



# Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN  
ENERGÍAS RENOVABLES

Ingeniería en Energías Renovables

## TESIS

Reformado en seco de biogás mediante  
catalizadores de Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO

Para obtener el título de

**Ingeniero en Energías Renovables**

Presenta

Sergio Yael López Reyna

DIRECTOR(ES) DE TESIS

MTRO. VICENTE PÉREZ MADRIGAL  
DR. JOSÉ FRANCISCO POLA ALBORES



**UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS**  
**SECRETARÍA GENERAL**  
**DIRECCIÓN DE SERVICIOS ESCOLARES**  
**DEPARTAMENTO DE CERTIFICACIÓN ESCOLAR**  
**AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN**

Lugar: Tuxtla Gutiérrez, Chiapas  
 Fecha: 04 de Noviembre de 2022

C. Sergio Yael López Reyna

Pasante del Programa Educativo de: Ingeniería en Energías Renovables

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

Reformado en seco de Biogás mediante Catalizadores de Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO

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

Dr. Mario Alberto Alvarado de la Vega

Mtro. Vicente Pérez Madrigal

**Firmas:**

[Firma]  
[Firma]  
[Firma]

Ccp. Expediente



## **AGRADECIMIENTOS**

Al Mtro. Vicente Pérez Madrigal y al Dr. José Francisco Pola Albores por darme la confianza en desarrollar este proyecto, así como su apoyo y enseñanza a lo largo del mismo, motivándome a expandir mis conocimientos y habilidades.

A mis padres Leticia Reyna Trejo y Sergio Armando López Duran por darme todo lo necesario para realizarme académicamente y ser los pilares de mis logros.

Al comité tutorial por darme el tiempo de revisar este trabajo.

Al Laboratorio de Materiales y Procesos Sustentables (LAMPSUS) de la Unicach, por otorgarme una zona de trabajo y buen ambiente para llevar a cabo el desarrollo de este proyecto.

A mi hermano Alexander López Reyna por ser mi confidente y hacer más ameno los momentos vividos.

A mis mejores amigos, Hugo, Victor, Javier, Alejandro y Jesús por tantos años de amistad, inolvidables momentos y, ser parte de la culminación de esta etapa.

A mi mejor amiga, Carolina, por su incomparable amistad durante los años.

A su vez, agradezco al Instituto de Ciencia, Tecnología e Innovación (ICTI) por otorgarme la “Beca Tesis Licenciatura 2022” en apoyo para la finalización de este proyecto.

# Índice

<b>Resumen</b> .....	<b>9</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>10</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>i</b>
<b>ANTECEDENTES</b> .....	<b>ii</b>
<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	<b>iii</b>
<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>iii</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>iv</b>
Objetivo general .....	iv
Objetivos específicos .....	iv
<b>HIPÓTESIS</b> .....	<b>iv</b>
<b>Capítulo 1</b> .....	<b>19</b>
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>19</b>
1.1    Reformado en seco de metano.....	20
1.1.1    Catalizadores.....	21
1.1.2    Metal activo .....	21
1.1.3    Soportes .....	22
1.1.4    Promotores .....	23
1.2    Técnicas de caracterización .....	24
1.2.1    Difracción de Rayos X (DRX).....	24
1.2.2    Fluorescencia de Rayos X de dispersión por longitud de onda (WDXRF) .....	26
1.2.3    Tamaño de partícula por DLS.....	27
1.2.4    Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) .....	28
<b>Capítulo 2</b> .....	<b>31</b>
<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>31</b>
2.1    Síntesis de los catalizadores.....	32
2.1.1    Síntesis de los soportes.....	32
2.1.2    Impregnación húmeda incipiente .....	33
2.2    Caracterización de los catalizadores.....	34
2.2.1    Difracción de Rayos X (DRX).....	35
2.2.2    Fluorescencia de Rayos X de dispersión por longitud de onda (WDXRF) .....	36
2.2.3    Tamaño de partícula por DLS.....	37
2.2.4    Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) .....	38
2.2.4.1    Reflectancia Total Atenuada (ATR).....	38
2.3    Evaluación de los catalizadores .....	40

<b>Capítulo 3</b> .....	<b>42</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>42</b>
3.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	43
3.2 Fluorescencia de Rayos X.....	45
3.3 Tamaño de partícula por DLS.....	46
3.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).....	47
3.4.1 Reflectancia Total Atenuada (ATR) .....	47
3.4.2 Reflectancia difusa en la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (DRIFT) .....	48
3.5 Evaluación de los catalizadores por reformado en seco de metano (DRM).....	49
3.5.1 Conversión de dióxido de carbono.....	49
3.5.2 Conversión de metano .....	50
3.5.3 Peso de los catalizadores gastados .....	51
3.5.4 DRX catalizadores gastados.....	53
<b>Capítulo 4</b> .....	<b>54</b>
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>54</b>
<b>Referencias</b> .....	<b>57</b>

# Índice de Figuras

<b>Figura I.</b> Estructura molecular del catalizador bimetálico: Co-Ni/CeO <sub>2</sub> . ....	ii
<b>Figura II.</b> Figuras esquemáticas de algunos mecanismos típicos del fotocatalizador para DRM. ....	ii
<b>Figura III.</b> Representación del flujo de energía en una nanopartícula de metal bajo iluminación de la luz. ...	iii
<b>Figura IV.</b> Mecanismo del DRM sobre un catalizador Ni-Ce/SiO <sub>2</sub> . ....	ii
<b>Figura 1.1.</b> Estructura molecular de un catalizador Ni/CeO <sub>2</sub> -CaO. ....	21
<b>Figura 1.2.</b> Representación de la disociación del CH <sub>4</sub> mediante DRM. ....	22
<b>Figura 1.3.</b> Representación del proceso de disociación de CO <sub>2</sub> . ....	23
<b>Figura 1.4.</b> Representación del Ca con el soporte. ....	24
<b>Figura 1.5.</b> El fenómeno de la difracción de Rayos X. Interacción de los Rayos X con la materia cristalina (a), interferencia constructiva (en fase) que origina difracción (b), interferencia destructiva (en desfase), no se produce la difracción (c). ....	25
<b>Figura 1.6.</b> Representación del funcionamiento de la fluorescencia de Rayos X. ....	26
<b>Figura 1.7.</b> Representación ilustrativa de la lectura para obtención del tamaño de partícula. ¡Error! Marcador no definido.	
<b>Figura 1.8.</b> Funcionamiento de la técnica FT-IR. .... ¡Error! Marcador no definido.	
<b>Figura 1.9.</b> Ejemplo ilustrativo de como las ondas infrarrojas infligen en la muestra. ....	28
<b>Figura 1.10.</b> Funcionamiento del dispositivo de caracterización ATR. ....	29
<b>Figura 1.11.</b> Ejemplificación gráfica del muestro por reflectancia difusa. ....	30
<b>Figura 2.1.</b> Diagrama del proceso de síntesis de los soportes. ....	32
<b>Figura 2.2.</b> Disolución del Ni. ....	33
<b>Figura 2.3.</b> Adición del Ni mediante técnica de goteo a las muestras CeO <sub>2</sub> -CaO. ....	33
<b>Figura 2.4.</b> Secado de las muestras. ....	34
<b>Figura 2.5.</b> Muestra del catalizador NC4 Ni/CeO <sub>2</sub> -CaO dentro del difractor de Rayos X. ....	35
<b>Figura 2.6.</b> Difractor de Rayos X, marca Rigaku modelo Ultima IV. ....	36
<b>Figura 2.7.</b> Espectrómetro XRF, marca Rigaku modelo Supermini200. ....	36
<b>Figura 2.8.</b> Proceso a seguir para el análisis del tamaño de partícula (DLS). ....	37
<b>Figura 2.9.</b> Equipo de dispersión dinámica de luz (DLS), Micrometrix. ....	38
<b>Figura 2.10.</b> Thermo Scientific Smart iTR accesorio para muestreo ATR. ....	38
<b>Figura 2.11.</b> Dispositivo DRIFT acoplado al FT-IR modelo iS50. ....	39
<b>Figura 2.12.</b> Estudio de basicidad utilizando el equipo de caracterización FT-IR modelo iS50. ....	39
<b>Figura 2.13.</b> Diagrama del proceso de evaluación de los catalizadores. ....	41
<b>Figura 2.14.</b> Cromatograma de los tiempos de retención de los reactantes. ....	41
<b>Figura 3.1.</b> Difractograma de los catalizadores Ni/CeO <sub>2</sub> -CaO pre reacción de DRM. ....	43
<b>Figura 3.2.</b> Estructura cristalina del óxido de níquel (NiO). ....	44
<b>Figura 3.3.</b> Estructura cristalina del óxido de cerio (CeO <sub>2</sub> ). ....	44

<b>Figura 3.4.</b> Tamaños de partícula obtenidos por DLS. ....	<b>45</b>
<b>Figura 3.5.</b> Espectro ATR sobre los catalizadores Ni/CeO <sub>2</sub> -CaO post reacción DRM. ....	<b>46</b>
<b>Figura 3.6.</b> Espectro DRIFT de los catalizadores Ni/CeO <sub>2</sub> -CaO. ....	<b>47</b>
<b>Figura 3.7.</b> Porcentaje de conversión de CO <sub>2</sub> de los catalizadores Ni/CeO <sub>2</sub> -CaO en un periodo de 25 h de estudio. ....	<b>48</b>
<b>Figura 3.8.</b> Porcentaje de conversión de CH <sub>4</sub> de los catalizadores Ni/CeO <sub>2</sub> -CaO en un periodo de 25 h de estudio. ....	<b>49</b>
<b>Figura 3.9.</b> Gráfico comparativo del peso de las muestras pre-reacción y post-reacción. ....	<b>51</b>
<b>Figura 3.10.</b> Generación de coque posterior a la reacción DRM.....	<b>51</b>
<b>Figura 3.11.</b> Difractograma de los catalizadores Ni/CeO <sub>2</sub> -CaO post reacción de DRM. ....	<b>53</b>

## Índice de Tablas

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
1.	Comparativa de estudios en conversión CH <sub>4</sub> y CO <sub>2</sub> .	iii
2.	Pesos correspondientes a cada muestra Ni/CeO <sub>2</sub> -CaO.	32
3.	Condiciones de análisis por DRX.	35
4.	Condiciones de análisis por XRF.	36
5.	Condiciones de análisis por DLS.	37
6.	Condiciones de análisis por ATR.	38
7.	Condiciones de análisis por DRIFT.	39
8.	Parámetros para la evaluación de los catalizadores.	40
9.	Áreas de calibración y tiempos de retención.	40
10.	Cuantificación de los elementos por DRX de los catalizadores.	44
11.	Cuantificación de los elementos por XRF de los catalizadores.	45
12.	Tamaños de partícula obtenidos mediante la técnica de caracterización DLS.	46

## Nomenclatura y Acrónimos

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
<i>DRM</i>	Reformado en seco de metano
<i>NPs</i>	Nanopartículas
<i>GEI</i>	Gases de Efecto Invernadero
<i>DRX</i>	Difracción de Rayos X
<i>WDXRF</i>	Fluorescencia de Rayos X de dispersión por longitud de onda
<i>DLS</i>	Dispersión dinámica de luz
<i>FT-IR</i>	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
<i>ATR</i>	Reflectancia total atenuada
<i>DRIFT</i>	Reflectancia difusa en la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
<i>wt%</i>	Fracción de masa



## Resumen

La reformación en seco del metano es indudablemente uno de los procesos más atractivos hoy en día, debido a que consume  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  para producir gas de síntesis, previamente se han utilizado distintos materiales catalíticos como lo es el óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) y pese a obtener buenos resultados en laboratorio, se presenta la idea de caracterizar un material con un porcentaje de basicidad superior al que contiene el cerio, el óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) es de carácter básico y posee cualidades ideales de alta actividad. En este trabajo se presentan catalizadores de níquel soportados en óxido de cerio promovidos por óxido de calcio. Para la caracterización se empleó difracción de Rayos X (DRX), fluorescencia de Rayos X (XRF), dispersión dinámica de luz (DLS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) en las modalidades de reflectancia total atenuada (ATR) y reflectancia difusa (DRIFT), por último, los catalizadores fueron evaluados mediante la reacción de reformación en seco de metano (DRM). Los resultados obtenidos permitieron observar que crear un catalizador básico resulta en un material con una mejor actividad catalítica y que a su vez logre conversiones cercanas al 90%, esto se atribuye al uso de  $\text{CaO}$  como promotor del soporte, aunque se obtiene una alta producción de coque los catalizadores presentan una buena estabilidad.

**Palabras clave:** Reformado en seco de metano, gas de síntesis, basicidad, promotor  $\text{CaO}$ .

## **Abstract**

Dry reforming of methane is undoubtedly one of the most attractive processes today, because it consumes  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  to convert it into synthesis gas. Previously, different catalytic materials such as cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ) have been used and despite obtaining good results in the laboratory, the idea of characterizing a material with a higher percentage of basicity than the one contained in cerium, calcium oxide ( $\text{CaO}$ ) is of basic character and has ideal qualities of high activity. In this work we present nickel catalysts supported on cerium oxide promoted by calcium oxide. X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), dynamic light scattering (DLS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) in total reflectance and attenuated total reflectance (ATR) modes were used for the characterization. Attenuated total reflectance (ATR) and diffuse reflectance (DRIFT) modes. Finally, the catalysts were evaluated by dry methane reforming reaction (DRM). The results obtained allowed us to observe that creating a basic catalyst results in a material with better catalytic activity and that, at the same time catalytic activity and that in turn achieves conversions close to 90%, this attributed to the use of  $\text{CaO}$  as a support promoter, although a high production of coke is obtained the catalysts present good stability.

**Key words:** Dry Reforming of methane, synthesis gas, basicity,  $\text{CaO}$ -promotor.

# INTRODUCCIÓN

Las tendencias en el consumo energético en la actualidad no son económicas, ambiental o socialmente sostenibles. El aumento en el consumo de combustibles fósiles y las emisiones de gases causantes del efecto invernadero amenazan nuestra seguridad energética y pueden producir un cambio irreversible en el clima global.

Las tecnologías de procesamiento de un combustible convierten sustancias químicas como gasolina, amoníaco y metanol en una corriente rica en  $H_2$ . La principal vía para producir  $H_2$  a partir de  $CH_4$  es el reformado catalítico y los catalizadores de Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO han presentado una alta conversión de metano.

Debido a que es una reacción endotérmica, el reformado en seco de metano requiere altas temperaturas para lograr conversiones adecuadas de  $CH_4$  y  $CO_2$ , por lo que tanto la descomposición del metano como la sinterización del catalizador pueden producirse, limitando el funcionamiento a largo plazo del catalizador.

Los catalizadores a base de Ni son muy activos para esta reacción, pero se desactivan rápidamente bajo ciertas condiciones debido a la coquización; existen mejores opciones para el metal activo, pero en relación costo/beneficio el Ni es la que mejor favorece el estudio. Para aumentar la vida útil de los catalizadores a base de Ni se han utilizado tres estrategias principales [1]:

- 1) Reducir el tamaño de las partículas de Ni para bloquear la de las fibras de carbono.
- 2) Utilizar promotores metálicos.
- 3) Elegir soportes capaces de promover la gasificación del coque y activar el  $CO_2$ .

El efecto positivo del soporte de CeO<sub>2</sub> en la eliminación del carbono depende especialmente del método de preparación del catalizador, que afecta a la dispersión del Ni y a la interacción entre el metal y el soporte; la sustitución de la capa de carbono por el CeO<sub>2</sub>; la sustitución del Ce<sup>4+</sup> por otros cationes, que altera las propiedades de reactividad de la superficie [2].

Los catalizadores a base de Ni/CeO<sub>2</sub> fueron modificados en la adición de CaO como promotor, la síntesis se llevó a cabo mediante el método de impregnación húmeda incipiente, proceso por el cual ocurre la activación del metal base (Ni); Posteriormente realizando el reformado en seco de metano, obteniendo conversiones del 87.5% en  $CO_2$  y un 80% en  $CH_4$ . Fueron utilizados diversos métodos

de caracterización; DRX determinó las fases correspondientes del material, XRF determinó las cantidades que componen al material, DLS presentó los tamaños de partícula, mismos que presentaron variación en relación a los porcentajes de CaO añadidos, ATR midió los espectros de los materiales y DRIFT fue utilizado para realizar las pruebas de basicidad, corroborando que un material de características básicas se presenta como un material adecuado.

## ANTECEDENTES

Se presentan los trabajos más relevantes con relación a la producción de gas de síntesis e innovación en materiales catalíticos.

La síntesis de CeO<sub>2</sub> mediante el método del ácido cítrico por parte de Luisetto, *et. al.* señaló que los catalizadores tuvieron una notable estabilidad durante 50 h de tiempo en funcionamiento a 800 °C. La espectroscopia Raman mostró que la cantidad de defectos de oxígeno formado por los dopantes aliovalentes La y Sm fue mucho mayor que el formado por dopante Zr isovalente [2].

Un trabajo previamente realizado utilizando plasma en la caracterización por Odedario, *et. al.*, presenta un 39% de conversión de metano después de 12 h de tiempo de transmisión, lo cual es dos veces mayor a la conversión mostrada sobre la muestra calcinada térmicamente; se mostró una correlación entre la actividad catalítica de níquel soportado en CeO<sub>2</sub> y un metal de soporte. La síntesis de nanopartículas soportadas con níquel bajo micro-ondas de plasma resulta en un material completamente distinto comparado a la calcinación convencional [3].

La interfaz y la interacción Ni-CeO<sub>2</sub> son importantes y esenciales para el rendimiento anti-coque y anti-sinterización en los catalizadores de Ni/CeO<sub>2</sub>; Xiaoliang Yan, *et. al.*, implementó un enfoque de descomposición por plasma para la fabricación del catalizador Ni/CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> con la característica de que el CeO<sub>2</sub> está en estrecho contacto con las nanopartículas (NPs) del Ni. El catalizador Ni/CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-P muestra las mejores conversiones de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, así como alta relación H<sub>2</sub>/CO [4].

