

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de:

DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

En el campo de: Desarrollo de materiales

Título de la tesis:

Desarrollo de catalizadores y sorbentes para la producción de H₂ con captura de CO₂ a temperaturas intermedias

Lugar: Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE),
Facultad de Ingeniería Química (UNL-CONICET)

Carlos Fernando Imbachí Gamba, MSc.

Director: Dr. John F. Múnera

Co-directora: Dra. Laura M. Cornaglia

Miembros del Jurado de Tesis:

- Dra. María Laura Dieuzeide
- Dr. Pierre Paul Arneodo Larochette
- Dr. Alberto Julio Marchi

Año de presentación: 2024

*Esta tesis, así como todo mi proyecto de vida
está dedicado enteramente a mi familia.*

*Ustedes son mi mayor y más grande tesoro,
les debo todo lo que tengo y lo que soy.*

¡Gracias por tanto y por todo!

Agradecimientos

Una vez concluida la redacción de todos los capítulos de esta tesis, me sorprendí al saber que la parte más difícil de escribir iba a ser la sección de agradecimientos, ya que es muy difícil resumir, en un par de párrafos, la gratitud infinita que siento por cada una de las personas que me ha acompañado a lo largo de mi vida, y más ahora en este sueño que poco a poco se hace realidad, como lo es finalizar mis estudios doctorales. Así que, me excuso ante cualquier lector que tenga en sus manos esta tesis, puesto que me tomaré la libertad de extenderme hasta donde la memoria me lo permita, para dedicarle unas palabras a esas personas quienes me ayudaron a llegar hasta aquí.

En primer lugar, quiero darle gracias a Dios, quien ha guiado mi camino cada día.

Agradezco a los jurados que aceptaron evaluar mi trabajo, Alberto, Laura y Pierre, considero muy noble y desinteresada su labor. A través de sus sugerencias y comentarios, puedo aprender, nutrir y pulir muchísimo más todo este trabajo.

A John Múnera, mi director, agradezco que me diera su voto de confianza, para tomar las riendas de este proyecto de investigación aun sin conocerme, también por tomarse el tiempo para ayudar a que me adaptara a este nuevo estilo de vida. Laura Cornaglia, mi co-directora, por su tiempo, paciencia, sus consejos, por escucharme cuando le conté cuál era mi objetivo y mis inquietudes, y puso su empeño en ayudarme. A ambos agradezco permitirme ser libre en el laboratorio, de ser curioso, la confianza para dar saltos al vacío, y a acotarme un poco.

Agradezco a mi familia: Mis papás, Luis Fernando Imbachí y Elisa María Gamba; mis abuelos Aura, Luis y German; y a mis tíos y tías, primos y primas, a quienes debo absolutamente todo lo que soy. También a mis hermanos Diana, Luisa, Cami, Juan, Nya, Gabi e Isa; y a Brianna, mi sobrina, por quienes nunca me he permitido rendirme y a quienes dedico todo mi esfuerzo. A todos, gracias por acompañarme hasta aquí, y brindarme tanto apoyo y cariño.

Gracias a Sandrita, mi compañera, que, aunque en la cancha juega de 5, conmigo siempre se puso la 10, en los momentos donde más la necesité, con su cariño, y su apoyo, e hizo de toda esta travesía ligada al doctorado, mucho más llevadera y ligera.

A todo el grupo de fisicoquímica del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), le agradezco el recibirme desde el primer día como uno más de la familia, por las charlas de pasillo y en la cocina, por las risas, los consejos, las recetas, los “cornerazos” y las reuniones. Gracias por los buenos recuerdos, y el cariño en cada nuevo día de trabajo.

En especial quiero agradecer a Betina Faroldi y Juan Manuel Zamaro, quienes siempre estuvieron pendientes de mí, y me han ayudado a crecer y convertirme no solo en mejor investigador, sino también en mejor persona. También agradezco a Antonella Mughherli, quien me dio una mano con mis ensayos en el laboratorio, y en compensación traté de compartirla un poco de lo que he aprendido en estos años.

