. En general, los MCM-41 pueden usarse para la adsorción de moléculas orgánicas grandes, en separaciones cromatográficas, como anfitrión para confinar moléculas huésped y arreglos atómicos, así como también en catálisis de selectividad de forma.

El MCM-41 ha representado una excelente opción como soporte de catalizadores heterogéneos y más recientemente en los catalizadores homogéneos, debido a su elevada área superficial ($>800 \text{ m}^2/\text{g}$) y estabilidad hidrotérmica. Al estar constituidas solamente por silicio y oxígeno no presentan ningún tipo de actividad química. Entonces la impregnación húmeda es una efectiva opción para proveer a estos sólidos de actividad, por medio de esta técnica se incorpora sobre la superficie tanto interna como externa de los mesoporosos las especies activas.

Son variadas las técnicas de obtención del MCM-41, ya que su morfología, propiedades y uso son función de las condiciones experimentales de preparación [43].

1.14 Problemática

Actualmente, es necesario aportar avances tecnológicos para mejorar el rendimiento de ciertas actividades en la química catalítica. Estas actividades van desde producir materiales más resistentes, ligeros y de menor tamaño para mejorar los métodos de síntesis e impregnación de NiO. Debido a las propiedades de los nanomateriales, existe un interés creciente en la síntesis de óxidos metálicos de tamaño nanométrico debido a sus grandes áreas de superficie, propiedades de absorción inusuales, etc. El principal objetivo es realizar la síntesis de nanopartículas de NiO mediante el proceso de precipitación química, de forma simple y sintetizada. Es importante lograr obtener un tamaño de partícula pequeño debido a la aplicación que se le puede dar en el reformado de metano en seco, el cual impide o retrasa la formación de aglomerados y permite mejorar el rendimiento catalítico en la desactivación de carbono.

1.15 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar óxido de níquel y NiO/SiO₂ nanoparticulado a partir de métodos químicos.

Objetivos específicos

1. Sintetizar nanopartículas de NiO a partir de rutas químicas, utilizando distintos surfactantes.
2. Sintetizar catalizadores de NiO/SiO₂ a partir de coprecipitaciones e impregnación.
3. Realizar la caracterización microestructural y morfológica de los materiales catalíticos por medio de XRD, WDXRF, Espectroscopía Raman, fisorción de N₂, H₂-TPR.

1.16 Justificación y viabilidad

En base a la problemática anteriormente planteada, es necesario tomar en cuenta la importancia de mejorar el rendimiento en los métodos de síntesis de NiO. El material MCM-41 puede ser utilizado en reacciones catalíticas e interactuar con otro material siempre y cuando tenga una amplia distribución de poros y una gran área superficial.

De igual forma, el área de investigación se podría mejorar, debido a la adición de NiO al MCM-41 y ser analizado respecto a las caracterizaciones mencionadas para ser incorporada a la industria de materiales.

Capítulo 2

Materiales y Métodos

En este capítulo se expondrán los reactivos y procesos utilizados para la síntesis de los distintos materiales, de igual forma se presentan los métodos de caracterización que se emplearán para su análisis posterior.

2.1 Síntesis de nanopartículas de NiO a partir de rutas químicas, utilizando surfactantes.

2.1.1 Síntesis de NiO

La síntesis de este material contribuye qué tan efectivo es introducirlo en otro material, como MCM-41. Para poder llevar a cabo esta síntesis es necesario tener los siguientes reactivos: PEG como agente tensioactivo, hexametilentetramina (HMT), agua destilada y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Para la ejecución de esta síntesis es necesario preparar distintas soluciones. Se comienza por preparar soluciones de HMT y de nitrato de níquel. Posteriormente, el PEG es agregado a la solución HMT y el proceso de síntesis se lleva a cabo a los 90 °C en la solución de nitrato de níquel, mientras tanto la solución HMT es añadida gota a gota a la solución de nitrato de níquel. La síntesis concluye después de llegar a la precipitación. Posteriormente se filtra, seca y calcina por dos horas a 400 °C.

El procedimiento de esta síntesis se repitió nuevamente, pero cambiando el agente PEG por CTAB para obtener el mismo material con distinto agente tensioactivo y compararlos.

La obtención de estos materiales es de suma importancia para la síntesis de catalizadores durante la impregnación de los materiales M-PEG y M-CTAB.

2.2 Síntesis de catalizadores de NiO/SiO₂ a partir de coprecipitaciones e impregnación.

2.2.1 Síntesis de MCM-41 con HCl

Para la síntesis de MCM-41 se utilizaron los siguientes reactivos: Tetraetil ortosilicato (TEOS, precursor de silicio), ácido clorhídrico HCl, CTAB, NH₄OH y agua destilada.

El procedimiento se realizó dos veces para obtener el material MCM-41. La figura 8 representa un esquema de la ejecución del procedimiento.