Implementar un catalizador bimetálico y a la par compuesto por otros elementos podría arrojar una hipótesis determinando que su conversión de metano será alta, sin embargo, Anita Horváth, *et. al.*, demostraron lo contrario, siendo que, el catalizador con menor conversión de metano fue el que contenía indio (In) y aluminio (Al) con una conversión inferior al 30%, a su vez, se obtuvo que el indio (In) cumple con un doble objetivo, modificar el óxido reducible y los metales [5].

Posteriormente se desarrolló un nuevo promotor bimetálico, en esta ocasión es el platino (Pt) en conjunto con el níquel (Ni), Daniel G. Araiza, *et. al.*, durante las pruebas DRM que todos los

catalizadores bimetalicos de Pt-Ni/CeO<sub>2</sub> presentan mejor estabilidad catalítica. Las propiedades catalíticas de los catalizadores de níquel-cerio en la reacción DRM mostraron una mejora debido a la presencia del platino en todas las composiciones. Los experimentos demostraron que Ni/CeO<sub>2</sub> muestra desactivación severa mientras que Pt/CeO<sub>2</sub> no lo hace [6].

Las fuertes interacciones metal-soporte juegan un papel clave en las propiedades catalíticas de Ni/CeO<sub>2</sub>. Como resultado de estas interacciones, Ni-CeO<sub>2</sub> es un catalizador de metano altamente eficiente, estable y económico para el reformado en seco a temperaturas relativamente bajas (700 K) [7].

La síntesis mediante combustión, ha dado como resultado un método sencillo, eficaz y fiable para preparar catalizadores, señalado por Víctor M., *et. al.* Los catalizadores estudiados presentaron gran estabilidad y alta actividad incluso en condiciones centradas, se denotó que los catalizadores produjeron una cantidad considerable de nano fibras de carbono en condiciones de funcionamiento, pero no representa ninguna desactivación al catalizador [8].

Uno de los elementos que se han utilizado en la búsqueda por un catalizador con mayores niveles de eficiencia es el zirconio (Zr), mismo que ha sido estudiado por A. Kambolis, *et. al.*, quienes determinaron que los óxidos binarios CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> y los catalizadores de níquel soportados sobre estos óxidos presentan una mayor estabilidad bajo el tratamiento térmico. Los catalizadores soportados sobre óxidos binarios son mucho más activos que los soportados sobre cerio puro [9].

Un estudio posterior en la optimización del Ni/CeO<sub>2</sub> y el Ni/CeZrO<sub>2</sub> es presentado por Alfonsina Pappacena, *et. al.*, mostrando el rol del neodimio (Nd) en la optimización de dichos catalizadores, demostraron que, codopando el CeO<sub>2</sub> con Nd y Zr, era posible controlar las propiedades superficiales del catalizador, como la basicidad y la movilidad del oxígeno en la superficie [10].

Valores recientes sobre el uso de zirconio (Zr) son mayores a los anteriores estudiados, consiguiendo eficiencias de 99.5% de conversión de metano, esto a la par del Ni/CeO<sub>2</sub>, además de la dispersión, reducir las nanopartículas metálicas también desempeñó un papel importante durante la reacción catalítica. Las vacantes de oxígeno superficiales mejoraron la adsorción y disociación del CO<sub>2</sub> [11].

Federica Menegazzo, *et. al.*, desarrollan el uso de lantano (La) para dopar un catalizador de Ni/CeO<sub>2</sub> para el reformado en seco de metano. La promoción de lantano de la muestra basada en Ni con soporte de ceria es eficaz para DRM. Todas las muestras que obtuvieron, presentan mayor actividad y estabilidad que las no promocionadas; esta mayor estabilidad está relacionada con el incremento de la capacidad redox de la ceria debido a la introducción del óxido de lantano [12].

Turap Y, *et. al.*, presentan una variante de catalizadores bimetalicos, en esta ocasión utilizando Co, los catalizadores monometálicos de Ni/CeO<sub>2</sub> y bimetalicos de Co-Ni/CeO<sub>2</sub> con diferentes contenidos de cobalto se prepararon mediante impregnación incipiente y se utilizaron para el proceso de reformado en seco de metano. El catalizador de Co-Ni/CeO<sub>2</sub> mostró actividad mucho mayor para el DRM que el Ni/CeO<sub>2</sub> a varias temperaturas. Presentó una alta termoestabilidad a 800 °C [13]. La estructura del material es presentada en la figura I.

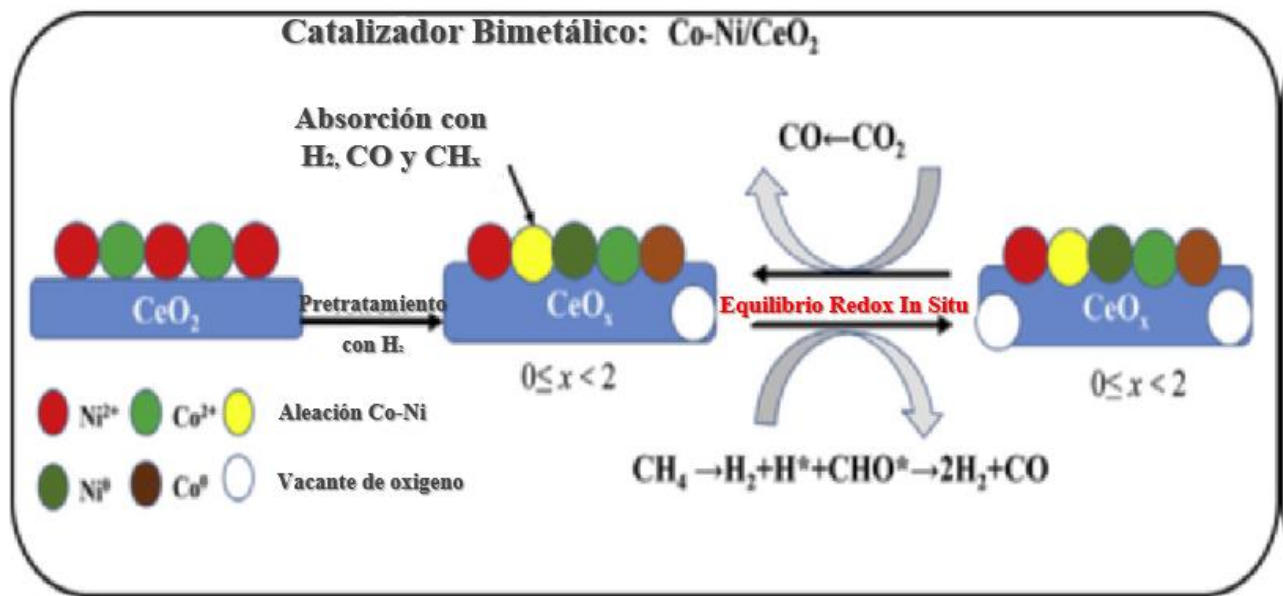


Figura I. Estructura molecular del catalizador bimetalico: Co-Ni/CeO<sub>2</sub> [13].

Zhoufeng Bian, *et. al.*, diseñaron catalizadores de Ni/CeO<sub>2</sub> con una morfología/estructura de CeO<sub>2</sub> ajustable que mostraron una buena actividad catalítica con una alta selectividad hacia el metano para la metanización de CO<sub>2</sub> a baja temperatura. El experimento DRFITS para confirmar el modelo propuesto y la mayor actividad del Ni/CeO<sub>2</sub>-NR se atribuyó a su mayor concentración de Ce<sup>3+</sup> en la superficie. Las características de catalizador Ni/CeO<sub>2</sub>-NR es que tiene una actividad catalítica superior en temperaturas de 200-250 °C y es presentado como el mejor de los catalizadores obtenidos durante su estudio [14].

Constantinos M, *et. al.*, presentan diferentes tipos de síntesis para el  $\text{CeO}_2$ , analizaron la síntesis hidrotermal, por descomposición térmica, por precipitación y sol-gel, de los cuales obtuvieron el resultado de que el 5 wt% de Ni soportado en  $\text{CeO}_2$  preparado por distintos métodos, exhibe distintas estructuras y morfologías con grandes diferencias en la actividad catalítica de DRM a 750 °C. Señalaron al proceso por precipitación como el de menor cantidad de carbono formado y a los catalizadores Ni/ $\text{CeO}_2$ -HT (hidrotermal) y Ni/ $\text{CeO}_2$ -PT (precipitación) como los que obtuvieron una cantidad similar de  $\text{CH}_4$  descompuesto que aumentó en ~1.6 y 1.3 veces para los catalizadores Ni/ $\text{CeO}_2$ -TD (descomposición térmica) y Ni/ $\text{CeO}_2$ -SG (sol-gel) [15].

Le Saché, *et. al.*, presentan los efectos sobre las conversiones causados por la adición de promotores al catalizador de Ni/CeAl. El catalizador promovido con Sn mostró un marcado aumento de las conversiones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  al principio, antes de una caída de la actividad catalítica y de alcanzar conversiones estables similares a las del catalizador base de Ni/CeAl, los resultados del catalizador base Ni/CeAl lo catalogan como el mejor, con una notable ventaja en las primeras etapas de la reacción. Han desarrollado catalizadores multicomponentes de Ni/ $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  altamente eficaces para la conversión de  $\text{CO}_2$  mediante el reformado en seco del metano. Las combinaciones bimetalicas como Ni-Pt y Ni-Sn han demostrado un comportamiento distinto. En particular, el Ni-Sn soportado sobre  $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  parece ser un material prometedor, mostrando buenas relaciones  $\text{H}_2/\text{CO}$  y altas conversiones de  $\text{CO}_2$  [16].

C. Wang, *et. al.*, presentan los estudios más actuales sobre reformado en seco de metano por foto asistencia, detallan que se trata de un método que reduce la temperatura de reacción y mitiga el gasto de energía térmica. Su investigación se centra en los diseños de fotocatalizadores para el DRM que podrían aprovechar la luz, se resaltan los siguientes puntos: Uso de catalizadores semiconductores con nanopartículas metálicas activas para DRM, los híbridos o aleaciones de metales del grupo 11 y del grupo 8 han demostrado oscilaciones colectivas de electrones restringidos en pequeños volúmenes metálicos. Los metales del grupo 11 mostraron una fuerte absorción de LSPR que obtuvieron mediante energía solar, y los metales del grupo 8 activaron los gases de alimentación  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ , también se han utilizado otros mecanismos utilizados para la DRM foto asistida, como el efecto fototérmico la transición interbanda, el campo electrónico inducido por la polarización, la luz producidos por la luz, etc. Sin embargo, se trata de un proceso novedoso y que aún requiere más estudios para ser utilizado [17]. En la figura II se muestra una representación de los novedosos métodos de fotocatalisis por DRM.

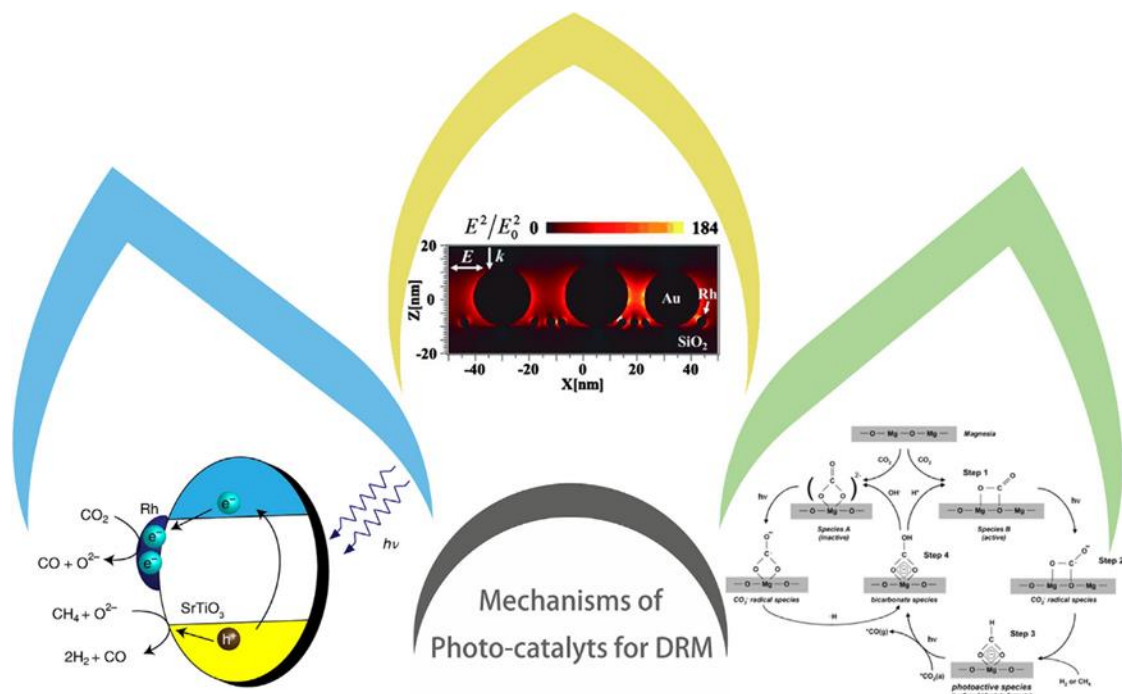


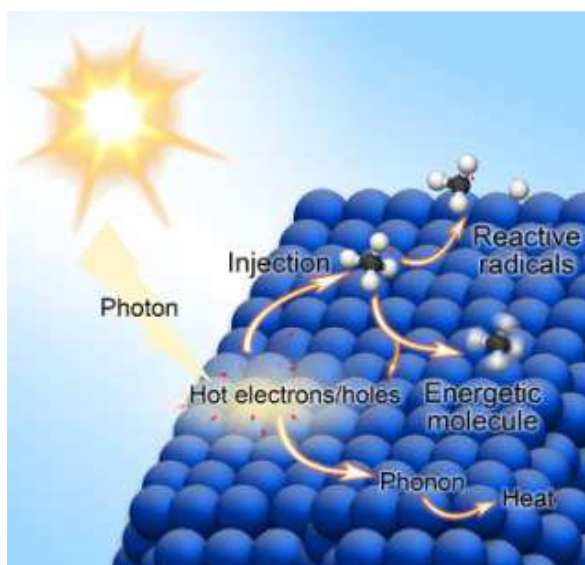
Figura II. Figuras esquemáticas de algunos mecanismos típicos del fotocatalizador para DRM [17].

De igual manera, Kristijan Lorber, *et. al.*, estudian los efectos de la luz sobre los catalizadores, sus resultados arrojaron que sobre Ni/CeO<sub>2-x</sub> la simulación de las propiedades electromagnéticas revelaron que la presencia de Ce<sup>3+</sup> en la ceria parcialmente reducida es crucial para la absorción de la luz visible. El ensayo de DRM asistido por luz demostró que las tasas de metano y CO<sub>2</sub>, así como la selectividad del hidrógeno, mejoran notablemente en comparación con los experimentos accionados térmicamente a idénticas temperaturas del catalizador, obtuvieron una carga óptima de metal activo del 2% de peso de níquel, lo que permite una alta velocidad de reacción (fotocatalítica), una eficiencia energética del 33% y una mínima acumulación de carbono. La tasa de DRM asistida por la luz depende de la longitud de onda y alcanza un máximo en torno a los 500 nm, que también desencadena la mayor mejora de las regiones del campo electromagnético. Existen dos mecanismos simultáneos durante la iluminación con luz blanca: la transferencia de carga fotocatalítica entre fases que emplea fotones con energía superior a la banda prohibida de la ceria parcialmente reducida y la mejora de las regiones del campo electromagnético sobre las nanopartículas de níquel, estimulada por la absorción de fotones de baja energía por debajo de la banda prohibida [18].

Por su parte, Wu S, *et. al.*, hacen mención compartida respecto a los beneficios del uso de luz contra el método habitual térmico, la luz puede ser concentrarse fácilmente en los catalizadores para ahorrar energía en comparación con la termocatálisis tradicional que tienen que ser calentados en su totalidad. En segundo lugar, la absorción de la luz en los catalizadores puede conducir a una



eficiente conversión de energía fototérmica en las nanopartículas del catalizador. El efecto fototérmico calienta rápidamente los catalizadores a las temperaturas adecuadas para impulsar el proceso de DRM con la selectividad deseada. En cambio, el entorno gaseoso circundante puede seguir manteniendo una temperatura más baja, ahorrando el consumo total de energía. La eficiencia de conversión de luz en combustible del proceso DRM en el Ni/CeO<sub>2</sub> fue de hasta el 23.4% UV-visible-IR de 36.34 W/m<sup>2</sup>, lo que aumentó la temperatura de la superficie del catalizador hasta los 807 °C. Esta temperatura era lo suficientemente alta como para la reacción de DRM se diese en el catalizador. Tras una reacción continua de 100 horas, la tasa de consumo de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> para la reacción DRM sólo se redujo ligeramente en un 7.6% y un 8.0%, respectivamente, lo que indica la gran durabilidad del Ni/CeO<sub>2</sub> en las condiciones de reacción impulsadas por la luz [19]. Lo anterior descrito se puede visualizar en la figura III.



**Figura III.** Representación del flujo de energía en una nanopartícula de metal bajo iluminación de la luz [19].

Li B, *et. al.*, presentan la síntesis mediante el método de equilibrio químico “one pot” sobre catalizadores de Ni/CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, donde obtuvieron que: la introducción de CeO<sub>2</sub> dificultó la formación de especies de nifilosilicato y debilitó la interacción entre el Ni y la sílice. A pesar del efecto negativo sobre la interacción metal-soporte, el CeO<sub>2</sub> que rodea a la nanopartícula de níquel puede evitar la sinterización de la nanopartícula de Ni. Por tanto, los catalizadores Ni-Ce/SiO<sub>2</sub> poseen una excelente capacidad anti-sinterización.