A Sabri, Diana y Luisito, que no solo me acogieron y alimentaron, sino que siempre tuvieron las palabras necesarias para que yo pudiera respirar hondo y tomar un nuevo impulso.

Agradezco también a la colonia extranjera en Argentina: Misa, Lina, Cris, Joel, Kate, Gus, Gabo, Marce, Lorieth, Juan, Flor, Alejo, Matheus, Yura, Diego y Martín. A los que siguen aquí, y a los que ya tomaron otro rumbo, gracias por las juntadas, tantos buenos momentos, y siempre hacerme sentir en casa pese a los kilómetros que me alejan de ella.

A la familia Cadavid-Libreros, por adoptarme como uno más desde hace tantísimos años; y la familia Romero-Aimar, quienes siempre me han recibido con los brazos abiertos desde que los conocí. Y a todos mis amigos en Colombia, y el mundo: Santi (x2), Mauro, Felipe, Pablo, David (x2), Andrés (x2), Sebas, Ángela, Nico, Soni, Sara, Alejo, Nata, Samu, Rodri y Karen, quienes me hicieron el aguante y ayudaron a recargar energías en cada charla y un buen tintico.

Gracias al profesor Mauricio Sánchez, quien fue un gran mentor, y construyó el puente que me permitió llegar hasta este país, y tomar esta beca doctoral.

Gracias a Fernando Mariño, y todos los miembros del Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles (ITHES) de la Universidad de Buenos Aires, porque fueron atentos, amables y muy solidarios conmigo durante toda mi estadía en su grupo.

Gracias a Karim Sapag y los miembros del Laboratorio de Sólidos Porosos (LabSoP), de la Universidad Nacional de San Luis, y en especial a Cristian, quien me ayudó muchísimo mientras estuve en la ciudad, y aun después de eso.

Gracias a Ezequiel Banús, quien siempre estuvo dispuesto a ayudarme con cualquier diligencia, pregunta y tantas veces que lo molesté con mis muestras de DRX. A la Fernanda Mori, por los dolores de cabeza que le causé analizando mis muestras en el XPS, y a Yohana Martínez, que siempre me recibió con un cafecito mientras veíamos nanopartículas en el TEM.

No quiero quedarme sin agradecer a José, Juan y Horacio, miembros del cusevi, que siempre me abrieron la puerta, metafórica y literalmente, y saludaron cálidamente cada vez que llegué a la facultad, y a Carlos Di Gregorio, que me salvó en decenas de trámites.

Gracias a la Universidad Nacional de Litoral, por sus aulas, laboratorios, profesores y generosidad de abrir sus puertas para todos, por permitirme ser un estudiante más, y por ser el templo del saber donde pude soñar, y crecer como persona y profesional.

A CONICET por esta oportunidad, y ser el eje de un sistema científico que lucha día a día por mejorar cientos de vidas, por ser la entidad que nos sirve de escalera hacia esa meta de continuar en este camino de la ciencia y la búsqueda de conocimiento.

En cinco años pasan muchísimas cosas, con decir que hasta nos pasó una pandemia por encima. Así que me tomo estas líneas, para hacer un homenaje a las personas que se nos adelantaron: Mis tías Evelia, Belisa, Fabiola y Magnolia; y a la Agus Dalla Fontana, una compañera de gran corazón. Sepan que acá siempre las recordamos con cariño.

Antes de terminar, quiero regalarle una línea, la más importante, a mi abuela Amparo, que desde que se fue, prometí dedicarle cada uno de mis logros y mis desaciertos, tratando de honrar lo que fue en vida, y el cariño que nos dio hasta el último día.