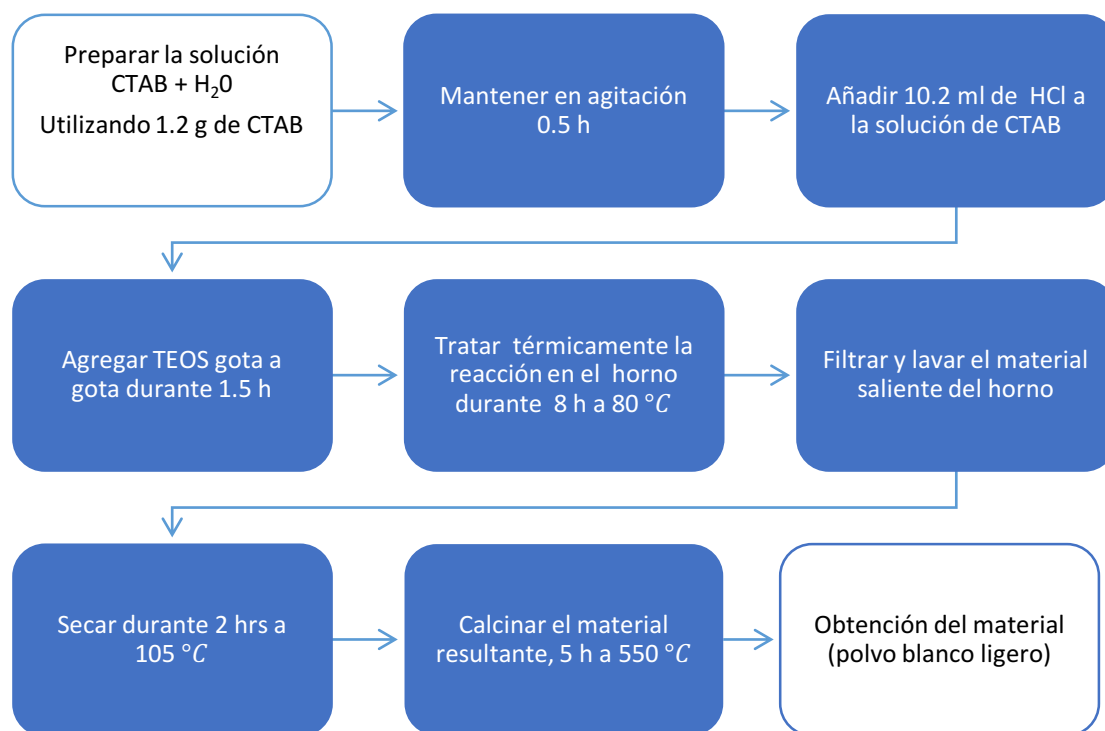


Figura 8. Diagrama de síntesis de MCM-41 con HCl.

Para llevar a cabo la síntesis se partió de CTAB (X=0.3), H₂O (X=123); HCl (X=12.3) y TEOS (X=1). Estas unidades molares se llevaron a gramos para conocer la cantidad exacta requerida para llevar a cabo la síntesis. Durante el procedimiento fue necesario monitorear el pH y se estuvo controlando con hidróxido de amonio para mantener el pH en 11.

2.2.2 Síntesis MCM-41 con NH_4OH

Para la síntesis de MCM-41 se utilizaron los siguientes reactivos: Tetraetil ortosilicato, Hidróxido de sodio, CTAB, hidróxido de amonio y agua destilada. El procedimiento de esta síntesis es igual al expuesto con anterioridad, solamente difiere el reactivo de ácido clorhídrico por hidróxido de sodio, fue realizado dos veces para obtener el material deseado.

2.2.3 Impregnación de MCM-41 y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

En este proceso se agregó el $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al MCM-41 sintetizado. Para ello se utilizó 12.5 ml de 3.4×10^{-2} M para agregar al MCM-41 y Pluronic P-123, tras lo cual se procedió a añadirlos en una misma solución y se mantuvo en agitación durante 14 horas a temperatura ambiente. Para finalizar con el proceso se secó y calcinó la muestra obtenida.

La impregnación se realizó dos veces con distintas concentraciones de Pluronic P-123. Los materiales obtenidos fueron etiquetados como M-PLU1 y M-PLU2.

2.2.4 Coprecipitación de MCM-41 y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Para iniciar con este proceso se tiene que tener los siguientes reactivos: CTAB, Hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, TEOS, agua destilada y nitrato de níquel.

Como primer paso se inicia la síntesis de MCM-41. En este caso, la coprecipitación es con hidróxido de sodio. Durante todo el proceso se debe de monitorear el pH para llevar a cabo la coprecipitación de dos elementos distintos. El proceso tiene un total de 14 horas, durante el cual se monitorea el pH durante dos horas hasta que se mantenga en 11. El pH se manipula agregando hidróxido de amonio hasta estabilizarlo en 11. El material resultante de este proceso fue etiquetado como muestra M-COP.