Los catalizadores Ni-Ce5-2/SiO<sub>2</sub> y Ni-Ce5-3/SiO<sub>2</sub> poseían una fuerte capacidad anti-sinterización y resistencia al carbono, mostrando así una alta actividad inicial y una buena estabilidad. La conversión de CH<sub>4</sub> disminuyó del 81.3 al 75.6% y del 82.2 al 78.2% a lo largo de 24 h

respectivamente. El estudio cinético que realizaron ilustró que la introducción de  $\text{CeO}_2$  en el catalizador de sílice porosa a base de níquel podía disminuir eficazmente la energía de activación de la descomposición del  $\text{CH}_4$  y la disociación del  $\text{CO}_2$  lo que mejora así la actividad catalítica y la resistencia al carbono [20]. El reformado en seco de metano aplicado a un catalizador se muestra en la figura IV.

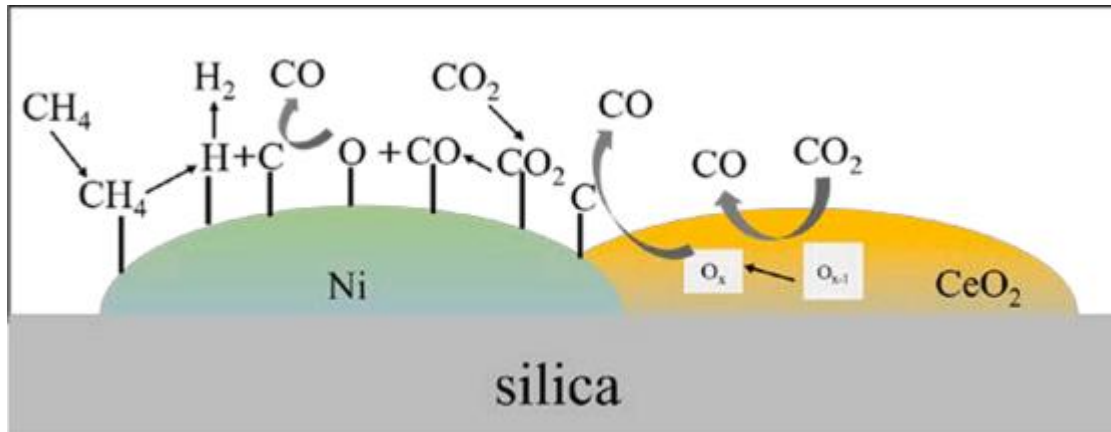


Figura IV. Mecanismo del DRM sobre un catalizador Ni-CeX-Y/SiO<sub>2</sub> [20].

Lustemberg, *et. al.*, presenta la naturaleza de los sitios activos en el catalizador de Ni/CeO<sub>2</sub>, mismos que dan como resultado que el calor de adsorción del Ni en el CeO<sub>2</sub>(111) a 26.8 °C parte de 345 kJ/mol, disminuye en los primeros 0.15 ML a 323 kJ/mol, y aumenta después. Este comportamiento lo han atribuido a la unión de monómeros de Ni y a los bordes de paso más estables y a la saturación de estos bordes. Las interacciones Ni-CeO<sub>2</sub> en los bordes conducen a la estabilización tanto de la molécula absorbida como de su producto de disociación CH<sub>3</sub> + H, produciendo catalizadores activos. Comparando con otros sistemas metal-CeO<sub>2</sub>, demuestran que, si se elige la combinación "correcta" de metal y óxido y se manipula la combinación de metal y óxido, el catalizador se estabiliza [21].

En la Tabla 1 se reúnen todos los resultados obtenidos previamente, haciendo uso del níquel como metal activo y el óxido de cerio como soporte.

**Tabla 1.** Comparativa de estudios en conversión CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>

<b>Metal activo</b>	<b>Soporte</b>	<b>Método de síntesis</b>	<b>Conversión de CH<sub>4</sub></b>	<b>Conversión de CO<sub>2</sub></b>	<b>Referencia</b>
Ni	CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	Calcinación térmica	78%	88%	2
Ni	CeO <sub>2</sub>	Plasma	39%	70%	3
Ni	CeO <sub>2</sub> /Zr/ La/ Sm	Ácido cítrico	48%	60%	4
Ni-In	CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Deposición-precipitación	25%	40%	5
Pt-Ni	CeO <sub>2</sub>	Precipitación	85%	90%	6
Ni	CeO <sub>2</sub>	-	50%	-	7
Ni	CeO <sub>2</sub>	Combustión	90%	-	8
Ni	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Coprecipitación/calcinación	38%	52%	9
Ni	CeO <sub>2</sub> / ZrO / Nd	Coprecipitación	58%	98%	10
Ni	CeO <sub>2</sub> / Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZnO	Impregnación húmeda	-	52.1/ 69.3 / 26.6 %	11
Co-Ni	CeO <sub>2</sub>	Impregnación	80%	80%	13
Ni	CeO <sub>2</sub>	Impregnación	22%	95%	16
Ni	CeO <sub>2</sub>	Ácido cítrico	90%	90%	17
Ni	CeO <sub>2</sub>	Impregnación húmeda	90%	90%	18
Ni	CeO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub>	“One-pot”	82%	82%	20

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

El cambio climático producido por emisiones excesivas de gases de efecto invernadero es un tema presente a nivel mundial, siendo el principal argumento minimizar este fenómeno desequilibrado por la actividad humana, buscando fuentes de energía menos contaminantes en comparación con aquellas que usan los combustibles fósiles.

El gas natural, que tiene al  $\text{CH}_4$  como su componente principal, se considera una buena opción entre todas las posibles fuentes de  $\text{H}_2$  y gas de síntesis porque es limpio, abundante y de fácil conversión. Cabe destacar que el proceso de producción de gas de síntesis mediante reformado de metano con dióxido de carbono, también llamado reformado en seco, es una alternativa promisorio a nivel ambiental pues la reacción permitiría en cierta medida reducir la contribución del “efecto invernadero” de ambos gases (metano y dióxido de carbono) en la atmósfera. Los catalizadores por su parte presentan dos principales obstáculos que disminuyen su vida útil, la generación de coque y la sinterización.

## **JUSTIFICACIÓN**

La alta demanda de combustibles fósiles en la actualidad sumada a la esperada en un futuro, contribuye a darle una mayor importancia al desarrollo de nuevos materiales catalíticos de alta eficiencia.

En los últimos años, diversos materiales han sido presentados con el pasar del tiempo, dentro de los cuales se encuentra el óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) en conjunto con el níquel (Ni) utilizándolo como metal activo, el cual, se va convirtiendo en un material con alta relevancia en la creación de nuevos catalizadores y mejora para los ya existentes. Por consiguiente, el desarrollo e implementación de materiales catalíticos con mayor activación representa un alto nivel de interés.

Las moléculas de  $\text{CO}_2$  tienen una naturaleza ácida suave. Este hecho indica que la presencia de fases con fuerte basicidad tales como óxidos pueden mejorar la capacidad de adsorción de dióxido de carbono. Estudios han demostrado que la adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre el óxido de calcio se realiza a  $550^\circ\text{C}$  y es un gran candidato para eliminar gases de efecto invernadero  $\text{CO}_2$  “in situ” de un combustor.

En la presente investigación se da a conocer la implementación del óxido de calcio (CaO) como promotor para catalizadores compuestos por Ni/CeO<sub>2</sub>, activándolo mediante reformado en seco de metano (DRM) en busca de resultados favorables para la obtención de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> por medio de un catalizador básico.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Estudiar la reacción de reformación en seco del metano utilizando catalizadores de Ni/CeO<sub>2</sub> con CaO como promotor.

### **Objetivos específicos**

1. Modificar mediante el uso de promotores alcalinos el grado de basicidad de los catalizadores.
2. Caracterizar y determinar el grado de basicidad de los catalizadores.
3. Evaluar los efectos de los promotores de los catalizadores en la reformación en seco del metano.

## **HIPÓTESIS**

El catalizador Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO poseerá una mayor duración en el tiempo de reacción en reformación en seco del metano, debido a los sitios básicos provocados por el CaO, que a su vez ayudaron a la disociación del CO<sub>2</sub> teniendo mejores conversiones en CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>.

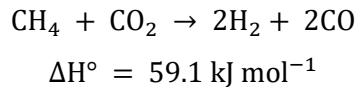
# Capítulo 1

## MARCO TEÓRICO

*En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos bajo los que se realizó el trabajo de investigación.*

## 1.1 Reformado en seco de metano

El reformado en seco de metano (DRM) es un proceso químico que consiste en convertir metano y dióxido de carbono, identificados como los gases de efecto invernadero (GEI) más abundantes del mundo, al gas de síntesis (hidrógeno y monóxido de carbono), con una relación molar de H<sub>2</sub>/CO equivalente a 1. Como resultado, este proceso tiene el potencial de mitigar los desafíos ambientales asociados con las emisiones de GEI y convertir el biogás y el gas natural en gas de síntesis. Este proceso es gobernado por la siguiente reacción [22]:



### Energía libre de Gibbs

Es toda aquella energía que puede utilizarse para realizar un trabajo. Se trata de un potencial termodinámico o una función de estado termodinámico que nos permite estimar la condición de equilibrio y la espontaneidad para una reacción química a condiciones de presión y temperatura constante y se expresa con la letra “G”. La ecuación que domina este fenómeno es:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Ec 1. Cálculo de la energía libre de Gibbs.

Donde:

**ΔG:** Es el cambio de energía de Gibbs.

**ΔH:** Representa el cambio de entalpía.

**T:** Temperatura.

**ΔS:** Cambio de entropía.

### Formación de coque

Durante el proceso del reformado en seco de metano, la deposición de coque se da, debido a las altas temperaturas de funcionamiento. La mayoría de los catalizadores utilizados en la industria del reformado consisten en níquel soportado, esto a su vez representan una pérdida en la actividad del catalizador [35].

### 1.1.1 Catalizadores

Los catalizadores son sustancias químicas encargadas de acelerar o retardar una reacción (según sea el uso deseado del catalizador) sin participar como reactivos ni ser considerados como productos de la reacción; los catalizadores se clasifican en dos diferentes tipos:

- Positivos o promotores: Este tipo de catalizadores se encargan de disminuir la energía de activación, energía mínima necesaria para llevar a cabo una reacción, es decir, este tipo de catalizadores acelera el tiempo en el que se lleva a cabo una reacción químicamente posible.
- Negativos o inhibidores: Este tipo de catalizadores trabajan en sentido opuesto a los catalizadores positivos, son los encargados de disminuir la velocidad a la que se lleva a cabo una reacción.

Un catalizador debe ser solo un intermediario en la reacción, es decir, no debe estar presente como producto ni como reactivo en una reacción global [23]. Para el presente trabajo se estudió el tiempo de activación y el porcentaje de conversión de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  para catalizadores de  $\text{Ni/CeO}_2\text{-CaO}$ , cada uno con un porcentaje de  $\text{CaO}$  distinto. La figura 1.1 es una representación de la estructura de los catalizadores presentados en este trabajo.

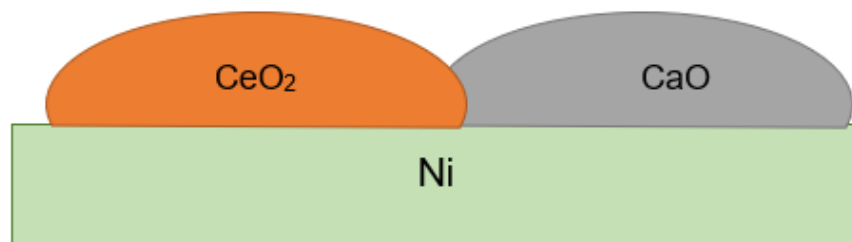


Figura 1.1. Estructura molecular de un catalizador  $\text{Ni/CeO}_2\text{-CaO}$ .

### 1.1.2 Metal activo

Debido a su bajo costo, disponibilidad y alta actividad catalítica, los catalizadores de níquel son ampliamente utilizados. Sin embargo, a pesar de su aparente conveniencia para aplicaciones industriales, la alta formación de coque asociada al uso de estos catalizadores conduce a su desactivación y constituye un importante inconveniente operativo.

Varios investigadores han analizado la capacidad de los catalizadores de aleación (generalmente bimetalicos) para superar las limitaciones operativas y económicas impuestas por los catalizadores



de base noble y no noble, respectivamente. Este enfoque en el diseño del catalizador tiene el potencial de abordar el problema de desactivación observado para los catalizadores no nobles atribuido a su sinterización y baja resistencia a la deposición de coque, además de superar el alto costo y la falta de disponibilidad de los catalizadores nobles resistentes al coque. La adición de pequeñas cantidades de metales nobles (Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Au) o metales no nobles (Ni, Co, Cu, Fe) a los catalizadores convencionales de base no noble mejoró la actividad catalítica y la estabilidad del catalizador bimetalico resultante en comparación con sus derivados monometálicos originales. [22]. La disociación del metano en la reacción por DRM se representa en la figura 1.2.

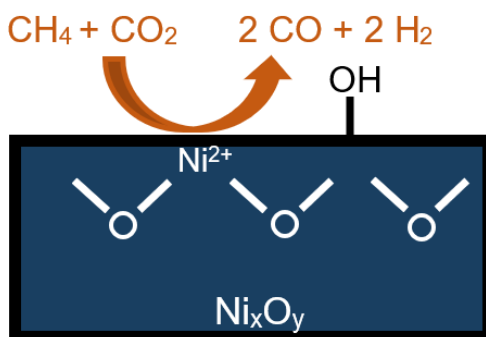


Figura 1.2. Representación de la disociación del  $\text{CH}_4$  mediante DRM [32].

### 1.1.3 Soportes

Los materiales de soporte proporcionan ciertas propiedades de textura y fisicoquímicas que juegan un papel importante en mantener el catalizador bien disperso y resistente al carbono. Los soportes muy porosos y de gran superficie específica son deseables para proporcionar una alta actividad y una buena dispersión. Además, la interacción entre la especie activa y el material de soporte afecta la estabilidad y reducibilidad del catalizador [22].

A pesar de los recientes esfuerzos por desarrollar catalizadores de Ni soportados por  $\text{CeO}_2$  que presenten una elevada actividad catalítica de DRM y resistencia al carbono, no se ha logrado una comprensión fundamental del método de síntesis sobre la contribución de las rutas de deposición y eliminación del carbono, por lo que sabemos. La síntesis del  $\text{CeO}_2$  mediante diferentes métodos podría conducir a diversas variaciones en sus propiedades fisicoquímicas, pero también en la superficie del metal cuando la ceria se utiliza como soporte. Esto último está bien demostrado debido a la existencia de fuertes interacciones metal-soporte (SMSI) entre las partículas de Ni y el  $\text{CeO}_2$  [21]. La disociación del  $\text{CO}_2$  en la reacción por DRM se representa en la figura 1.3.

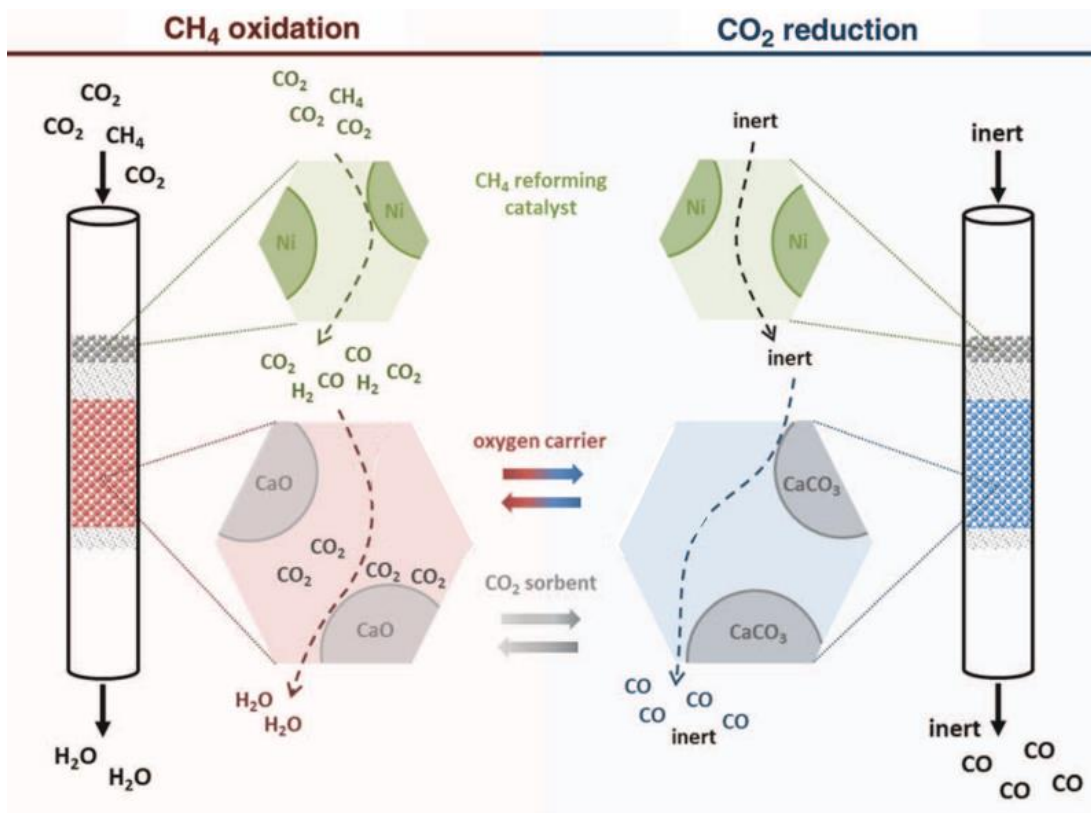


Figura 1.3. Representación del proceso de disociación de CO<sub>2</sub> [33]

#### 1.1.4 Promotores

Los promotores consisten en una sustancia química que se agrega al catalizador con el objeto de mejorar las propiedades catalíticas. Son poco o nada activas por sí solas, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación. El promotor por lo general presenta diferentes tipos de efectos en el catalizador, los cuales son efectos físicos, y/o efectos químicos o electrónicos. Los efectos físicos mantienen la integridad física del soporte y/o del agente catalítico, mientras que los efectos químicos aumentan la actividad intrínseca del agente catalítico y también son usados como inhibidores de reacciones químicas laterales no deseadas [23].