Gracias a Santa Fe y a La Argentina: La de Messi y Di María, el asado y el locro, el folklore y la cumbia, y todas las maravillas que tiene para ofrecer al mundo. Gracias por abrirme las puertas, transitar sus calles, estudiar en sus aulas, ser libre en su inmensidad, enamorarme de su cultura, historia y paisajes; por dejarme conocer tantas personas increíbles, comer comida deliciosa, y vivir la experiencia única e inigualable, que solo puede tener quien vive y conoce este país.

Finalmente, me disculpo con quienes no incluí entre estas palabras, seguramente fue por mala memoria, pero de ser así, espero poder compensarlo con un mensaje, un abrazo, un cafecito, una cerveza o una copa de vino, yo invito.

A todos, una vez más, ¡gracias totales!

Resumen

La investigación de esta tesis doctoral se dividió en dos áreas principales: el desarrollo de catalizadores para la reacción de desplazamiento del gas de agua (RDGA) a temperaturas intermedias (350-400 °C) y la síntesis de sorbentes de CO₂ para operar en condiciones similares a la salida de la RDGA, con el objetivo de explorar un potencial acoplado en un proceso de producción de hidrógeno a partir de la RDGA, y la captura de dióxido de carbono *in situ*.

Se desarrollaron catalizadores basados en metales no nobles, específicamente catalizadores de cobalto sobre óxido de cerio, donde la novedad de estos materiales es la introducción de estaño en diferentes proporciones en el catalizador. La caracterización detallada reveló que el estaño tiene efectos significativos en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, mejorando el área superficial específica, reduciendo la basicidad total y aumentando la interacción metal-soporte, así como la cantidad de Co⁰ en la superficie de los catalizadores reducidos.

Las pruebas de actividad catalítica en RDGA se llevaron a cabo en dos temperaturas de operación distintas. A 400 °C, temperatura que favorece la cinética de la reacción, se lograron conversiones cercanas al equilibrio. La presencia de estaño en estas condiciones mejoró la selectividad hacia el hidrógeno, inhibiendo eficazmente la reacción de metanación y la formación de depósitos de carbón, reacciones secundarias indeseadas.

Posteriormente, se realizaron pruebas a 350 °C, donde la reacción de metanación es más prominente. Durante las pruebas también se realizó un análisis de las condiciones de operación, modificando la velocidad espacial, concentración de CO y carga del cobalto en los catalizadores de Co-Ce-Sn. Adicionalmente, se realizaron pruebas de estabilidad de los materiales durante 15 horas, demostrándose que con cargas a partir de 5% de estaño, los catalizadores de Co-CeO₂ son 100% selectivos hacia hidrógeno, inhibiendo completamente la reacción de metanación y la formación de depósitos de carbono.

Se desarrollaron sorbentes para la captura de CO₂ a temperaturas intermedias utilizando materiales basados en MgO impregnados con sales fundidas de sodio. Se realizaron modificaciones en las propiedades fisicoquímicas del MgO antes de la impregnación de las sales, mediante hidratación y deshidratación consecutivas.

Estas modificaciones resultaron en un incremento significativo en la superficie específica, basicidad total y fortaleza de sitios básicos del MgO modificado, mejorando su eficacia como sorbente de CO₂.

La adición de diferentes ácidos orgánicos durante la hidratación, especialmente ácido oxálico, demostró mejorar hasta en un 60% el rendimiento de los sorbentes en comparación con el MgO sin modificar. Además, esta modificación aceleró la velocidad de captura en comparación con las muestras modificadas solo con agua y el MgO sin modificar.

A través de pruebas realizadas, se evidenció que los sorbentes basados en MgO, tanto modificados como no modificados, impregnados con sales fundidas de Na, exhiben un bajo rendimiento al operar con concentraciones de CO₂ inferiores al 50%. Además, se determinó la temperatura óptima de captura y desorción para minimizar la desactivación del material en ciclos repetidos de captura y desorción.