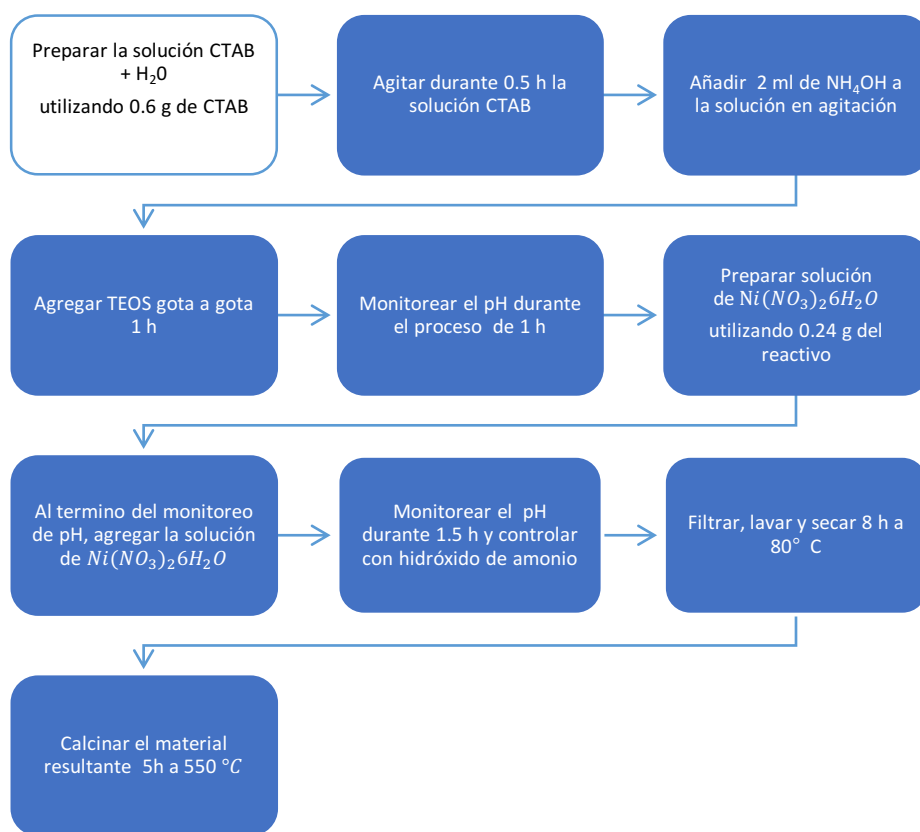


Figura 9. Diagrama de Coprecipitación MCM-41 y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

2.2.5 Impregnación MCM-41 y $Ni(OH)_2$

El proceso de impregnación se lleva a cabo al querer integrar dos materiales entre sí. En esta sección se buscó incorporar al $Ni(OH)_2$ al MCM-41. En este caso se utilizaron 12.5 ml de $3.4 \times 10^{-2} M$ de $Ni(OH)_2$. Para llevarlo a cabo se necesita disolver el material MCM-41 con Pluronic P-123 en agua destilada y después utilizar la solución del material $Ni(OH)_2$ en agua destilada y unir estas dos soluciones. Al final la solución resultante se mantiene en agitación por 14 horas a temperatura ambiente. Para finalizar la muestra resultante se seca a 60 °C.

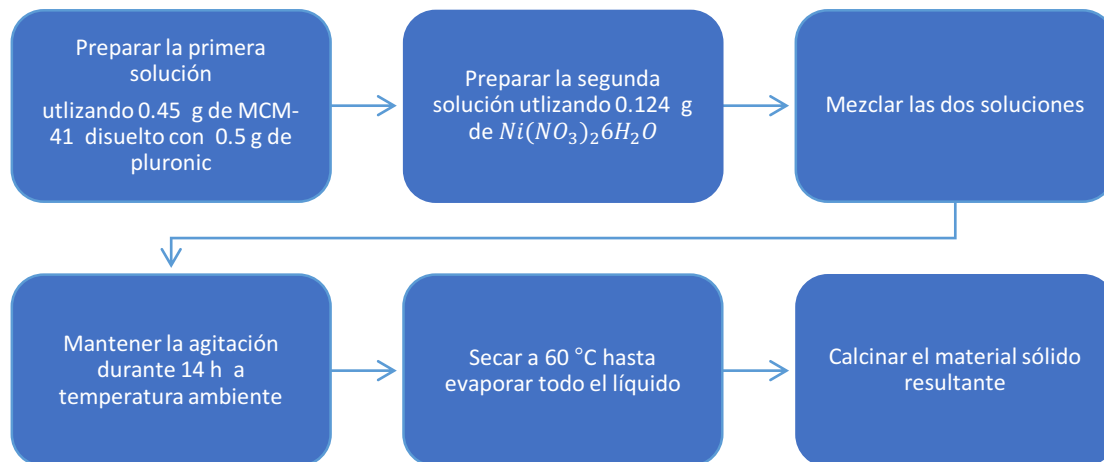


Figura 10. Diagrama de Impregnación MCM-41 y $Ni(OH)_2$

El proceso se llevó a cabo dos veces, modificando solamente el agente tensioactivo en la elaboración de $Ni(OH)_2$. Las demás condiciones se mantuvieron igual y fueron obtenidos dos materiales etiquetados como M-PEG y M-CTAB.

2.3 Caracterización de los materiales

Se llevaron a cabo varias técnicas de caracterización para analizar los materiales obtenidos. Estas técnicas se describen a continuación.

2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Se analizaron por DRX todos los materiales que tuvieran en su composición níquel para ser detectados a través de esta técnica. Mediante la DRX es posible identificar cualitativamente la composición mineralógica de la muestra cristalina. Esto se lleva a cabo a través del método de difracción de polvos que consiste en irradiar con rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles. Para ello es aplicable la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (14)$$

Donde “d” es la distancia entre los planos interatómicos que ocasionan la difracción. Las mediciones se llevaron a cabo entre los ángulos 2θ de 15° y 80° , con una velocidad de barrido de 2° min^{-1} .