El uso del óxido de calcio (CaO) como un promotor se da al conocer las características químicas y físicas del mismo; Las moléculas de CO<sub>2</sub> tienen una naturaleza ácida suave. Este hecho indica que la presencia de fases con fuerte basicidad tales como óxidos pueden mejorar la capacidad de adsorción de dióxido de carbono.

Para el ámbito que nos interesa en catálisis, estudios mostraron que la adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre el óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) se realiza a 823 K. El  $\text{CaCO}_3$  formado se puede obtener a partir de la reacción de  $\text{CaO}$  y  $\text{CO}_2$ , proceso que involucra la recuperación de  $\text{CO}_2$ . La figura 1.4 representa el posicionamiento de los elementos en los procesos de conversión y captura.

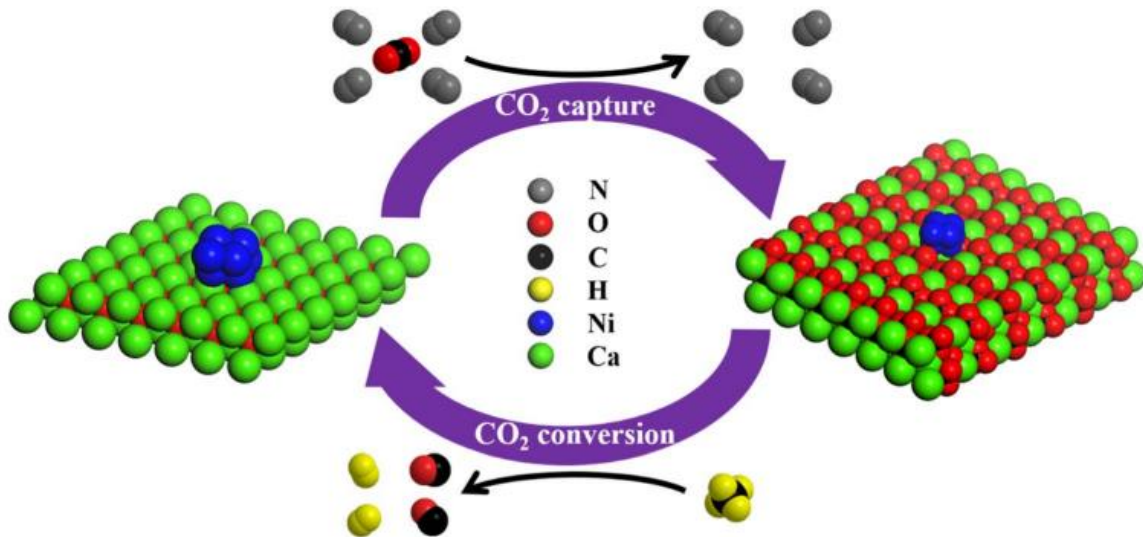


Figura 1.4. Representación del Ca con el soporte [34].

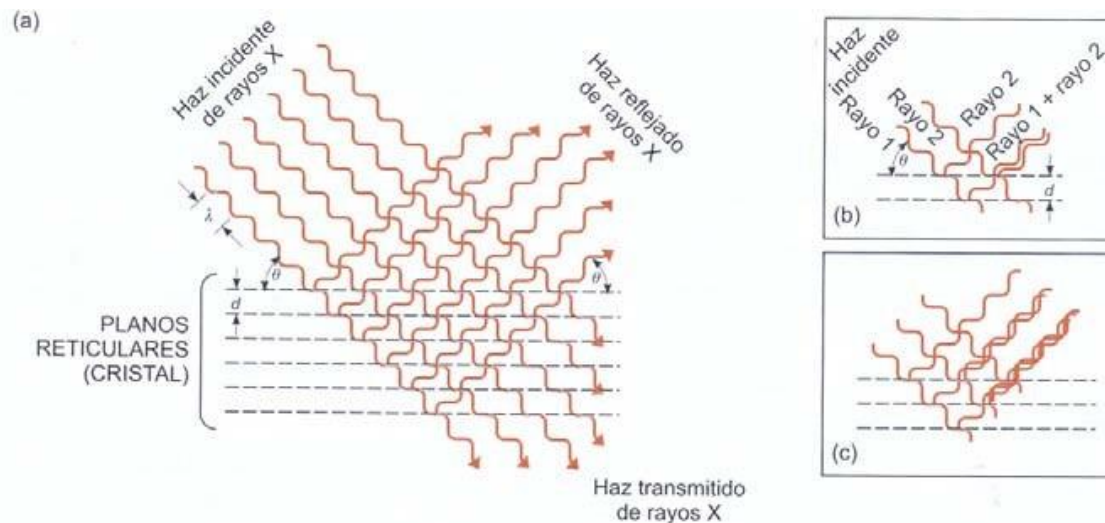
Sorbentes basados en calcio han recibido gran atención como candidatos para eliminar los gases de efecto invernadero  $\text{CO}_2$  “in situ” de combustores, o de gas combustible para obtener gases ricos en  $\text{H}_2$ . El  $\text{CaO}$  en estos sistemas se utiliza para separar el  $\text{CO}_2$  de los gases y forma  $\text{CaCO}_3$ . [24].

## 1.2 Técnicas de caracterización

### 1.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los métodos difractométricos se basan en la difracción de radiaciones que produce la materia cristalina. Entre estos métodos (de Rayos X, de electrones, de neutrones, según la longitud de onda de la radiación aplicada) la DRX supone el más versátil y utilizado.

Los Rayos X corresponden a la parte del espectro electromagnético comprendida entre la radiación ultravioleta y los rayos gamma. Se trata de una radiación capaz de atravesar cuerpos opacos a la luz, de ahí su utilidad. El fenómeno de la difracción de Rayos X es ejemplificado en la figura 1.5.



**Figura 1.5.** El fenómeno de la difracción de Rayos X. Interacción de los Rayos X con la materia cristalina (a), interferencia constructiva (en fase) que origina difracción (b), interferencia destructiva (en desfase), no se produce la difracción (c) [26].

La anchura y altura (intensidad) de los picos depende principalmente de la cantidad de muestra, del tamaño de los cristales, del poder reflectante de las fases minerales y de su grado de cristalinidad. El método del polvo cristalino es la técnica de DRX más usada en la actualidad, mediante la cual, teóricamente, se consigue que los cristales presenten todas las orientaciones posibles y haya más posibilidades para que alguno de los rayos difractados cumpla la ley de Bragg [26].

### Ley de Bragg

Cuando los Rayos X son dispersados por una red cristalina, se observan picos de intensidad dispersada, que corresponden a las siguientes condiciones:

1. El ángulo de incidencia = ángulo de dispersión.
2. La diferencia de longitud de trayectorias es igual a un número entero de longitudes de onda.

La condición de máxima intensidad contenida en la ley de Bragg, nos permite calcular detalles sobre la estructura cristalina, o si se conoce la estructura cristalina, determinar la longitud de onda de los Rayos X incidentes sobre el cristal.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

**Ec 2.** Cálculo de la Ley de Bragg

$\lambda$  = Longitud de onda.

$d$  = Espaciamiento de red.

$n$  = Orden.

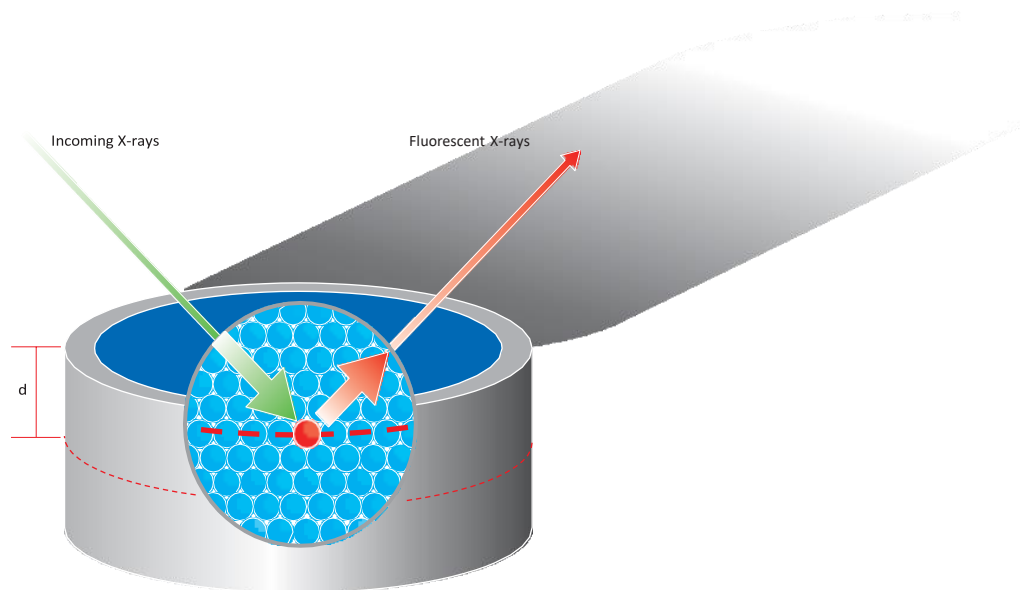
$\theta$  = Máxima difracción.

### 1.2.2 Fluorescencia de Rayos X de dispersión por longitud de onda (WDXRF)

El XRF es un método analítico para determinar la composición química de todo tipo de materiales. Los materiales pueden estar en forma sólida, líquida, en polvo, filtrada o de otro tipo. En ocasiones, el XRF también puede utilizarse para determinar el grosor y la composición de capas y revestimientos.

El método es rápido, preciso y no destructivo, y suele requerir una preparación mínima de la muestra. En el XRF, los Rayos X producidos por una fuente irradian la muestra. Los elementos presentes en la muestra emitirán una radiación de Rayos X fluorescente con energías discretas (equivalentes a los colores de la luz óptica) que son características de estos elementos. Una energía diferente equivale a un color diferente. Midiendo las energías (determinando los colores) de la radiación emitida por la muestra es posible determinar qué elementos están presentes.

Este paso se denomina análisis cualitativo. Midiendo las intensidades de las energías emitidas (colores) es posible determinar qué cantidad de cada elemento está presente en la muestra. Este paso se denomina análisis cuantitativo [27]. La caracterización por fluorescencia de Rayos X se muestra en la figura 1.6.



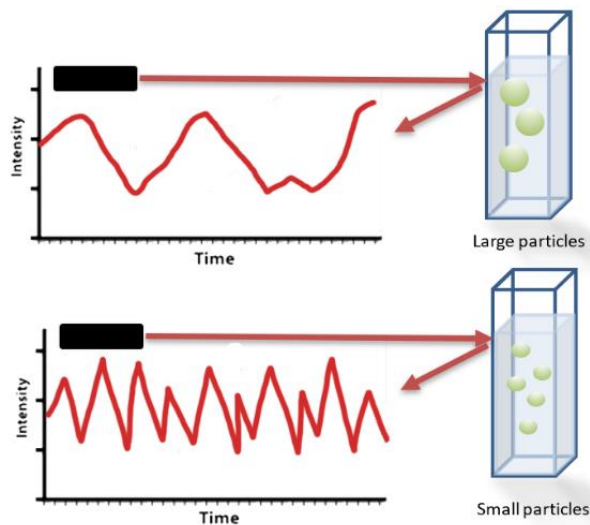
**Figura 1.6.** Representación del funcionamiento de la fluorescencia de Rayos X [27].

### 1.2.3 Tamaño de partícula por DLS

La dispersión de luz dinámica consiste en enfocar un láser sobre partículas disueltas y analizar la luz dispersa para revelar su tamaño.

Este principio bien establecido se utiliza en la dispersión de luz dinámica (DLS), o también llamada espectroscopia de correlación de fotones, que es un método analítico muy popular y altamente adaptable que se aplica en diferentes campos de las ciencias de la vida y de los materiales, así como en los procesos de control de calidad industrial.

Las fluctuaciones de la dispersión elástica de la luz láser debidas al movimiento browniano individual de las partículas en un disolvente pueden utilizarse para determinar la distribución del tamaño de las partículas en tiempo real. La técnica DLS suele utilizar luz láser visible no invasiva que se enfoca en una solución, suspensión, emulsión o aerosol de la muestra dentro de un contenedor de muestras o aerosol dentro de un contenedor de muestras, normalmente una cubeta o un capilar [28]. La figura 1.7 muestra cómo se representa la lectura de las muestras.



**Figura 1.7.** Representación ilustrativa de la lectura para obtención del tamaño de partícula.

### 1.2.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

FT-IR, recoge los datos espectrales de las longitudes de onda en una pasada. Aquí, una fuente continua genera luz IR en una amplia gama de longitudes de onda infrarrojas. La luz infrarroja pasa a través de un interferómetro y luego se dirige a la muestra [29]. El principio se presenta en la figura 1.8.

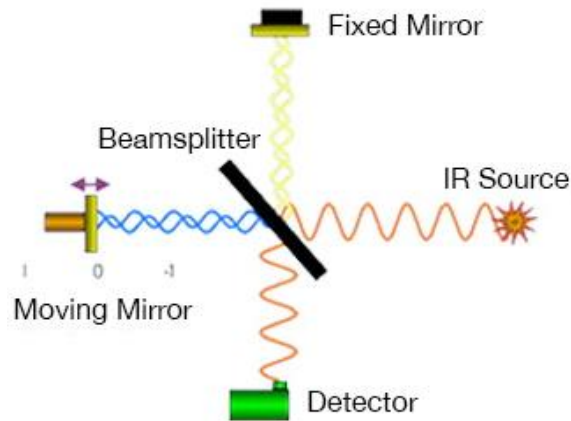


Figura 1.8 Funcionamiento de la técnica FT-IR [29].

En el caso de la técnica FTIR, se usa la interferometría para registrar información sobre el material al que se aplica el haz de infrarrojos. La transformada de Fourier tiene como resultado una serie de espectros que los analistas pueden usar para identificar o cuantificar el material. La figura 1.9 ejemplifica el principio de funcionamiento.

- Se obtiene un espectro FTIR de los interferogramas «descodificados» como espectros reconocibles.
- Los patrones de los espectros facilitan la identificación de la muestra, ya que las moléculas tienen huellas de infrarrojos específicas.

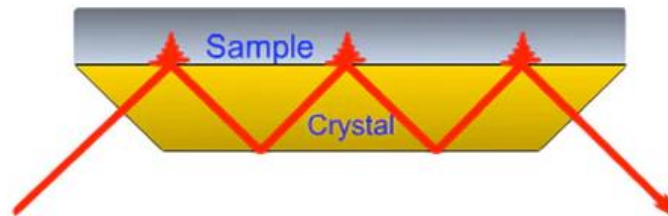


Figura 1.9. Ejemplo ilustrativo de como las ondas infrarrojas influyen en la muestra [29].

### 1.2.4.1 Reflectancia Total Atenuada (ATR)

ATR significa reflexión total atenuada y se ha convertido en la técnica estándar para la medición de espectros FT-IR. Un accesorio ATR funciona midiendo los cambios que ocurren en un haz IR reflejado internamente cuando el haz entra en contacto con una muestra. Un haz de infrarrojos se dirige hacia un cristal ópticamente denso con un alto índice de refracción en un cierto ángulo. Esta reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal hacia la muestra que se mantiene en contacto con el cristal [30]. El principio para la técnica de caracterización por ATR se muestra en la figura 1.10.

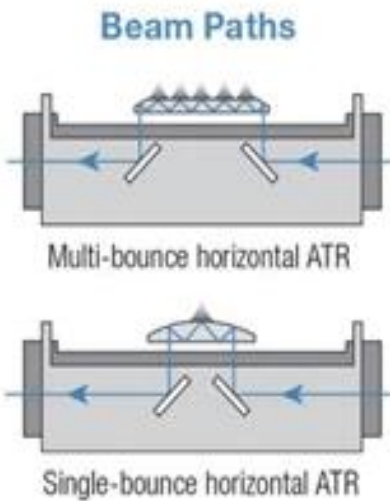


Figura 1.10. Funcionamiento del dispositivo de caracterización ATR [30].

ATR es ideal para muestras muy absorbentes o espesas que a menudo producen picos intensos cuando se miden por transmisión.



### 1.2.4.2 Reflectancia difusa en la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (DRIFT)

La reflectancia difusa verdadera resulta de la penetración de la radiación incidente en una o más partículas de la muestra y la posterior dispersión desde la matriz de la muestra. El principio se muestra en la figura 1.11.

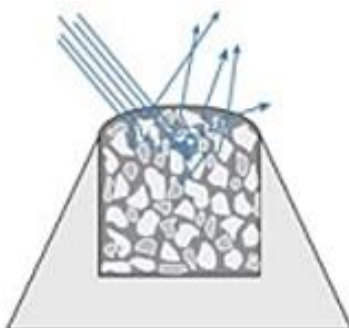


Figura 1.11. Ejemplificación gráfica del muestro por reflectancia difusa [31].