Con el objetivo de mejorar el rendimiento de los materiales a bajas concentraciones de CO₂ (menores al 50%), se introdujo calcio mediante impregnación y co-precipitación con el MgO, junto con la modificación con ácido oxálico. Estas adaptaciones resultaron en una mejora significativa en la capacidad de captura de los materiales, especialmente a concentraciones del 25% de CO₂. Posteriormente, se realizaron pruebas de estabilidad a lo largo de 15 ciclos de captura y desorción, y de captura simulando la corriente de salida de un reactor durante la reacción de desplazamiento del gas de agua, que incluye la presencia de H₂, CO y vapor de agua, donde el material mantuvo su capacidad de captura superior a los 5 mmolCO₂/g independientemente de la composición de gases alimentada.

Tabla de contenido

Capítulo 1 - Introducción	1
1.1. Calentamiento global y crisis climática	1
1.2. Hidrógeno como vector de energía	3
1.2.1. La reacción de desplazamiento del gas de agua (RDGA).....	4
1.2.2. Catalizadores basados en metales no nobles en la RDGA.....	6
1.2.3. Óxidos mixtos de Ce-Sn	10
1.3. Reducción de emisiones de CO ₂ a través de su captura.....	11
1.3.1. Modificación del MgO como sorbente de CO ₂	16
1.3.2. Adición de sales de metales alcalinos sobre el MgO.....	19
1.4. Resumen.....	24
1.5. Objetivos	25
1.5.1. Objetivo general.....	25
1.5.2. Objetivos específicos	25
1.6. Referencias.....	26
Capítulo 2 - Materiales y métodos.....	35
2.1. Síntesis de materiales	35
2.1.1. Síntesis de catalizadores para la reacción de desplazamiento del gas de agua	35
2.1.2. Síntesis de sorbentes de CO ₂	37
2.2. Caracterización de materiales	40
2.2.1. Difracción de rayos X	40
2.2.2. Fisisorción de N ₂	43
2.2.3. Fluorescencia de rayos X.....	46
2.2.4. Análisis a temperatura programada.....	47
2.2.5. Análisis con técnicas espectroscópicas	52
2.2.6. Microscopía electrónica	55

2.3. Pruebas de actividad catalítica	56
2.3.1. Sistema de reacción.....	56
2.3.2. Evaluación de catalizadores en la RDGA	58
2.4. Pruebas de captura de dióxido de carbono.....	59
2.4.1. Captura y desorción de CO ₂ a temperatura programada.....	59
2.4.2. Análisis termogravimétrico.....	61
2.5. Referencias	62

Capítulo 3- Síntesis y caracterización de los materiales Co-Ce-Sn..... 65

3.1. Análisis de las propiedades fisicoquímicas de los soportes	65
3.1.1. Cristalinidad	65
3.1.2. Análisis por espectroscopía Raman	66
3.1.3. Propiedades texturales.....	68
3.1.4. Basicidad.....	69
3.1.5. Composición elemental.....	71
3.2. Análisis de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores	74
3.2.1. Cristalinidad	74
3.2.2. Análisis por espectroscopía Raman	75
3.2.3. Análisis TEM.....	76
3.2.4. Basicidad.....	77
3.2.5. Reducibilidad de las especies.....	78
3.2.6. Composición elemental superficial.....	79
3.3. Conclusiones parciales	85
3.4. Referencias.....	86

Capítulo 4- Estudio de las propiedades catalíticas de los materiales Co-Ce-Sn en la reacción de desplazamiento del gas de agua..... 89

4.1. Pruebas de actividad catalítica a 400°C	89
--	----

4.1.1. Efecto de la carga de Sn sobre las propiedades catalíticas	89
4.1.2. Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores usados	91
4.2. Pruebas de actividad catalítica a 350°C	93
4.2.1. Efecto de la velocidad espacial	93
4.2.2. Efecto de la carga de cobalto	95
4.2.3. Test de estabilidad.....	96
4.2.4. Estudio de los materiales frescos vs usados	96
4.3. Conclusiones parciales	106
4.4. Referencias	107

Capítulo 5- Síntesis, modificación del MgO y su desempeño en la captura de CO₂..... 111