2.3.3 Fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda

Esta técnica fue utilizada para todos los materiales obtenidos en síntesis, impregnación y coprecipitación. Esto se hizo con el objetivo de estudiar las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. Esto ocurre cuando la radiación incide sobre la muestra excitando los átomos presentes, que emiten a su vez radiación denominada fluorescencia de rayos X. El resultado palpable de esta caracterización es el porcentaje de cada elemento presente en la muestra.

La composición química de los materiales se determinó por fluorescencia de rayos X, en un equipo Rigaku modelo Supermini200 con ánodo de Pd (200 W de potencia), acoplado con RX25 y cristales de LiF (200), un filtro de Zr y un flujo de gas P-10 (10% CH₄-balance Ar).

2.3.4 Espectroscopía Raman

Para generar un espectro que permita estudiar los elementos presentes en una muestra, la espectroscopía Raman puede ser muy útil. La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica utilizada para detectar estados vibratorios, rotacionales y de otro tipo en un sistema molecular. Gracias a la detección de vibraciones inelásticas, es capaz de sondear la composición química de los materiales.

Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesidad de alterar la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, no es destructiva. La caracterización fue llevada a cabo con un microscopio Raman Renishaw inVia equipado con un láser de 532 nm, utilizando en este caso solamente el 10% del láser para no dañar o alterar la muestra.

2.3.5 Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H₂-TPR)

La reducción a temperatura programada es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar óxidos metálicos en una matriz no oxidable. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de H₂ sobre la muestra en las condiciones de temperatura programadas. A partir del termograma se pueden

identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante la reducción y se puede determinar el grado de reducción α en función del tiempo para varias temperaturas.

El grado de reducción se define como:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \quad (15)$$

donde W_0 es el peso inicial de la muestra antes de la reducción, W_t es el peso de la muestra terminada a una temperatura t determinada y W_f es el peso final de la muestra después de la reducción.

Esta técnica es utilizada para la caracterización de óxidos metálicos, mixtos y metálicos dispersados en un soporte. Se lleva a cabo mediante una reducción con una mezcla gaseosa de H_2/Ar y se puede realizar a distintos intervalos de temperatura en función de la temperatura de reducción del metal a analizar. Este tipo de análisis permite obtener información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes, temperatura de reducción de las mismas, obtención de cinéticas de reducción e interacción del metal-soporte.

La reducción a temperatura programada permitió estudiar el proceso de reducción de los materiales con un gas. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de gas sobre la muestra en las condiciones de temperatura programada.

Esta técnica se llevó a cabo con H_2 como gas reductor (H_2 -TPR), en un equipo Japan Belcat-B. Las muestras fueron preparadas a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas para eliminar partículas orgánicas. El gas reductor utilizado para las muestras contenía 5% H_2 (balanceado con Ar) a un flujo de 50 ml/min^{-1} y una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.6 Fisisorción de N_2

Para determinar el área específica, volumen de poro y diámetro de poros del material MCM-41 se utilizó un equipo de fisisorción. El análisis de área específica del material se obtiene una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa gracias a la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET). La teoría BET

está basada en la formación de multicapas y supone que el calor de adsorción de la monocapa es distinta al resto de las otras capas.

Fueron caracterizados por esta técnica para determinar el área específica (S_{BET}), el volumen de poro (V_p), el diámetro de poro (D_p) y la distribución de diámetro de poro. Así también se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes. Las mediciones fueron realizadas a 196 °C en un equipo Japan Belsorp, las muestras aproximadamente de 60 mg fueron sometidas a desgasificación por 16 horas a 150 °C en un instrumento Bel Japan Pep II.

Capítulo 3

Resultados y discusión

A continuación, se expondrán los resultados obtenidos de los procedimientos mencionados en el capítulo anterior. Para ello es necesario asignar una nomenclatura a los materiales para evitar confusión entre ellos.

Las muestras fueron etiquetadas de la M-bas a la M-PEG, como se muestra la siguiente tabla.

Tabla 4. Nomenclatura de los materiales sintetizados

MUESTRA	ETIQUETA	
MCM-41 con NH_4OH	M- bas	Soporte
MCM-41 con HCl	M-ac	Soporte
Impregnación de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	M-PLU1	Catalizador
Impregnación de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	M-PLU2	Catalizador
Coprecipitación	M-COP	Catalizador
Impregnación MCM-41/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$	M-PEG	Catalizador
Impregnación MCM-41/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$	M-CTAB	Catalizador

3.1 Síntesis de soportes mesoporosos MCM-41

En este caso se realizaron dos síntesis de soportes mesoporosos. Durante la síntesis de ambos, el pH se mantuvo en 11 para lograr obtener el material.

Durante el primer procedimiento de MCM-41, se utilizó Hidróxido de Amonio (NH_4OH) y los elementos expuestos en el capítulo de materiales y métodos. Al terminar la síntesis se procedió a filtrar, lavar, secar y calcinar. Para la obtención del segundo material se utilizó el mismo procedimiento pero se sustituyó (NH_4OH) por HCl , también se procedió a filtrar, lavar, secar y calcinar.

Tabla 5. Resultados de la síntesis MCM-41, muestras M-bas y M-ac

Síntesis MCM-41	Masa obtenida (g)	Rendimiento (%)
M-bas	0.9174	72
M-ac	0.7096	55.76

3.2 Fluorescencia de Rayos X

Gracias a esta caracterización se obtuvo la composición elemental de los materiales. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Concentración de los materiales, obtenidos por WDXRF.