Un accesorio DRIFTS funciona dirigiendo la energía IR hacia una copa de muestra llena con una mezcla de la muestra y una matriz transparente IR (como KBr). La radiación IR interactúa con las partículas y luego se refleja en sus superficies, lo que hace que la luz se difunda o se disperse a medida que se mueve por la muestra.

Por lo general, se recopila un fondo con el accesorio DRIFTS en su lugar y la copa se llena solo con la matriz IR. El dispositivo DRIFT es utilizado para el análisis de muestras orgánicas o inorgánicas que se pueden moler en un polvo fino y mezclarse en una matriz de polvo como el bromuro de potasio (KBr) [31].

# Capítulo 2

## MATERIALES Y MÉTODOS

*En este capítulo se describen los materiales y equipos utilizados, así como, los métodos de caracterización DRX, WDXRF, DLS, FT-IR (ATR, DRIFT) y la síntesis de los catalizadores.*

## 2.1 Síntesis de los catalizadores

En la Tabla 2 se observan las cantidades por cada componente del catalizador utilizadas en la síntesis.

Tabla 2. Pesos correspondientes a cada muestra Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO.

	CeO <sub>2</sub> (g)	CaO (g)	Ni (g)
NC1	0.45	-	3.1
NC2	0.425	0.03302	
NC3	0.4	0.066	
NC4	0.375	0.099	
NC5	0.35	0.132	

Se tomaron 3.1g de Nitrato Níqueloso RA (Fermont Cat. No. 41731) y en 5 crisoles, se añadieron las respectivas cantidades de Oxido de Cerio (IV) (Aldrich Cat No. 544841), previo a la realización del reformado en seco, se debe hacer la reducción del soporte, se tiene NiO-CeO<sub>2</sub> y para llevar a cabo la reacción es necesario reducirlo a Ni-CeO<sub>2</sub>, diluyendo el Ni y calentándolo a 100°C durante un periodo de 20 mins.

### 2.1.1 Síntesis de los soportes

El soporte de CeO<sub>2</sub> (Aldrich Cat. No. 544841) fue impregnado mediante el método de impregnación húmeda incipiente. En la síntesis se añaden las respectivas cantidades de CeO<sub>2</sub> y de CaO como se señala en la Tabla 2, misma que se diluye en 4 ml de agua, la mezcla resultante se agita y mezcla durante unos minutos hasta obtener una solución líquida. Posteriormente se realiza el secado del CeO<sub>2</sub>-CaO a 130°C durante 1 h, por último, la muestra se calcinó a 600 °C durante 4 horas en una mufla. En el diagrama de la figura 1.5 se resume el proceso.

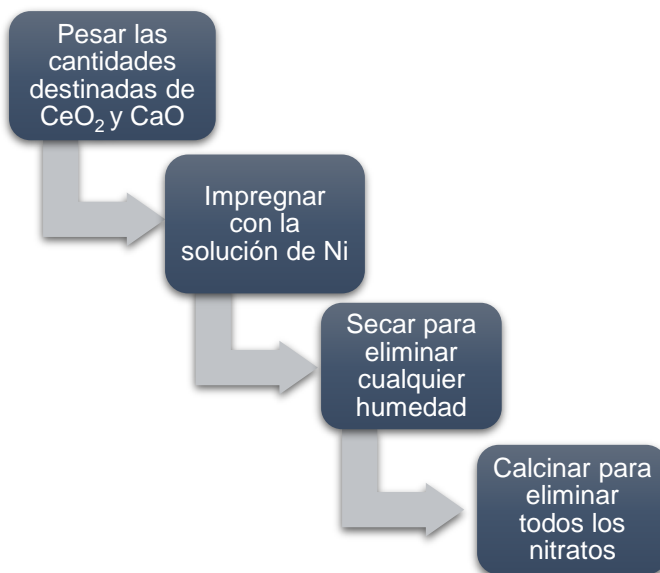


Figura 2.1. Diagrama del proceso de síntesis de los soportes.

### 2.1.2 Impregnación húmeda incipiente

El método de impregnación es el que se utiliza habitualmente en la industria para producir la fase activa en la superficie del soporte. Los precursores se incorporan al soporte por precipitación o cristalización sobre él, a partir de una disolución de la sal metálica, evaporando a sequedad el disolvente. El método de impregnación por humedad incipiente se utiliza en aquellos casos en los que se pretende conseguir catalizadores con cargas metálicas elevadas [25].

En la figura 2.2 se muestra la disolución del Ni, sobre una parrilla eléctrica es calentado a una temperatura de 100 °C durante un periodo de 20 minutos.



Figura 2.2. Disolución del Ni.

Una vez hecha la disolución se comienza con el proceso de impregnación, como es mostrado en la figura 2.3, mediante la técnica de goteo se agrega la solución de Ni a los crisoles que contienen el soporte a base de  $\text{CeO}_2$  y el promotor de  $\text{CaO}$ . Se busca que el porcentaje adicionado del metal activo sea del 20%.

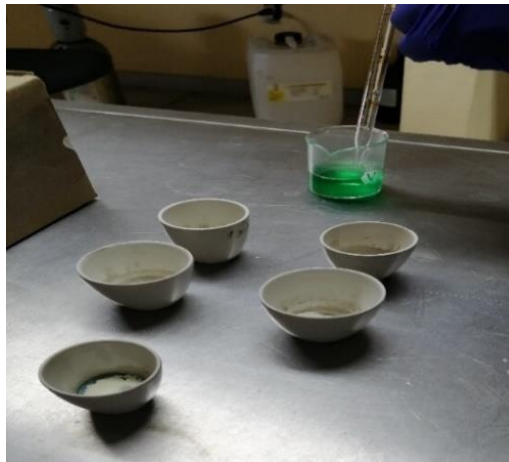


Figura 2.3. Adición del Ni mediante técnica de goteo a las muestras  $\text{CeO}_2$ - $\text{CaO}$ .

Al finalizar el proceso de impregnación se procede a secar las muestras, el proceso de secado consiste en la reducción del hidróxido de níquel y llevarlo a su fase metálica de Ni, el secado se realiza a una temperatura de 70 °C durante 30 minutos, la figura 2.4 presenta las muestras durante el proceso de secado.



Figura 2.4. Secado de las muestras.

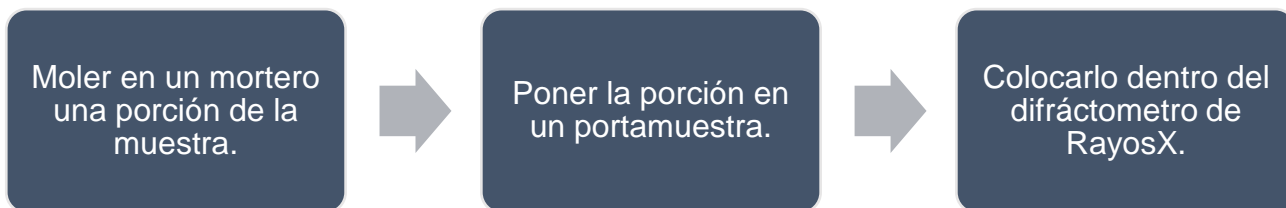
## 2.2 Caracterización de los catalizadores

La caracterización de un catalizador es el aspecto más importante en la investigación y desarrollo de catalizadores. El área superficial, la elucidación de la estructura, composición y propiedades químicas, tanto de los sólidos utilizados en la catálisis heterogénea como de los compuestos absorbidos y los intermediarios presentes en la superficie del catalizador durante la reacción, son de vital importancia para entender la relación entre las propiedades del catalizador y la actividad catalítica [36].

Los catalizadores fueron caracterizados por distintas técnicas, entre la que se encuentran DRX, XRF, DLS y FT-IR (ATR, DRIFT) para posteriormente ser evaluados mediante DRM.

### 2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La preparación de las muestras para la caracterización por Rayos X se explica en el siguiente diagrama.



El proceso se realiza por cada muestra a analizar bajo las siguientes condiciones:

<b>Intensidad de paso</b>	0.02°
<b>Velocidad de escaneo</b>	2° /min
<b>Rango</b>	20-80 °
<b>Tipo de medición</b>	Brag brentano

En la figura 2.5 se presenta una foto de una porción de muestra del catalizador 4Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO preparado para la lectura de su estructura, la zona que se aprecia corresponde a por donde ocurre la caracterización del material, previamente explicado en la figura 1.5.

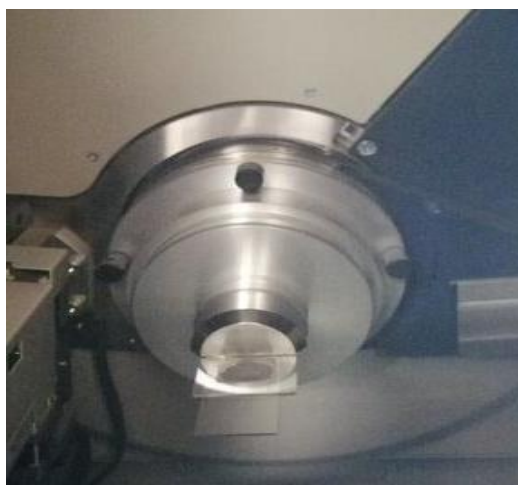


Figura 2.5. Muestra del catalizador NC4 Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO dentro del difractómetro de Rayos X.

La difracción de Rayos X se realizó en un equipo marca Rigaku, modelo Ultima IV, mismo que se presenta en la figura 2.6.



Figura 2.6. Difractómetro de Rayos X, marca Rigaku modelo Ultima IV.

### 2.2.2 Fluorescencia de Rayos X de dispersión por longitud de onda (WDXRF)

XRF fue realizado en un espectrómetro Rigaku, modelo supermini2000, mismo que es posible visualizar en la figura 2.7, para esta caracterización se usaron los parámetros presentados en la Tabla 4; Se colocan las muestras dentro del espectrómetro durante un período de tiempo, la caracterización nos muestra la composición química de los catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub> y Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO y con ello los porcentajes correspondientes a cada elemento que estos contienen.



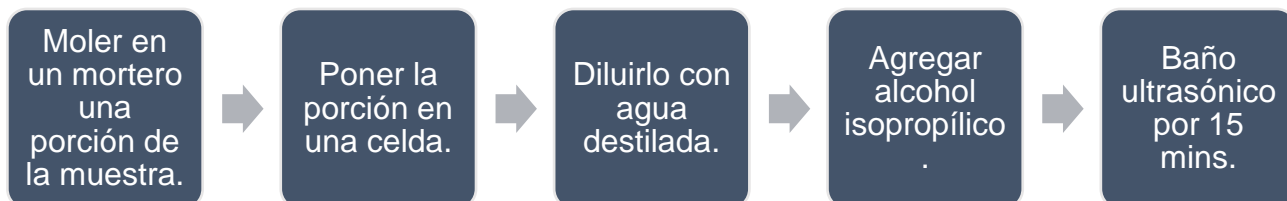
Figura 2.7. Espectrómetro XRF, marca Rigaku modelo Supermini200.

Tabla 4. Condiciones de análisis por XRF

Ánodo Pd	200 W
Acople / cristales	RX25 / LiF (200)
Filtro	Zr
Flujo de gas	P-10

### 2.2.3 Tamaño de partícula por DLS

Los pasos para llevar una muestra a caracterizar por DLS se presentan en el siguiente diagrama.



El análisis del tamaño de partícula fue realizado en un equipo Nanometrix modelo NanoPlus. Las condiciones se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de análisis por DLS

<b>Temperatura</b>	25 °C
<b>Diluyente</b>	Alcohol Isopropílico
<b>Índice refractivo</b>	1.37
<b>Viscosidad</b>	2.1333 (cP)

En la figura 2.8 se presenta el proceso previo a llevar la muestra a su respectivo análisis, como se señala, el baño ultrasónico es un proceso que acelera la disolución de las muestras Ni/CeO<sub>2</sub>CaO, en una celda se agregaron 2 gotas de las muestras diluidas en agua y el resto fue alcohol isopropílico, las propiedades del alcohol isopropílico permiten una mejor lectura del tamaño de partícula.



Figura 2.8. Proceso a seguir para el análisis del tamaño de partícula (DLS).



El análisis del tamaño de partícula se llevó a cabo mediante la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS) en el equipo marca Micrometrix modelo NanoPlus 3 mismo que se presentan en la figura 2.9.

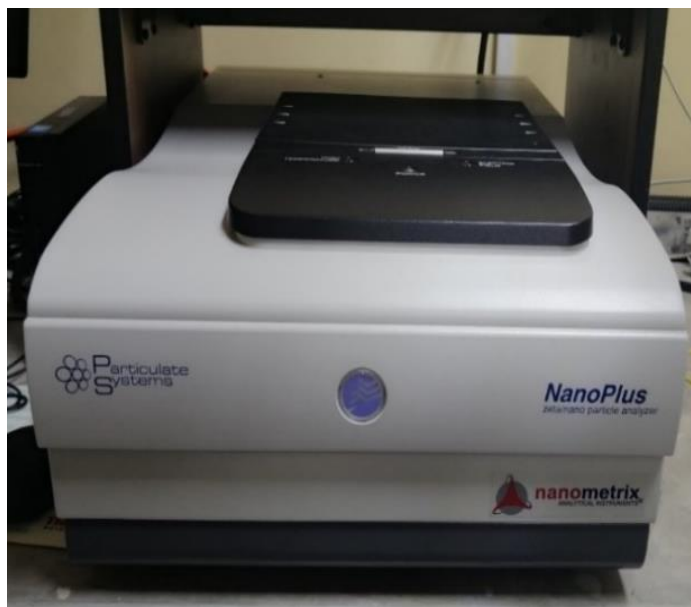


Figura 2.9. Equipo de dispersión dinámica de luz (DLS) Micrometrix.

## 2.2.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

### 2.2.4.1 Reflectancia Total Atenuada (ATR)

Se requiere únicamente de colocar una porción de la muestra sobre la ventana de diamante y hacer poca presión para una mejor lectura. La caracterización se llevó a cabo con el accesorio para muestreo Thermo Scientific Smart iTR con ventana de diamante, presente en la figura 2.10; Las condiciones de análisis se presentan en la Tabla 6.



Figura 2.10. Thermo Scientific Smart iTR accesorio para muestreo ATR.

Tabla 6. Condiciones de análisis por ATR

<b>Recolección</b>	16 scans
<b>Tipo</b>	Absorbancia
<b>Rango</b>	4000-400 $\text{cm}^{-1}$

### 2.2.4.2 Reflectancia difusa en la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (DRIFT)

El accesorio para la técnica de caracterización por DRIFT se muestra en la figura 2.11. La caracterización de las muestras se llevó a cabo bajo las condiciones presentes en la Tabla 7.



Figura 2.11. Dispositivo DRIFT acoplado al FT-IR modelo iS50.

Tabla 7. Condiciones de análisis por DRIFT

<b>Recolección</b>	32 scan
<b>Tipo</b>	Transmitancia
<b>Rango</b>	4000-700 $\text{cm}^{-1}$
<b>Resolución</b>	4 mediciones/punto

#### Pruebas de basicidad

La basicidad representa la cantidad de sitios básicos que posee el catalizador, es decir la afinidad para donar un par de electrones.

En la figura 2.12, se presenta el cómo se llevó a cabo el proceso de basicidad, una parte de la muestra es colocada en el domo de seleniuro de zinc para su lectura mediante la incidencia de los Rayos X, influye en ella un flujo de alcohol metilbutinol (2-metil-3-butin-2-ol) (Aldrich) mismo que se encuentra a una temperatura de  $70^{\circ}\text{C}$ , las condiciones de temperatura a las que se programó el dispositivo son: Set point mínimo a  $0^{\circ}\text{C}$  y un máximo de  $550^{\circ}\text{C}$  con incrementos de  $5^{\circ}\text{C}$ .



Figura 2.12. Estudio de basicidad utilizando el equipo de caracterización FT-IR modelo iS50.

## 2.3 Evaluación de los catalizadores

Cada muestra fue colocada en un reactor, el cual contiene el lecho catalítico y posteriormente colocado dentro del horno tubular. La evaluación se llevó a cabo mediante reformado en seco de metano (DRM), siguiendo los parámetros mostrados en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Parámetros para la evaluación de los catalizadores.

<i>Gases</i>	<i>Flujos (ml/min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Presión (psi)</i>
<i>Argón</i>	80	650	30
<i>Metano</i>	30		
<i>CO<sub>2</sub></i>	30		

Se evalúan en un cromatógrafo de gases para monitorear la conversión de los reactantes. La cromatografía gaseosa es una técnica de separación y análisis de mezclas de sustancias volátiles. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte.

En la Tabla 9 y en la figura 2.14. se muestran los tiempos de retención obtenidos, este proceso es útil para identificar los gases involucrados en la reacción y las conversiones a CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> durante las 25 h de evaluación.

**Tabla 9.** Áreas de calibración y tiempos de retención.

<i>Tipo de gas</i>	<i>Tiempo de retención (min)</i>	<i>Área cromatográfica (uV*s)</i>
<i>Argón</i>	3.165	-
<i>Metano</i>	2.55	380,682.42
<i>Dióxido de carbono</i>	10.275	88,255.57

Se determina el área cromatográfica haciendo uso de la fórmula de resolución de columna cromatográfica misma que se presenta en la siguiente ecuación:

$$R_s = \frac{2 * \Delta T_R}{W_A + W_B}$$

**Ec 3.** Resolución de la columna cromatográfica.

**R<sub>s</sub>:** Resolución de la columna cromatográfica.

**ΔT<sub>R</sub>:** Diferencia del tiempo de retención del pico A y B, en minutos.

**W<sub>A</sub>:** anchura del pico A en su base, en minutos.

**W<sub>B</sub>:** anchura del pico B en su base, en minutos.

Este proceso se realiza bajo las condiciones a las que serán sometidos los catalizadores posteriormente, con la finalidad de obtener los tiempos de retención, así como las áreas cromatográficas correspondientes. El diagrama de dicho proceso se muestra en la figura 2.13.