5.1. Efecto de las condiciones de hidratación sobre las propiedades fisicoquímicas del MgO modificado.....	111
5.1.1. Cambios en la fase cristalina de los materiales	112
5.1.2. Análisis por espectroscopia infrarroja.....	114
5.1.3. Propiedades texturales.....	116
5.1.4. Basicidad	117
5.1.5. Morfología	119
5.1.6. Desempeño de las muestras MxC como sorbentes de CO ₂	121
5.2. Efecto de las condiciones de deshidratación de MgO modificado	123
5.3. Hidratación del MgO en presencia de ácidos orgánicos	125
5.3.1. Cambios en la fase cristalina de los materiales	126
5.3.2. Propiedades texturales.....	127
5.3.3. Basicidad.....	129
5.3.4. Morfología	131
5.3.5. Especies intermedias formadas en las muestras MAX	132
5.3.6. Desempeño de las muestras MAX como sorbentes de CO ₂	145

5.4. Conclusiones parciales	147
5.5. Referencias	149
Capítulo 6- Efecto del Ca en la estabilidad de los sorbentes basados en MgO	153
<hr/>	
6.1. Selección de condiciones de operación para la captura de CO ₂	153
6.2. Incorporación de Ca en los sorbentes de MgO	159
6.2.1. Propiedades fisicoquímicas de los materiales	160
6.2.2. Desempeño en la captura de CO ₂	166
6.3. Conclusiones parciales	187
6.4. Referencias	189
Capítulo 7- Conclusiones	193
<hr/>	
7.1. Catalizadores basados en Co-Ce-Sn para la RDGA	193
7.1.1. Síntesis de catalizadores basados en Co-Ce-Sn	193
7.1.2. Pruebas catalíticas de los catalizadores de Co-Ce-Sn	193
7.2. Modificación de sorbentes de CO ₂ basados en MgO.....	194
7.2.1. Modificación del MgO mediante su hidratación y deshidratación	194
7.2.2. Adición de Ca a los sorbentes de MgO.....	196
7.2.3. Efecto de la presencia de otros gases (H ₂ , CO, H ₂ O) sobre las propiedades de captura	197
7.3. Trabajo futuro.....	198
Anexos.....	199
<hr/>	
Anexo A1	199
Anexo A2	200

Capítulo 1 - Introducción

Introducción

En este capítulo se plantea, inicialmente, el contexto en el cual se enfoca la tesis doctoral, relacionado al desarrollo de catalizadores para la producción de hidrógeno, y posteriormente, el diseño de sorbentes para la captura de CO₂, ambos procesos a temperaturas intermedias (300 – 400 °C). Además, se realiza una descripción del estado del arte relacionada de dichas temáticas, y con ello, los objetivos de la tesis.

1.1. Calentamiento global y crisis climática

“Los seres humanos constituyen el centro de las preocupaciones relacionadas con el desarrollo sostenible. Tienen derecho a una vida saludable y productiva en armonía con la naturaleza”, éste fue el Principio 1 proclamado por la Declaración de Río sobre Medio Ambiente y Desarrollo, organizada por la Organización de Naciones Unidas (ONU) en 1992. Recién en la Declaración de la Conferencia de Estocolmo de 1972 se planteó por primera vez la problemática del cambio climático, advirtiendo a los gobiernos la necesidad de evaluar las consecuencias de las actividades humanas sobre el clima, y en la de 1992 se reafirmaron dichas conclusiones, y se empezaron a sentar las bases para un desarrollo sostenible y amigable al medioambiente.

El aumento en el nivel del mar, destrucción de la capa de ozono y aumento de la frecuencia de eventos climáticos extremos son solo algunas de las consecuencias ligadas al calentamiento global. Este fenómeno está asociado, entre otras cosas, a la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) como lo son el CH₄, CO₂, N₂O, clorofluorocarbonos, hidrofluorocarbonos y hexafloruro de azufre, los cuales se generan tanto en la naturaleza, como en actividades antropogénicas entre las cuales se destaca su emisión a través de procesos de obtención de energía, transporte, actividades domésticas y comerciales [1].