	(% teórico)	(% real)	(% teórico)	(% real)
Material	Ni	Ni	NiO	NiO
M-PLU1	5.2	10.1	6.6	12.3
M-PLU2	5.2	10.2	6.6	12.5
M-COP	9.8	3.1	12.2	3.9
M-PEG	14.7	9.5	18.3	11.6
M-CTAB	14.7	9.7	18.3	11.9

Se puede observar en la Tabla 6 que, en la mayoría de las muestras que contienen Ni y Si, se obtuvieron porcentajes de NiO y Ni distintos a lo calculado teóricamente. En algunos casos, los porcentajes de Ni son mayores al valor teórico (M-PLU1 y M-PLU2), y en algunos menores (M-PEG y M-CTAB), haciendo alusión

al fenómeno de fluorescencia secundaria. Los fenómenos de fluorescencia secundaria están relacionados con los valores de absorción y emisión que presentan los elementos. Una cercanía entre valores de absorción y emisión representa muy altas probabilidades de resultados discordantes con lo calculado estequiométricamente. Los bordes de emisión del silicio son apenas superiores a un par de valores de absorción del níquel, por lo cual el equipo Rigaku Supermini200 arroja datos distintos a lo esperado.

En el caso de la muestra M-COP, es posible ver que tuvo porcentajes más bajo de NiO, con respecto a las otras muestras. Esto puede explicarse como una competencia entre sitios de reacción, ya que ni el MCM-41 ni el NiO estaban formados. Bajo estas circunstancias, es posible que el proceso de precipitación de NiO quedara incompleto.

3.3 Difracción de rayos X

La identificación de fases y cálculo de tamaño de cristal se llevaron a cabo con difracción de rayos X (DRX).

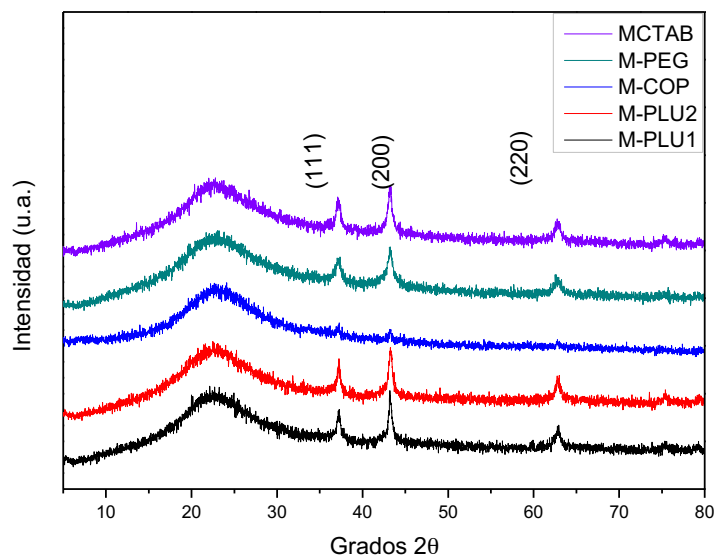


Figura 11. Difractograma de las muestras.

En la Figura 11 obtenida a partir de DRX se muestran los patrones de difracción de rayos X de los materiales M-PLU1, M-PLU2, M-COP, M-PEG y M-CTAB. Los resultados muestran tres reflexiones intensas y angostas en 38, 44 y 64° a excepción de la muestra M-COP. Se puede observar que la muestra M-COP no presenta picos por lo que es difícil detectar la presencia de NiO.

Tabla 7. *Tamaños de partículas obtenidos de DRX.*

MATERIAL	TAMAÑO (nm)
M-PLU1	44.3
M-PLU2	27.6
M-Co	53.2
M-PEG	43.7
M-CTAB	24.1

A partir de la caracterización fue posible obtener el tamaño de partícula utilizando la Ecuación de Scherrer, las muestras con mejores resultados en su tamaño fueron la M-PLU2 y M-CTAB, las cuales tienen en común el uso de CTAB en su composición, el CTAB es un agente tensioactivo capaz de reducir la composición y tamaño de las partículas, de igual forma las dos muestras cuentan con Pluronic en la misma proporción. Debido al tamaño de las muestras M-PLU2 y M-CTAB estas pueden tener un mejor rendimiento catalítico por su buen rendimiento en la desactivación de carbono durante el proceso de reformado en seco, como fue reportado en el artículo Zhoufeng (2017), donde se expuso que el tamaño de partícula es el principal factor que afecta a la formación de carbono durante el reformado de metano.

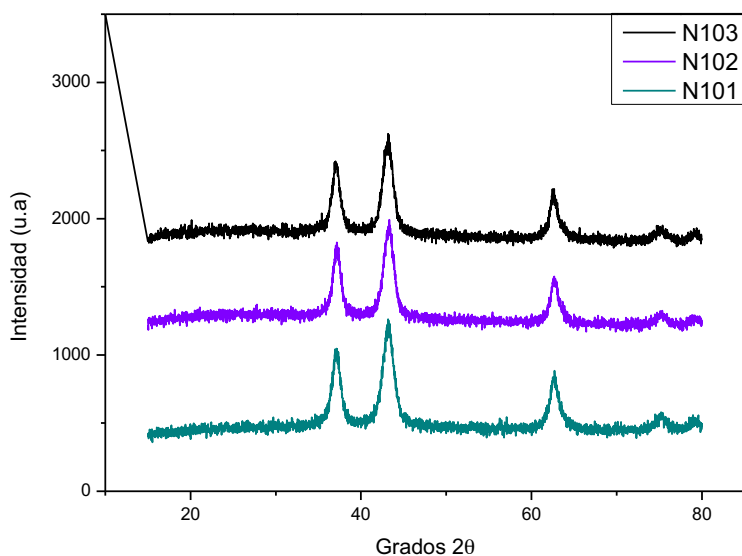


Figura 12. Difractogramas de NiO obtenida de las síntesis.