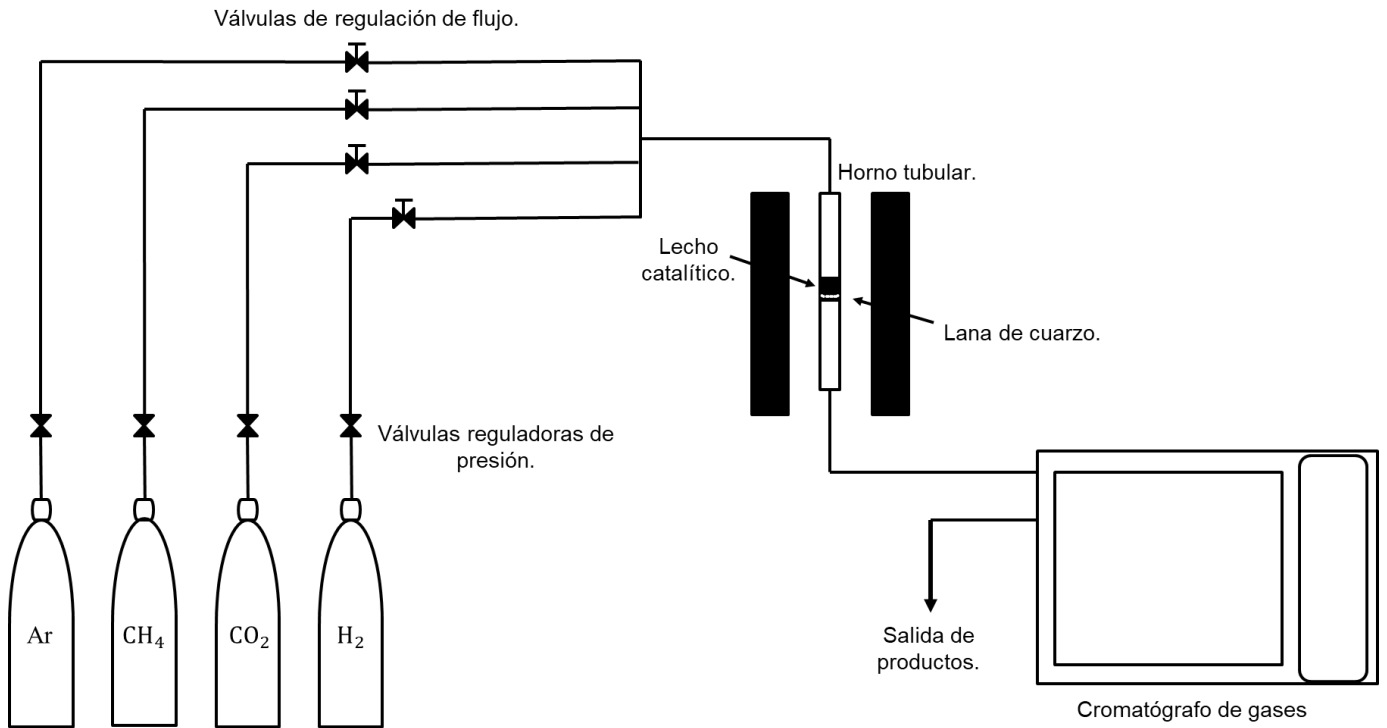


Figura 2.13. Diagrama del proceso de evaluación de los catalizadores.

## Tiempos de retención

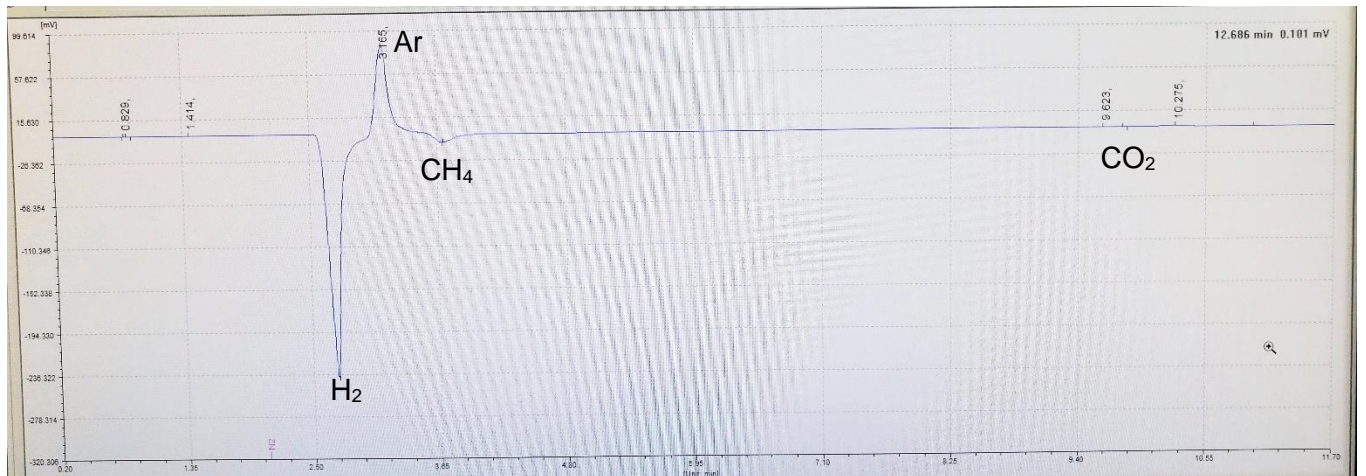


Figura 2.14. Cromatograma de los tiempos de retención de los reactantes.

# Capítulo 3

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

*En este capítulo se presenta la discusión de resultados obtenidos. Se analizan los catalizadores de manera conjunta e individual, así como la evaluación de cada uno de ellos.*

### 3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 3.1 se presenta el difractograma de los catalizadores frescos donde se observan las fases de NiO y CeO<sub>2</sub>, identificados con la tarjeta N. 00-047-1049 y 01-075-7749 respectivamente, en la que se puede apreciar los planos (210), (220), (331) correspondientes al NiO y (111), (220), (311) correspondientes al CeO<sub>2</sub> donde se observa el pico con mayor intensidad. A su vez, con una menor intensidad y siguiendo el orden de apreciación se presenta el NiO en los planos (311), (222) y el CeO<sub>2</sub> en (200), (222), (400), (331), (420) respectivamente, con grupo espacial Fm-3m (225), coincidiendo el mismo grupo para el CeO<sub>2</sub> y un sistema cristalino cúbico. Las fases del NiO se resaltan en verde mientras que las del CeO<sub>2</sub> se resaltan en negro; Los Rayos X no arrojaron datos para el CaO por lo que, no se presentan sus planos en el difractograma.

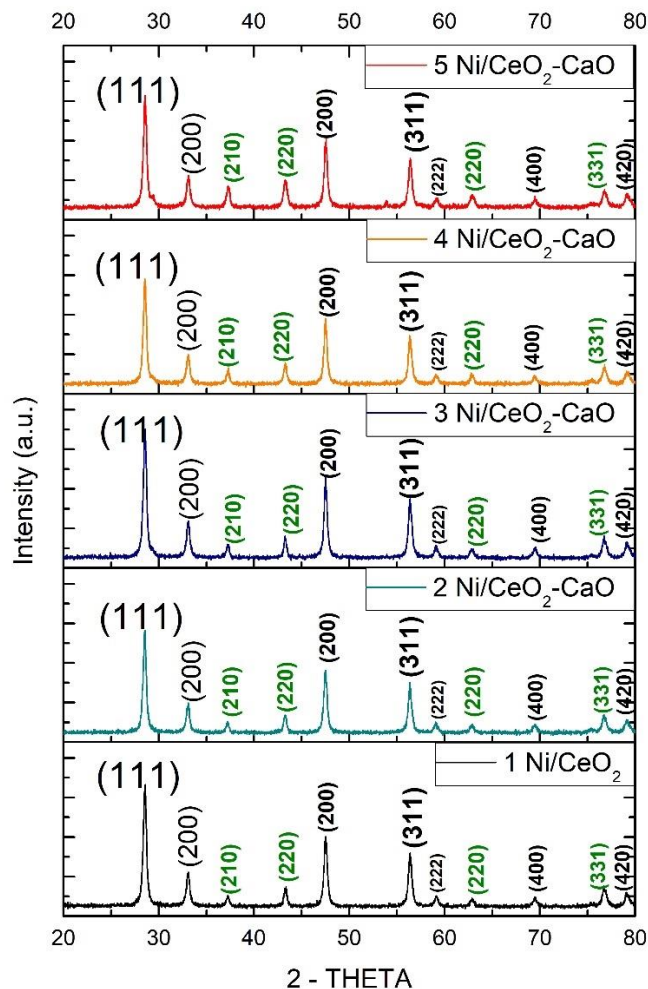


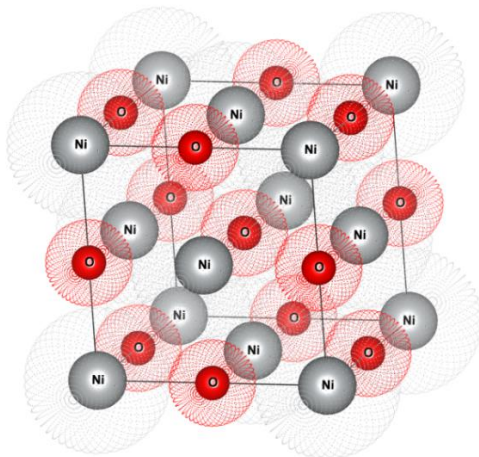
Figura 3.1. Difractograma de los catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO pre reacción de DRM.

La cuantificación de los elementos que componen al catalizador se presenta en la Tabla 10.

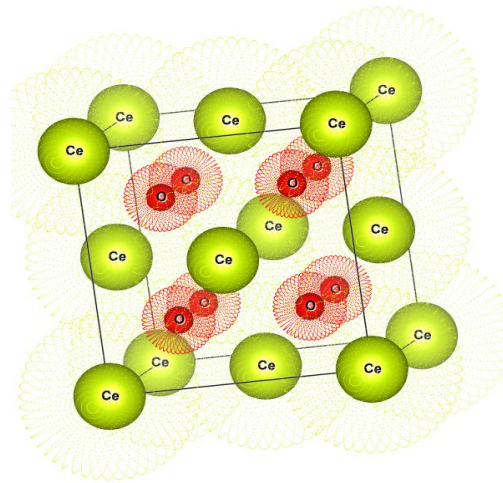
**Tabla 10.** Cuantificación de los elementos por DRX de los catalizadores.

Muestra	NiO	CeO <sub>2</sub>	CaO
NC1	25.6 %	74.4 %	--
NC2	27.5%	65 %	--
NC3	23.2 %	66.3 %	0.8 %
NC4	28.6 %	58.6 %	1.1 %
NC5	34.2 %	48.7 %	15.1 %

Las figuras 3.2 y 3.3 son obtenidas en base a las estructuras cristalógicas determinado por DRX, mediante el visualizador de estructuras cristalógicas VESTA y muestran las estructuras cristalinas cúbicas del NiO y CeO<sub>2</sub> obtenidas de la difracción de Rayos X; La DRX es un método importante para caracterizar la estructura del material cristalino. Se puede utilizar para determinar los parámetros de la red, la disposición de los átomos individuales en un monocristal o el análisis de fase en el caso de materiales policristalinos y compuestos.



**Figura 3.2.** Estructura cristalina del óxido de níquel (NiO).



**Figura 3.3.** Estructura cristalina del óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>).

### 3.2 Fluorescencia de Rayos X

La Tabla 11 reúne los valores obtenidos en la caracterización por WDXRF, dichos valores representan la composición de los catalizadores a estudiar.

Tabla 11. Cuantificación de los elementos por XRF de los catalizadores.

Muestras	Ni (wt%)	CeO <sub>2</sub> (wt%)	CaO (wt%)
<b>M1</b>	26.9 %	72.1 %	--
<b>M2</b>	28 %	66.7 %	4.20 %
<b>M3</b>	24.7 %	68 %	7.01 %
<b>M4</b>	29.5 %	60.08 %	8.60 %
<b>M5</b>	32.9 %	53.3 %	13.5 %

Las cantidades correspondientes al níquel (Ni) coinciden en buena manera con los resultados esperados en un principio, siendo que, en su mayoría dan un porcentaje del 20%, igual al presentado en la síntesis de los catalizadores.

Por su parte, el óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>) arroja resultados esperados, coincidiendo en gran medida con la composición de cada uno de los materiales. El óxido de calcio (CaO) da resultados coincidentes con la síntesis del propio catalizador, siendo que a la segunda muestra le corresponde un 5 wt% de calcio y a la última un 20 wt% , se concluye que la composición del material analizado por WDXRF es adecuada para el estudio.



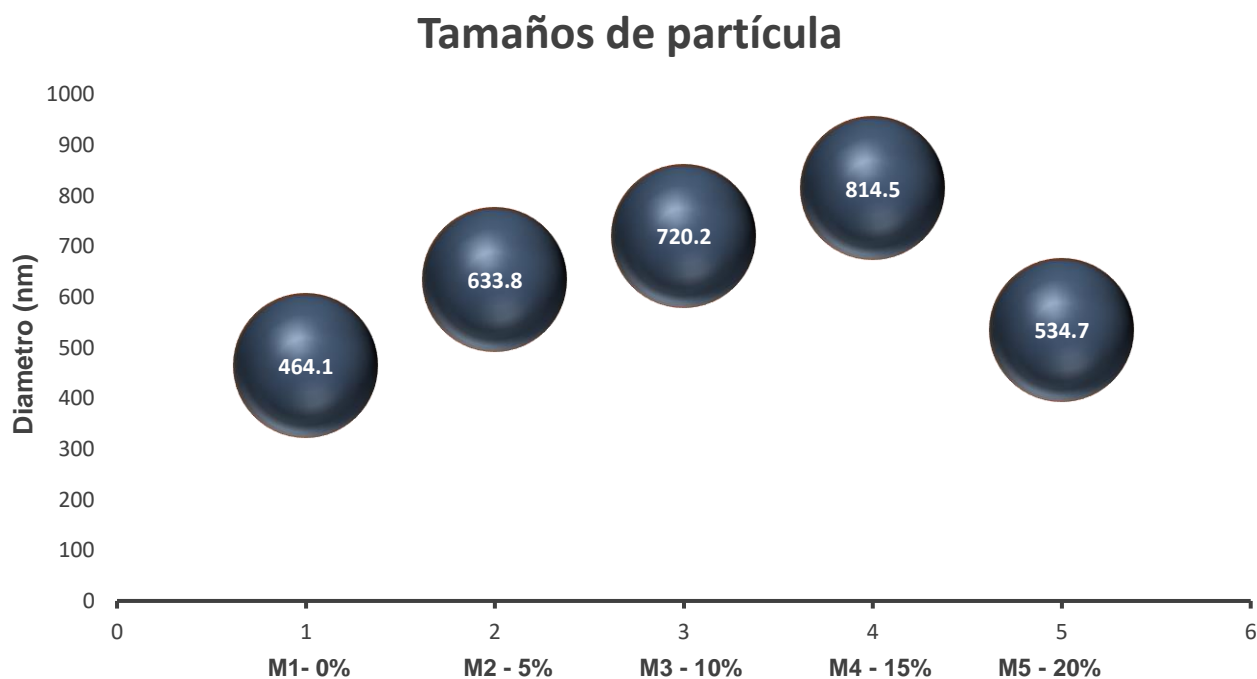
### 3.3 Tamaño de partícula por DLS

En la Tabla 12 se muestran los resultados correspondientes al análisis por DLS, se observa que a mayor cantidad de CaO mayor tamaño de partícula tiene, sin embargo, son directamente proporcional a las eficiencias obtenidas en DRM, se deduce que a una cantidad elevada de CaO el tamaño de partícula disminuye, pero de igual manera su eficiencia, llegando a la conclusión que, el CaO influye en el tamaño de partícula y por lo tanto en la eficiencia.

**Tabla 12.** Tamaños de partícula obtenidos mediante la técnica de caracterización DLS.

	<b>Catalizador</b>	<b>Diámetro (nm)</b>
<b>NC1</b>	Ni / CeO <sub>2</sub>	464.1
<b>NC2</b>	Ni / CeO <sub>2</sub> -CaO	633.8
<b>NC3</b>	Ni / CeO <sub>2</sub> -CaO	720.2
<b>NC4</b>	Ni / CeO <sub>2</sub> -CaO	814.5
<b>NC5</b>	Ni / CeO <sub>2</sub> -CaO	534.7

Se presenta en la figura 3.4 la diferencia de tamaños de partícula obtenidos en el equipo de DLS, .