Por otra parte, el que los principales suministros de energía y parte de la economía de muchos países se base en el uso de combustibles fósiles trae consigo la generación de grandes cantidades de contaminantes al aire como el material particulado, los NO_x, SO_x y el CO₂ [2]. En la Figura 1.1 se puede observar cómo en las últimas décadas, además de tener un aumento general de la cantidad de energía producida por las diversas fuentes, más de la mitad proviene del carbón, gas natural y petróleo, principales responsables de las emisiones de GEI.

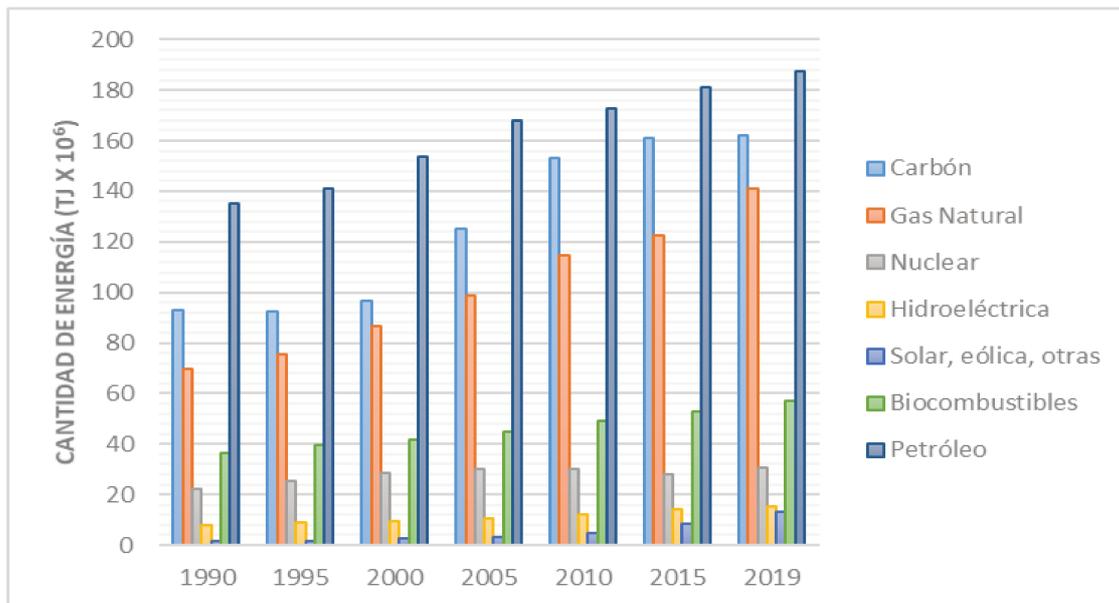


Figura 1.1. Distribución de la producción de energía según la fuente y su evolución entre 1990-2019. Tomado de la IEA [3].

Por su parte, en la Figura 1.2 se exhibe la distribución del uso de dicha energía, siendo el sector industrial y de transporte los que mayor cantidad de energía requieren para sus actividades. Por lo que, bajo este panorama, es posible entrever la dependencia que se tiene como sociedad del uso de combustibles fósiles, dependencia que a través del tiempo ha tratado de migrar hacia otro tipo de fuentes más limpias. De esta manera, el objetivo de las investigaciones enfocadas en el sector energético es lograr un sistema de abastecimiento de energía con mayor participación de otros tipos de fuentes, de menor o nula emisión de contaminantes, y en menor proporción la proveniente de combustibles fósiles.