En la Fig.12 se muestra la caracterización y el análisis de tres muestras de NiO, etiquetadas como N101, N102 y N103.

Se aprecian planos cristalográficos de bunsenita, que indica partículas de NiO en los primeros picos se marca considerablemente la presencia del material.

3.4 Espectroscopía Raman

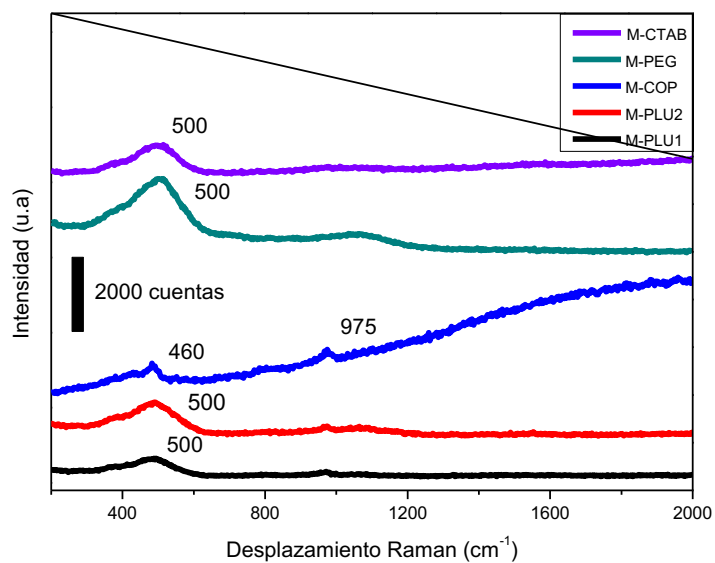


Figura 13. Desplazamiento Raman de los materiales.

Mediante espectroscopía Raman fue posible realizar un análisis no destructivo a las muestras M-PLU1, M-PLU2, M-COP, M-PEG y M-CTAB, sin necesidad de realizar un tratamiento previo a las muestras. Se puede observar en la Fig.12 que la muestra M-COP no terminó de formarse en la coprecipitación para obtener el SiO_2 , también se puede atribuir que la muestra recibió algún daño durante el método de caracterización si esta es fotosensible o si la intensidad irradiada es alta. Es importante hacer énfasis en la muestra M-PLU1 que presentó muy baja intensidad en comparación de las otras 3 muestras que presentaron bandas de mayor intensidad (M-PLU2, M-PEG y M-CTAB), esta técnica de caracterización estudia a detalle la composición química del material de forma puntual atribuyendo la baja intensidad en las muestras (M-COP y M-PLU1) a la poca existencia de NiO en la zona donde tocó el laser la superficie del material.

3.5 Reducción a Temperatura programada (TPR)

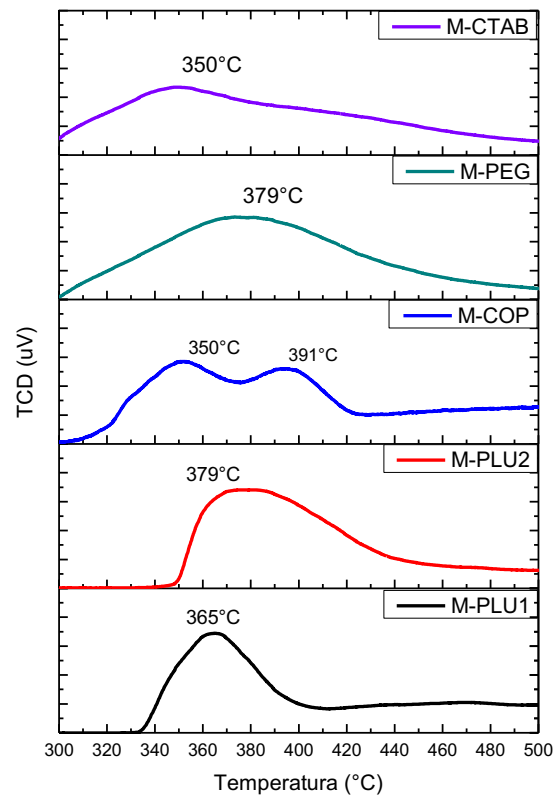


Figura 14. Evolución del espectro con temperatura programada de las muestras.

Se puede observar en el gráfico obtenido a partir de la caracterización que la muestra M-CTAB fue fácil de reducir por presentar la temperatura más baja de reducción durante el proceso. Esto puede ser debido a mayor presencia de NiO superficial en ella, al contrario que la muestra M-PLU1, la M-PLU2 se eleva más su temperatura de reducción. Las muestras M-PLU1 y M-PLU2 tienen la peculiaridad de haber sido sintetizadas con Pluronic, el cual ayuda a la generación de poros y que las partículas de NiO ingresen con mayor facilidad a dichos poros.