**Figura 3.4.** Tamaños de partícula obtenidos por DLS.

### 3.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

#### 3.4.1 Reflectancia Total Atenuada (ATR)

Los catalizadores frescos fueron medidos en la modalidad de absorbancia en ATR con punto de diamante. En la figura 3.5 se muestran los espectros de los catalizadores frescos (antes de DRM), donde se observan las bandas 2174  $\text{cm}^{-1}$  y 2031  $\text{cm}^{-1}$  que se le atribuyen a la presencia del  $\text{CeO}_2$ , la banda 1430  $\text{cm}^{-1}$  se le atribuye a la presencia de vibraciones asimétricas del Ca-O. finalmente en la banda 872  $\text{cm}^{-1}$  se identifica la presencia de  $\text{CaCO}_3$ . El CaO quimisorbió el  $\text{CO}_2$  del ambiente para generar  $\text{CaCO}_3$ , esto es posible ya que la energía libre de Gibbs es altamente factible a temperatura ambiente (30 °C), esto lo demuestra Kalinkin, *et al*, en su investigación [37]. Lo anterior se expresa en la siguiente reacción:

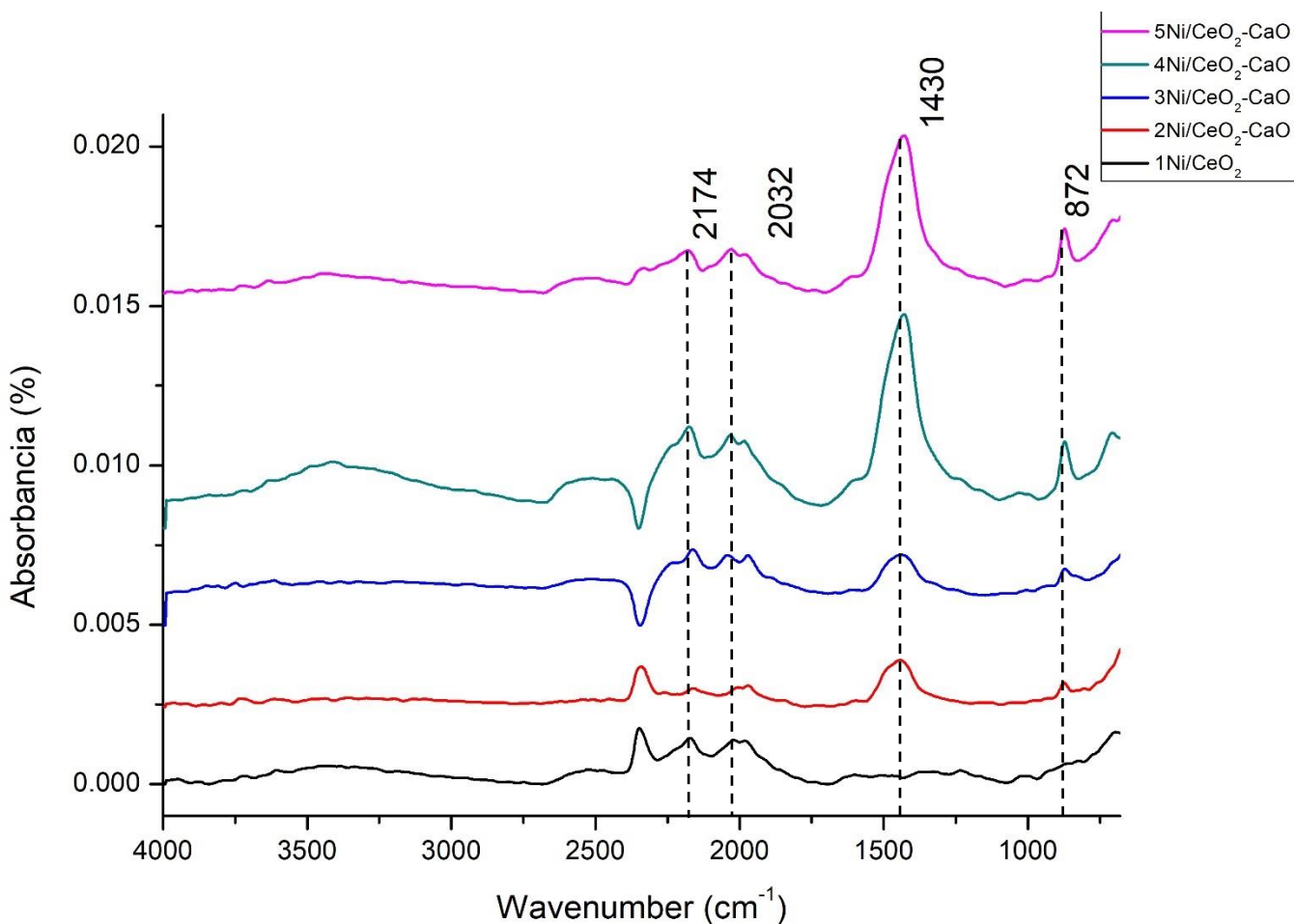


Figura 3.5. Espectro ATR sobre los catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO post reacción DRM.

### 3.4.2 Reflectancia difusa en la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (DRIFT)

Se presenta en la figura 3.6 los espectros DRIFTS del metilbutanol sobre los catalizadores, en la banda  $1462\text{ cm}^{-1}$  se observa una vibración asimétrica de  $\text{CH}_3$ , en la banda  $1215\text{ cm}^{-1}$  se denota una banda característica del grupo t-butanol y las vibraciones de banda correspondiente al grupo isopropil se observan en la banda  $1170\text{ cm}^{-1}$ , las cuales indican la presencia del alcohol metilbutanol (MBOH). En la banda  $1615\text{ cm}^{-1}$  se observan los enlaces CO (amida I y II) las cuales son características del grupo acetileno, lo cual comprueba la conversión de MBOH a alcoholes secundarios, conversiones características en presencia de sitios básicos; sin embargo, dichas conversiones obtienen un orden inverso de conversión, es decir  $\text{NC5} < \text{NC4} < \text{NC3} < \text{NC2} < \text{NC1}$ , debido a que, el CaO repele grupos O-H y series carbonosas por lo que a mayor concentración de CaO menor presencia de grupos de acetileno.

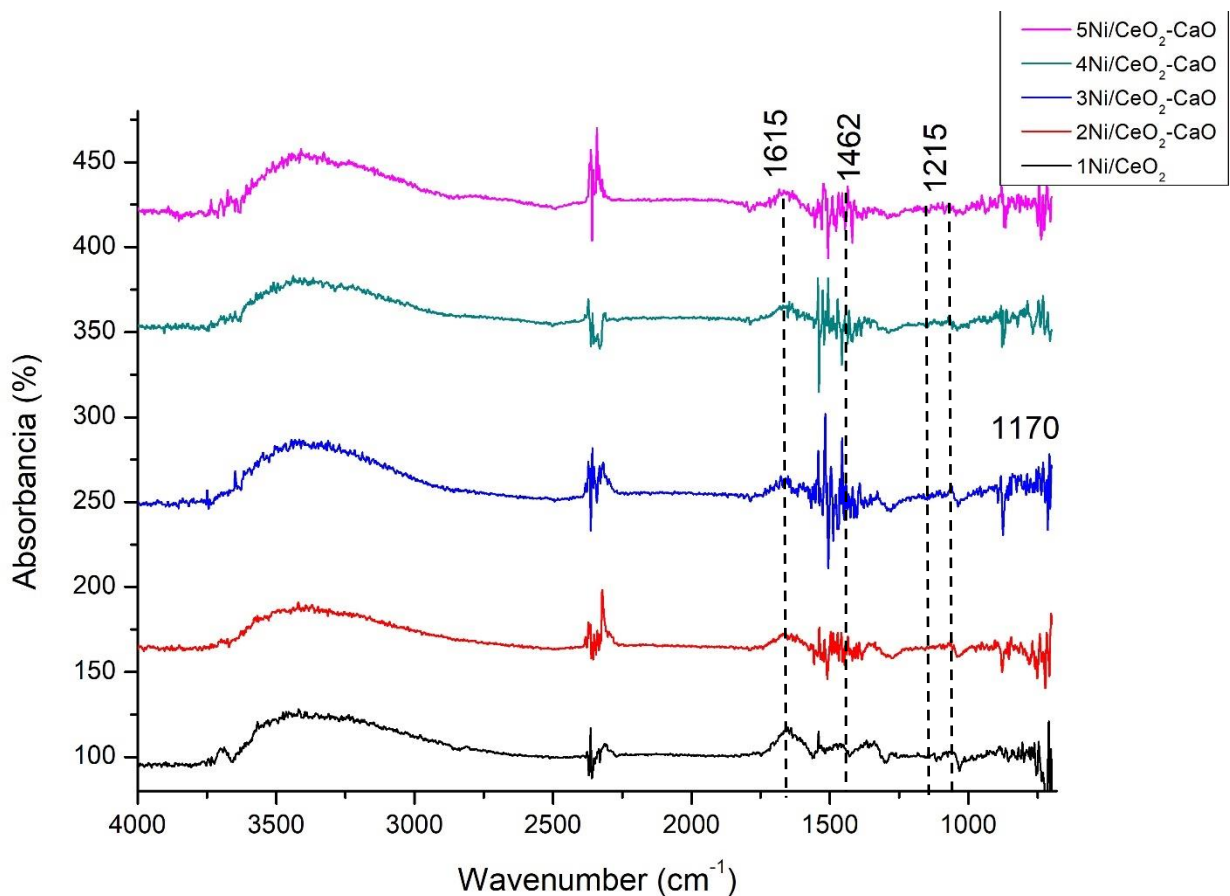


Figura 3.6. Espectro DRIFT de los catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO.

### 3.5 Evaluación de los catalizadores por reformado en seco de metano (DRM)

El reformado en seco de metano (DRM) busca posicionarse como una de las técnicas más usadas en la creación de gas de síntesis y la búsqueda de materiales capaces de hacerlo posible con relación costo/beneficio es cada vez mayor.

#### 3.5.1 Conversión de dióxido de carbono

Los resultados obtenidos se presentan en la figura 3.7, misma que reúne los porcentajes de conversión de los catalizadores y su estabilidad durante las 25 h de análisis a las que fueron sometidos; Dicha conversión se lleva a cabo principalmente en el soporte del catalizador, a continuación, se muestran los resultados obtenidos y la reacción correspondiente al monóxido de carbono:  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$

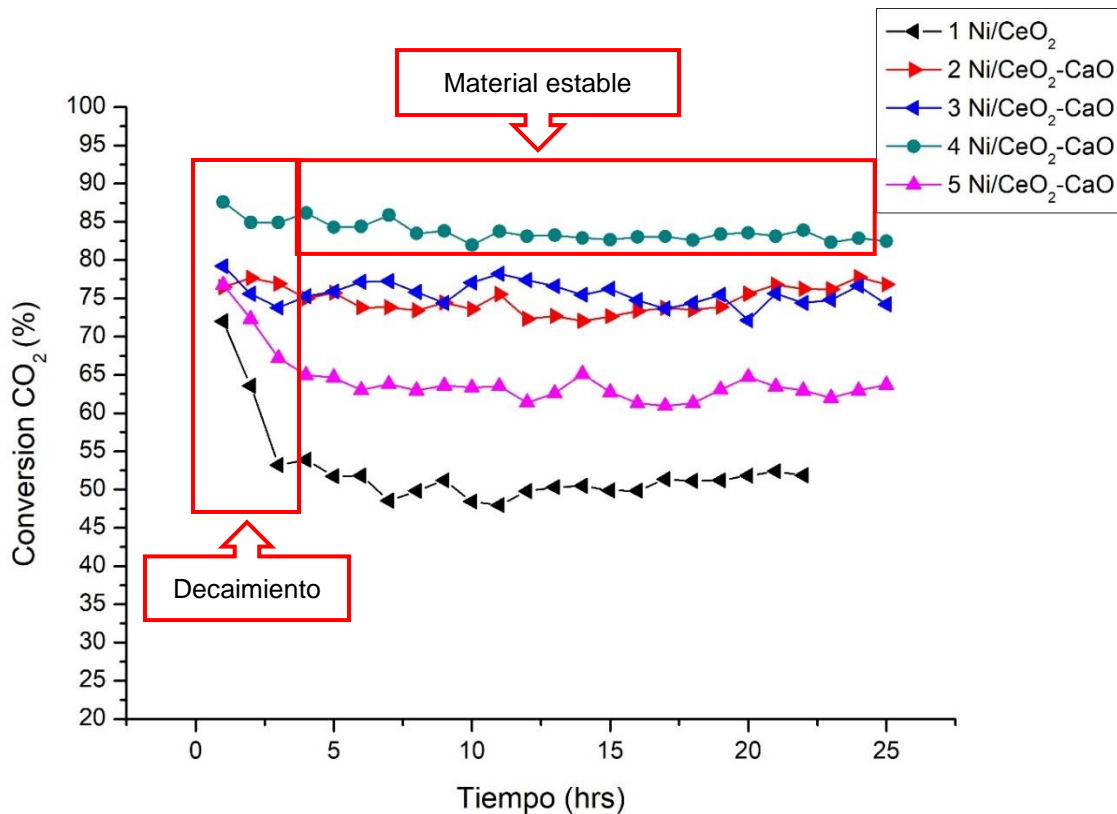


Figura 3.7. Porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> de los catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO en un periodo de 25 h de estudio.

La 1ra y 5ta muestra lograron una conversión del 72% y 76% respectivamente, durante las primeras horas de estudio el catalizador se estabilizará y una vez estable se darán ligeras o notables

variaciones durante el análisis, siendo el caso que no mantiene dicha estabilidad, continuará desactivándose.

La 2da muestra, misma que contiene la adición del CaO, arrojó resultados notablemente superiores a la primera muestra, convirtió un 77.6% de CO<sub>2</sub> y se mantuvo estable durante todo el estudio. El 3er catalizador da mejores resultados logrando un 79% de conversión y una notable mejoría en relación a la duración de activación, se mantuvo activo durante las 25 h de estudio.

La 4ta muestra se presenta como la mejor del estudio de conversión de CO<sub>2</sub>, logrando convertir el 87.5% de dióxido de carbono con un periodo de activación de 25 h y manteniendo una estabilidad notablemente superior a las demás muestras.

### 3.5.2 Conversión de metano

La figura 3.8 reúne los porcentajes de conversión de metano que lograron los catalizadores y su estabilidad durante las 25 h de análisis a las que fueron sometidos, siendo el soporte el principal factor para llevarse a cabo la conversión, a continuación, se muestran los resultados obtenidos.

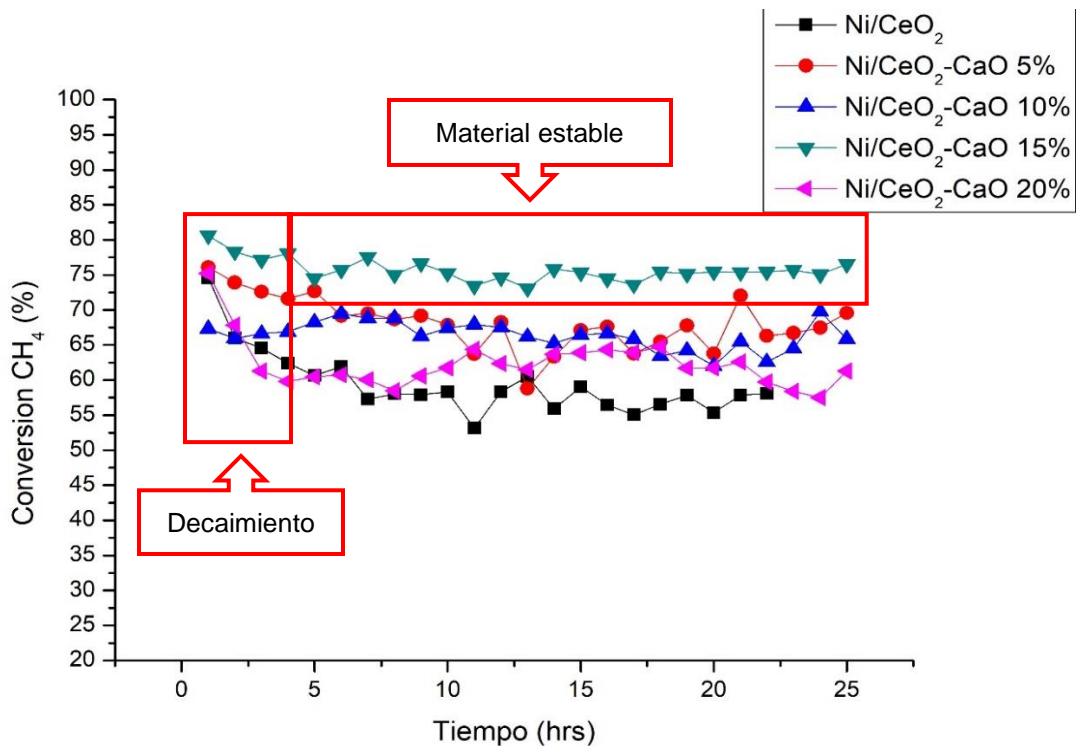


Figura 3.8 Porcentaje de conversión de CH<sub>4</sub> de los catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO en un periodo de 25 h de estudio.

La 1ra y 5ta muestra arrojan un 75% de conversión de metano, una hora posterior al inicio del análisis ocurre el decaimiento y posteriormente su estabilización, aunque en ambas muestras se distingue una variación notable en su estado activo, por lo que, no son materiales adecuados.

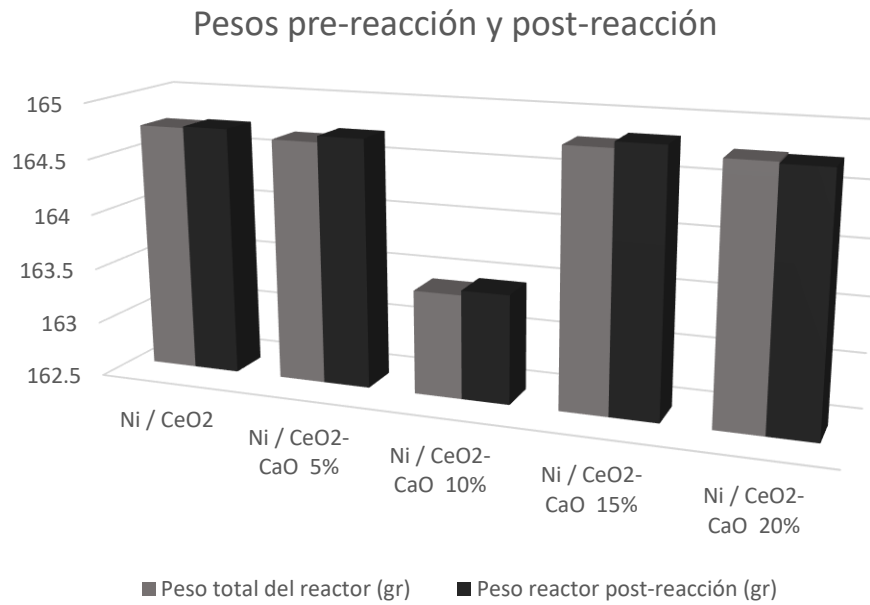
La segunda muestra de catalizador, misma que cuenta con el promotor de CaO, obtuvo un porcentaje de conversión del 76%, sin embargo, arrojó señales muy variantes respecto a su estabilidad llegando a un porcentaje de conversión del 72% después de 21 h. La tercera muestra de catalizador resultó con peor porcentaje de conversión con un 67% pero pese a ello mantuvo una buena estabilidad, así como una activación durante las 25 h de estudio.