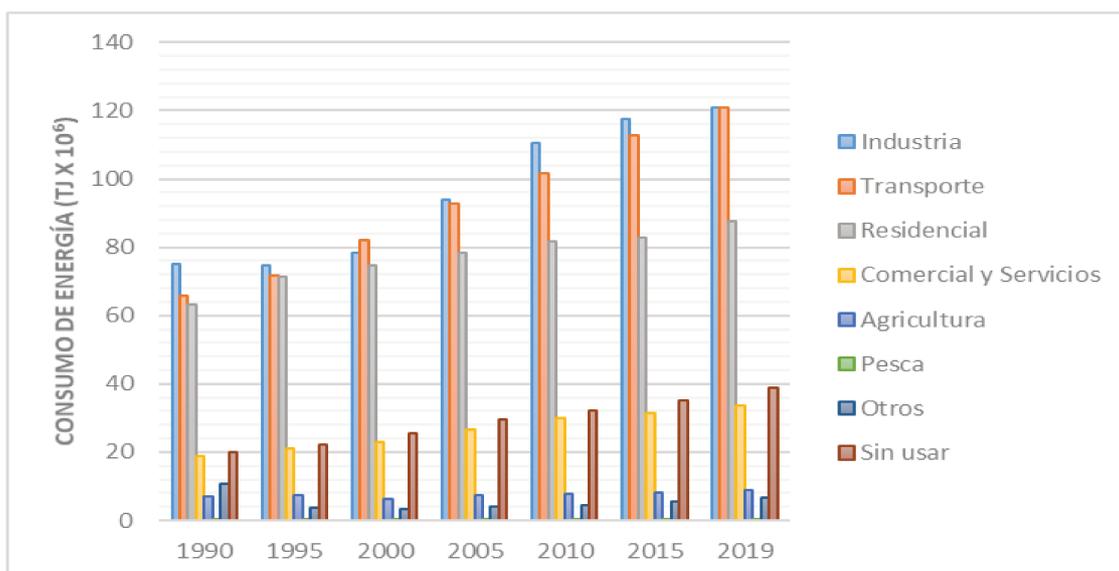


Figura 1.2. Distribución del consumo energético según el sector y su evolución entre 1990-2019. Tomado de la IEA [3].

1.2. Hidrógeno como vector de energía

Entre las diferentes alternativas que han surgido para la obtención de energía, una opción que, si bien fue concebida en la década de 1980, ha recibido mucho más interés hoy en día, es la del uso de hidrógeno. El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, es menos denso que el aire, y su capacidad energética es hasta tres veces superior a la de combustibles convencionales (120 MJ/kg frente a 46 MJ/kg del diésel y gasolina, aproximadamente), propiedades que lo hacen una apuesta interesante para usarlo principalmente en el sector energético y de transporte [4].

En su forma molecular (H_2) es llamado un *carrier* o vector de energía, dado que, al contrario del uso de otras fuentes de energía, éste es posible almacenarlo, transportarlo y emplearlo en diferentes lapsos de tiempo y distancia de su fuente de producción, lo que permite descentralizar los puntos de suministro de la energía obtenida a partir de él [5].

Algunas de las maneras en que es posible aprovechar la energía que posee el hidrógeno, es mediante el uso de celdas de combustible, donde ingresa hidrógeno y oxígeno a una celda electrolítica y mediante su combustión se obtiene energía eléctrica, y agua como subproducto, haciéndolo un proceso libre de emisiones contaminantes. Otra forma de aprovecharlo para el mismo fin, es mediante sistemas de combustión interna y en turbinas. Sin embargo, no es posible obtener el hidrógeno a partir de un reservorio como ocurre con los combustibles fósiles, sino que es necesario producirlo debido a que no se encuentra libre en la naturaleza.