3.6 Fisisorción de N₂

En la Fig.14 se puede observar los isothermas adsorción-desorción de N₂ del material MCM-41, en este caso las muestras M-bas y M-ac. Se espera la obtención de un buen material para utilizar como soporte y obtener una buena incorporación del NiO para la generación de catalizadores.

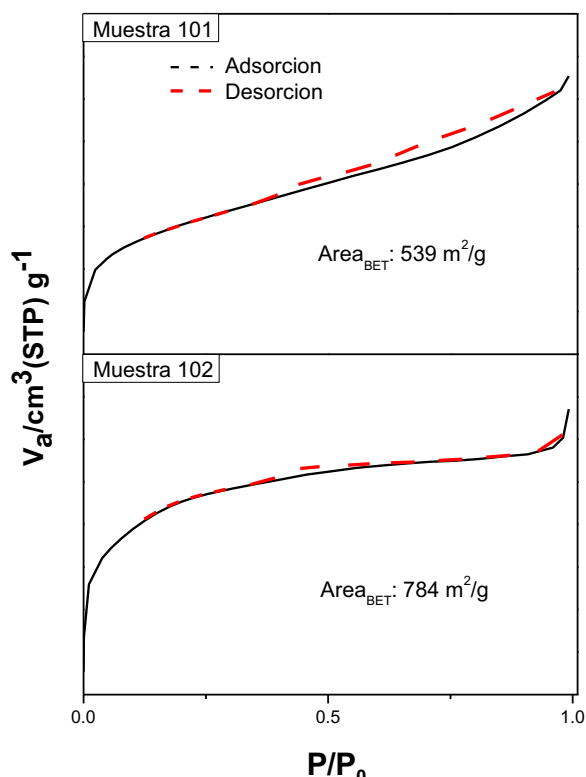


Figura 15. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales M-bas y M-ac.

Se logra observar la elevada área específica ($>500 m^2/g$) del material sintetizado. En base a la isoterma obtenida, puede observarse que no es un mesoporoso perfecto debido al isoterma obtenido. De acuerdo a artículos reportados, se obtiene una isoterma similar al material (M-ac) [Bocardi 2015].

Capítulo 4

Conclusiones

En este capítulo se aborda el cumplimiento de los objetivos planteados en este proyecto de investigación.

1. Se logró sintetizar nanopartículas de óxido de níquel a partir de precipitación química mediada por surfactantes para ser utilizado como fase activa en el soporte de un catalizador.
2. Se estudiaron distintos métodos de síntesis del material mesoporoso MCM-41, de donde se obtuvieron materiales de alta área superficial y con ciertas similitudes a un material mesoporoso.
3. Se sintetizaron catalizadores de NiO/SiO₂ a partir de coprecipitación e impregnación, dejando claro que el mejor método para la adhesión de la fase activa al soporte fue el método de impregnación debido a que el material M-COP no se formó por completo.
4. Por medio de las caracterizaciones, en especial DRX, se logró apreciar que existe presencia del material, en este caso NiO. En el caso del material MCM-41, por medio de la Fisisorción de N₂ se detectó una elevada área de superficie específica (superior a 500 m²/g en ambos intentos). Sin embargo, el material no presentó en su isoterma de adsorción-desorción las características del MCM-41. Esto pudo ser provocado por los cambios de temperatura y pH durante el empleo de la técnica.

Referencias

- [1] Calero, R; Padrón, JM Gobierno de Canarias y UNELCO-ENDESA, 2007.
- [2] Prospectiva de energías renovables 2012-2026.
https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/62954/Prospectiva_de_Energias_Renovables_2012-2026.pdf (consultado el 30 de septiembre de 2019)
- [3] Pereña, JA.; Navarro, HO Prospectiva energías renovables 2012-2026, 2012; pp 25-30.
- [4] Sanfilippo, D Dehydrogenation of Paraffins: Key Technology for Petrochemicals and Fuels, 2000, pp 56-73.
- [5] Valentine, P Níquel: el caballo energético de la catálisis de metales de transición. Catálisis ACS, 2015.
- [6] Bahari, Y; Sadrnezhaad, SK; Hosseini, D Síntesis de NiO nanoparticulado por precipitación química aplicada y efecto del surfactante sobre la distribución de tamaño de partícula”. Hindawi Publishing corporation, 2008.
- [7] Mohd, N; Haida, N; Azmin, A Sythesis of NiO Nanoparticles through Sol-gel Method”. ELSEVIER publishing, 2016.
- [8] De León, Q; López, M Nanopartículas de Ni/NiO y Cu-Ag obtenidas mediante el método de Pechini: síntesis y caracterización”. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, 2012.
- [9] Galicia, M; Solís, J; Gómez, M, Fabricación y caracterización de celdas solares sensibilizadas de TiO₂ modificado con nanopartículas de NiO”. Sociedad química de Perú, 2016.
- [10] Roblero, J; Pola, F; Valenzuela, M; García, E Ni y Ni₃ catalizadores soportados sobre sílice mesoporosa de reformado en seco de metano. ELSEVIER publishing, 2019.
- [11] Liliana. L; Lemus. A Materiales Mesoporosos Ordenados como soportes de Electrocatalizadores para celdas de combustibles tipo PEM, 2011.
- [12] Área de química de superficie. CFATA: Superficies inteligentes.
<https://cimav.edu.mx/investigacion/ingenieria-y-quimica-de-materiales/quimica-superficies-catalizadores/> (consultado el 3 de noviembre de 2019)
- [13] Galo, AJ; Soler-Illia, A; Sanchez, C; Lebeau, B; Patarin, J Chemical strategies to design textured materials : from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures”. Chem. Rev, 2002, pp 102-111.
- [14] Evens, WJ; Lebeau, K; Mertens, M; Van Tendeloo, G; Cool, P; Vansant, EFJ *Phys Chem B*, 2006.
- [15] Santiago, D; Roblero, J; Pola, J, Estudio de los depósitos de carbono formados sobre catalizadores de Ni/SiO₂ durante la reacción de reformado de metano en seco, 2018, pp 28-38.