La 4ta muestra de catalizador volvió a arrojar los mejores resultados consiguiendo una relación conversión/tiempo adecuado, logró un 80% de conversión de metano y se mantuvo estable durante todo el análisis.

El proceso de DRM se presenta como uno de los métodos más usados en la búsqueda de formar gas de síntesis a base de gases de efecto invernadero como lo es el CO<sub>2</sub> y el CH<sub>4</sub>, como parte de la búsqueda por encontrar materiales se presenta la innovación en su composición. Los efectos del CaO añadido a estos catalizadores se destacan respecto al tiempo de reacción de los mismos, el CaO en un mayor porcentaje no resulta en un buen material mientras que en un porcentaje adecuado da cabida a un material eficiente.

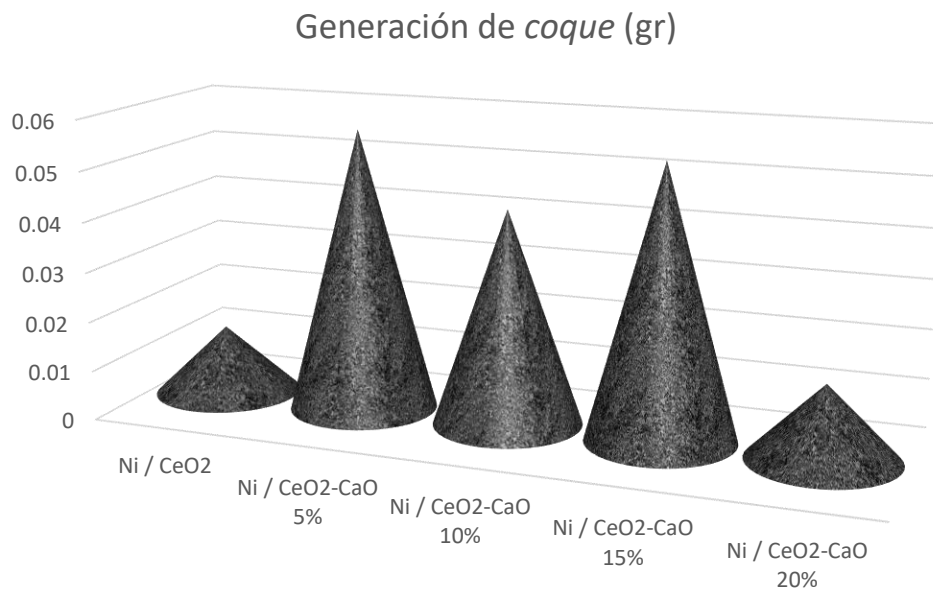
### **3.5.3 Peso de los catalizadores gastados**

En la figura 3.9 se presentan los pesos de cada muestra previo a la reacción DRM y posterior a la misma, los valores ubicados en el eje "y" corresponden al peso completo del reactor, para efectos de obtener resultados más notorios y no perder porciones de muestra durante su pesaje, se pesó el reactor completo con el catalizador dentro, catalizador que pesa 50 mg. La diferencia de peso que se muestra corresponde a que en el proceso del reformado en seco como reacción secundaria ocurre la generación de *coque*; catalizadores con centros activos constituidos por átomos de níquel son más propensos a formar elevadas cantidades de coque lo que lleva a una desactivación más rápida.



**Figura 3.9.** Gráfico comparativo del peso de las muestras pre-reacción y post-reacción.

Como se señala en la evaluación de los catalizadores, las muestras con notables variaciones en su estabilidad podrían verse influenciadas por la presencia del *coque*. Particularmente los catalizadores estudiados en esta investigación presentaron una alta generación de *coque*, pero esto no influyó de manera notable en los resultados. La figura 3.10 muestra las cantidades de *coque* generadas por cada catalizador.



**Figura 3.10.** Generación de *coque* posterior a la reacción DRM.

### 3.5.4 DRX catalizadores gastados

En la figura 3.11 se presenta el difractograma de los catalizadores frescos donde se observan las fases del Ni, CeO<sub>2</sub> y carbón, identificados con la tarjeta N. 00-001-1260, 01-075-7749 y 00-08-0415 respectivamente, en la que se puede apreciar los planos (220), (331) resaltados en verde, correspondientes al Ni y (111), (220), (311) resaltados en negro, correspondientes al CeO<sub>2</sub> donde se observa el pico con mayor intensidad, el plano (002), resaltado en azul, corresponde a la generación de carbón, mismo que se puede corroborar en la figura 3.10. Tanto el Ni como el CeO<sub>2</sub> corresponden al grupo espacial Fm-3m (225) con sistema cristalino cuadrado, el carbón corresponde al grupo espacial P63/mmc (194) y un sistema cristalino hexagonal.

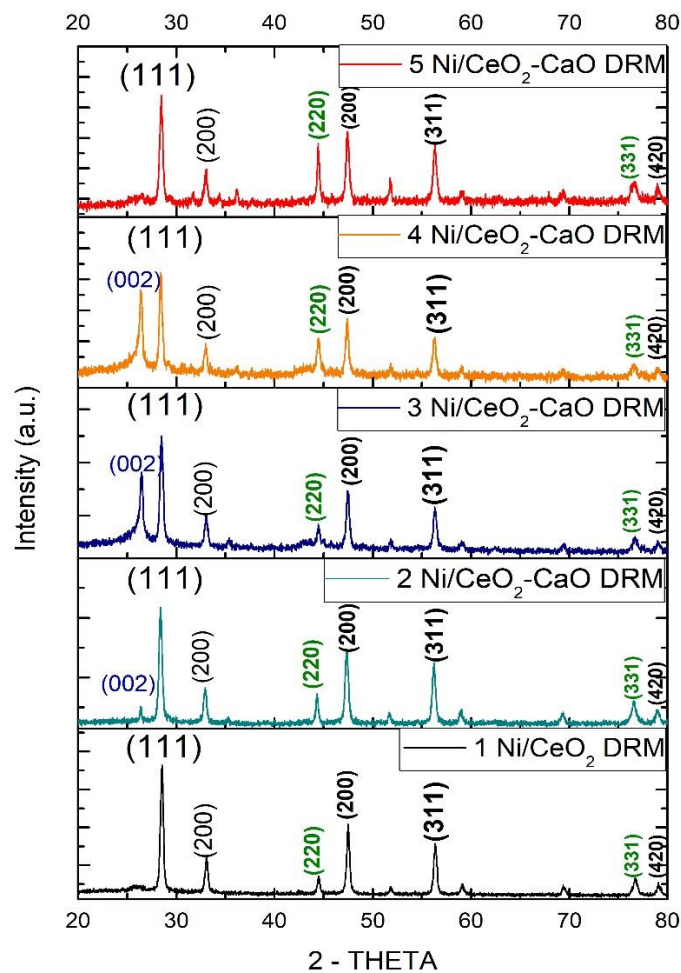


Figura 3.11. Difractograma de los catalizadores Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO post reacción de DRM.



# Capítulo 4

## CONCLUSIONES

*En este capítulo se presentan las conclusiones del trabajo de investigación. A su vez, se presentan trabajos a futuro que permitan un desarrollo más extenso a la investigación.*

- Se logró un resultado positivo con respecto a lo planteado en la hipótesis, señalando que, el adicionar un promotor de carácter básico a un catalizador del mismo carácter influye en su tiempo de reacción, a su vez, disociando el  $\text{CO}_2$  y con ello obteniendo mejor porcentaje de conversión de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  teniendo un valor de 80% y 86% de conversión respectivamente.
- Se concluyó de igual manera que adicionar un exceso de  $\text{CaO}$  puede llegar a afectar el catalizador y perder eficiencia, sin embargo, se mantiene en un rango óptimo, pese a generar mucho carbón, es estable y tiene una buena eficiencia. Por su parte, se demostró que agregar un porcentaje adecuado de  $\text{CaO}$  con una buena relación  $\text{Ni/CeO}_2$  da lugar a un catalizador con alta actividad y gran estabilidad en reacciones de baja temperatura.
- Por su parte, el estudio de basicidad concluye que, el incremento porcentual en la adición del  $\text{CaO}$  a  $\text{Ni/CeO}_2$  permite un aumento en el número de sitios activos, lo que lleva a un aumento de la actividad catalítica del  $\text{CeO}_2$  para la metanización del  $\text{CO}_2$ .

## Trabajos Futuros

- Evaluar distintos promotores básicos, para determinar posibles cambios en la reacción del catalizador y obtener mejores conversiones.
- Realizar una evaluación de los catalizadores durante un mayor periodo de tiempo.
- Adicionar diferentes metales activos en búsqueda de una reducción en la generación de coque.

## Referencias

- [1] Arora, S., & Prasad, R. J. R. A. (2016). An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts. *RSC advances*, 6(110), 108668-108688.
- [2] Luisetto, I., Tuti, S., Romano, C., Boaro, M., Di Bartolomeo, E., Kesavan, J. K., ... & Selvakumar, K. (2019). Dry reforming of methane over Ni supported on doped CeO<sub>2</sub>: New insight on the role of dopants for CO<sub>2</sub> activation. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 30, 63-78.
- [3] Odedairo, T., Chen, J. & Zhu, Z. (2013, enero). Metal–support interface of a novel Ni–CeO<sub>2</sub> catalyst for dry reforming of methane. *Catalysis Communications*, 31, 25-31. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.11.008>
- [4] Yan, X., Hu, T., Liu, P., Li, S., Zhao, B., Zhang, Q., ... & Pan, Y. X. (2019). Highly efficient and stable Ni/CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst for dry reforming of methane: Effect of interfacial structure of Ni/CeO<sub>2</sub> on SiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 246, 221-231.
- [5] Horváth, A., Németh, M., Beck, A., Maróti, B., Sáfrán, G., Pantaleo, G., ... & La Parola, V. (2021). Strong impact of indium promoter on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts used in dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 621, 118174.
- [6] Araiza, D. G., Arcos, D. G., Gómez-Cortés, A., & Díaz, G. (2021). Dry reforming of methane over Pt-Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts: Effect of the metal composition on the stability. *Catalysis Today*, 360, 46-54.
- [7] Liu, Z., Grinter, D. C., Lustemberg, P. G., Nguyen-Phan, T. D., Zhou, Y., Luo, S., ... & Rodriguez, J. A. (2016). Dry Reforming of Methane on a Highly-Active Ni-CeO<sub>2</sub> Catalyst: Effects of Metal-Support Interactions on C–H Bond Breaking. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(26), 7455-7459.
- [8] Gonzalez-Delacruz, V. M., Ternero, F., Pereñíguez, R., Caballero, A., & Holgado, J. P. (2010). Study of nanostructured Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by combustion synthesis in dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 384(1-2), 1-9.
- [9] Kambolis, A., Matralis, H., Trovarelli, A., & Papadopoulou, C. (2010). Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 377(1-2), 16-26.
- [10] Pappacena, A., Razzaq, R., De Leitenburg, C., Boaro, M., & Trovarelli, A. (2018). The role of neodymium in the optimization of a Ni/CeO<sub>2</sub> and Ni/CeZrO<sub>2</sub> methane dry reforming catalyst. *Inorganics*, 6(2), 39.
- [11] Ayub, A., Bahruji, H., & Mahadi, A. H. (2021). Ni Nanoparticles on Reducible Metal Oxides (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZnO) as Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 16(3), 641.
- [12] Menegazzo, F., Pizzolitto, C., Ghedini, E., Di Michele, A., Cruciani, G., & Signoretto, M. (2018). Development of La doped Ni/CeO<sub>2</sub> for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming. *C*, 4(4), 60.

- [13] Turap, Y., Wang, I., Fu, T., Wu, Y., Wang, Y., & Wang, W. (2020). Co–Ni alloy supported on CeO<sub>2</sub> as a bimetallic catalyst for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(11), 6538-6548.
- [14] Bian, Z., Chan, Y. M., Yu, Y., & Kawi, S. (2020). Morphology dependence of catalytic properties of Ni/CeO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> methanation: A kinetic and mechanism study. *Catalysis Today*, 347, 31-38.
- [15] Damaskinos, C. M., Vasiliades, M. A., Stathopoulos, V. N., & Efstathiou, A. M. (2019). The effect of CeO<sub>2</sub> preparation method on the carbon pathways in the dry reforming of methane on Ni/CeO<sub>2</sub> studied by transient techniques. *Catalysts*, 9(7), 621.
- [16] Le Saché, E., Santos, J. L., Smith, T. J., Centeno, M. A., Arellano-Garcia, H., Odriozola, J. A., & Reina, T. R. (2018). Multicomponent Ni-CeO<sub>2</sub> nanocatalysts for syngas production from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures. *Journal of CO<sub>2</sub> utilization*, 25, 68-78.
- [17] Wang, C., Su, Y., Tavasoli, A., Sun, W., Wang, L., Ozin, G. A., & Yang, D. (2021). Recent advances in nanostructured catalysts for photo-assisted dry reforming of methane. *Materials Today Nano*, 14, 100113.
- [18] Lorber, K., Zavašnik, J., Sancho-Parramon, J., Bubaš, M., Mazaj, M., & Djinović, P. (2022). On the mechanism of visible-light accelerated methane dry reforming reaction over Ni/CeO<sub>2</sub>- x catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 301, 120745.
- [19] Wu, S., Wu, S., & Sun, Y. (2021). Light-Driven Dry Reforming of Methane on Metal Catalysts. *Solar Rrl*, 5(6), 2000507.
- [20] Li, B., Yuan, X., Li, B., & Wang, X. (2021). Ceria-modified nickel supported on porous silica as highly active and stable catalyst for dry reforming of methane. *Fuel*, 301, 121027.
- [21] Lustemberg, P. G., Mao, Z., Salcedo, A., Irigoyen, B., Ganduglia-Pirovano, M. V., & Campbell, C. T. (2021). Nature of the active sites on Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for methane conversions. *ACS catalysis*, 11(16), 10604-10613.
- [22] Aramouni, N. A. K., Touma, J. G., Tarboush, B. A., Zeaiter, J., & Ahmad, M. N. (2018). Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 2570-2585.
- [23] Gómez, G. M. (2016). Maestría en Ciencia de Materiales (Doctoral dissertation, Centro de Investigación en Materiales Avanzados).
- [24] Hernández, H. Y. (2016). Evaluación de óxido de calcio y óxido de magnesio promovidos con cobre para la adsorción de dióxido de carbono. [Tesis de licenciatura. Instituto Politécnico Nacional], 12.
- [25] Krstic, V. (2005). Catalizadores de Rh-soportado, y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído. Universidad de Cantabria.
- [26] Pérez-Monserrat, E. M. (2012). Técnicas de caracterización petrológicas (I): Microscopía Óptica de Polarización (MOP) y Difracción de Rayos X (DRX).
- [27] Brouwer, P. (2006). Theory of XRF. Almelo, Netherlands: PANalytical BV.

- [28] Falke, S., & Betzel, C. (2019). Dynamic light scattering (DLS). In *Radiation in Bioanalysis* (pp. 173-193). Springer, Cham.
- [29] Bradley, M. FTIR Spectroscopy Basics | Thermo Fisher Scientific - NL. (2020). Thermo Fisher Scientific.
- [30] Bradley, M. (FTIR Sample Techniques: Attenuated Total Reflection (ATR) | Thermo Fisher Scientific - NL, 2021).
- [31] Bradley, M. (FTIR Sample Techniques - Diffuse Reflectance (DRIFTS) | Thermo Fisher Scientific - NL, 2021).
- [32] Rogers, J. L., Mangarella, M. C., D'Amico, A. D., Gallagher, J. R., Dutzer, M. R., Stavitski, E., ... & Sievers, C. (2016). Differences in the nature of active sites for methane dry reforming and methane steam reforming over nickel aluminate catalysts. *Acs Catalysis*, 6(9), 5873-5886.
- [33] Buelens, L. C., Galvita, V. V., Poelman, H., Detavernier, C., & Marin, G. B. (2016). Super-dry reforming of methane intensifies CO<sub>2</sub> utilization via Le Chatelier's principle. *Science*, 354(6311), 449-452.
- [34] Tian, S., Yan, F., Zhang, Z., & Jiang, J. (2019). Calcium-looping reforming of methane realizes in situ CO<sub>2</sub> utilization with improved energy efficiency. *Science advances*, 5(4), eaav5077.
- [35] Lopez, U. (2016). Hydrogen production by dry reforming of methane with carbon dioxide in one-dimensional nickel-based catalysts.
- [36] Vargas, Valdivia, Rodríguez, Vidales, Carvayar, Bórquez, Y. A. G. V. J. A. (2013, 1 mayo). Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores. *Revista Digital Universitaria*, 14(5).
- [37] Kalinkin, A. M., Kalinkina, E. V., Zalkind, O. A., & Makarova, T. I. (2005). Chemical interaction of calcium oxide and calcium hydroxide with CO<sub>2</sub> during mechanical activation. *Inorganic Materials*, 41(10), 1073-1079.