-
- [16] Arxel, R Preparando la economía del hidrógeno: Infraestructura de distribución y repostado a vehículos- En M,Á.Laborde, & . Rubiera Gonzáles (Edits.), La energía del hidrógeno, 2010.
- [17] Appleby, AJ; Foulkes, FR Fuell Cell Handbook. Van Nostrand Reinhold, 1998.
- [18] Sánchez, G Evaluación de electrodos porosos de carbón vítreo reticulado para producción de gas H₂ mediante electrolisis de agua, 2014,pp 6-9.
- [19] Helton, J; Bley, C; Sato, M; Coimbra-Araújo, C; Niklevicz, R; Pires, E Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells”. Journal El Sevier, 2010.
- [20] EcuRed. “Química general”. Rafael León. Editorial ciencia y educación. <https://www.redalyc.org> (consultado el 4 de noviembre de 2019).
- [21] Linares, J; Moratilla, H; Moratilla, El hidrógeno y la energía. Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI. Universidad Pontificia Comillas,2015.
- [22] Producción de hidrógeno
<http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/30127/fichero/Cap%C3%ADtulo+2+-+Producci%C3%B3n+de+Hidr%C3%B3geno.pdf>
- [23] B. Monnerat, L Kiwi-Minsker, A. Renken Chemical Engineering Science 56 (2001) 633- 639 (consultado el 28 de noviembre de 2019).
- [24] Loaiza-Gil, A; Rodríguez, P; Casanova, R; Mendialdua, Rueda, F;Rodríguez, A Revista Latinoamericana Metalurgia y Materiales 22, 2002, pp 78 – 81.
- [25] Loaiza-Gil, A; Rodríguez, P; Casanova, R; Mendialdua, Rueda, F;Rodríguez, A Revista Latinoamericana Metalurgia y Materiales 22, 2002, pp 47-48.
- [26] Bodrov, IM; Apel'baum, LO; Temkim, MI; Kinet, K Procesos de reformado, 1967,pp 821.
- [27] Solymosi, F; Kutsan, G; Erdohelyi, A; Catal, L Interaccion del metano, 1991, pp 21.
- [28] Wang, S; Lu, GQ; Millar, GJ Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art. Energy Fuels, 1996, pp 896- 900.
- [29] Wang, S; Lu, GQ; Millar, GJ Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art. Energy Fuels, 1996, pp 896- 900.
- [30] Rostrup-Nielsen, JR; Sehested, J; Norskov Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming”. Adv. Catal, 2002, pp 65-139.
- [31] Bell, D Gasificación; Departamento de Ingeniería Química y Petróleo; Universidad de Wyoming, EE.UU, 2011.
- [32] Geim, AK Nature Materials, 2007, pp 183-191.

-
- [33] Van Santen, RA; Leeuwen, PW; Moulijn, JA; Averill, BA Catalysis: an Integrated Approach. Elsevier, Amsterdam, 2011.
- [34] Gary, JH; Handwerk, GE Refino de petróleo: tecnología y economía. Reverté, 1980, 2003.
- [35] Crosbie, LM; Chapin, D Hydrogen production by Nuclear Heat". GENES4/ANP2003, Kyoto, Japón, 2001.
- [36] Bowen, DA; Lau, F; Zabransky, R; Remick, T; Slimane; Doong, S Techno-Economic Anaysis of Hydrogen Production by Gasificacion of Biomass. Gas Technology Institute (GTI). Illinois. USA, 2003.
- [37] Rostrup-Nielsen, JR; Sehested, J; Norskov Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming". Adv. Catal. 47,2002, pp 65-139.
- [38] Ross, JRH Natural gas reforming and CO₂ mitigation". Catal. Today,2005, pp 151-158.
- [39] Wang, S; Lu, GQ; Millar, GJ Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art".Energy Fuels, 10, 1996, pp 896- 900.
- [40] Bradford, MCJ; Vannice, MA Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity". Appl. Catal. A,142,1996, pp 73-96.
- [41] Roucoux, Al; Schulz, J; Schulz, P; Schulz, H Reduced Transition Metal Colloids: A novel Family of Reusable Catalysts. Chemical Reviews, 2002, pp 3760.
- [42] http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/unidad3Adsorcion_19664.pdf (consultado el 25 de diciembre de 2019)
- [43] Kumar Mesoporous Molecular Sieves: Studies in Surfaces Science and Catalysis, 1998, pp 201-222.