En la Figura 1.3 se presenta un esquema resumido de las rutas de obtención y aplicación del hidrógeno a nivel industrial en la actualidad. El 95% del hidrógeno es producido a partir de combustibles fósiles, un 4% empleando la electrólisis del agua, y cerca de un 1% a partir del uso de biomasa (gasificación y pirolisis). La razón de dicha distribución está asociada a que éstas últimas son tecnologías emergentes, que aún carecen de viabilidad, debido a los altos costos económicos y energéticos requeridos para dichos procesos. Sumado a esto, el 90% del hidrógeno se emplea en la síntesis de amoníaco, procesos de refinamiento de petróleo y producción de metanol, lo que hace que alcanzar procesos mucho más sostenibles y libres de emisiones de GEI se convierte en un reto científico e industrial, que, de ser superado, sería posible obtener mayor provecho de las propiedades y el potencial de este elemento.

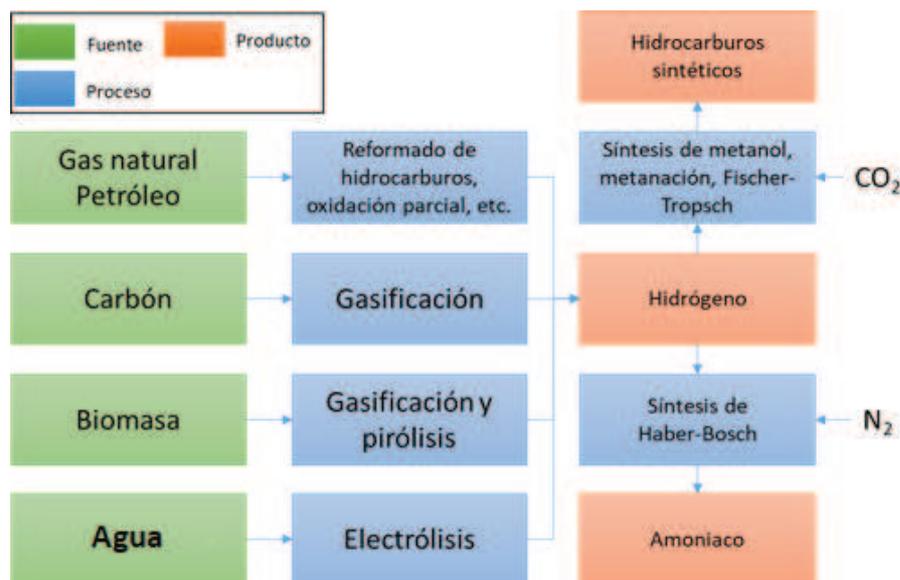


Figura 1.3. Esquema de rutas de obtención del hidrógeno y su aplicación. Tomado de la IEA [6].

1.2.1. La reacción de desplazamiento del gas de agua (RDGA)

La mayor parte del hidrógeno producido a escala industrial se obtiene a través de la reacción de reformado de hidrocarburos (generalmente metano), donde ingresa el hidrocarburo, aire y vapor de agua, dando paso a la formación de gas de síntesis (H₂ + CO). Para obtener un mayor rendimiento de hidrógeno, el efluente del reformado pasa a un reactor donde se da la reacción de desplazamiento de agua (RDGA), donde el CO reacciona con vapor de agua y se produce H₂ y CO₂, como se muestra en la Ec. 1.1 [7]:



De esta manera, la relación H₂/CO aumenta, y el efluente pasa un sistema de purificación del hidrógeno para separarlo del dióxido de carbono y otros subproductos restantes. En la Figura 1.4 se presenta como ejemplo un esquema simple de la producción de hidrógeno a partir del reformado de metano, el hidrocarburo más usado para este propósito en la actualidad. En la imagen se puede observar que el proceso de RDGA consta de dos etapas, abreviadas como HTS y LTS, de sus siglas en inglés *High Temperature Shift* y *Low Temperature Shift*, dado que la reacción de desplazamiento de agua ocurre en una etapa a alta temperatura (350-450°C) donde se emplean catalizadores a base de hierro, y otra a menor temperatura (150-300°C) con catalizadores a base de cobre [8]. Finalmente, como se observa en la Figura 1.4, el proceso requiere de una etapa de captura y almacenamiento del CO₂ producido en la reacción, para evitar su emisión al medioambiente.

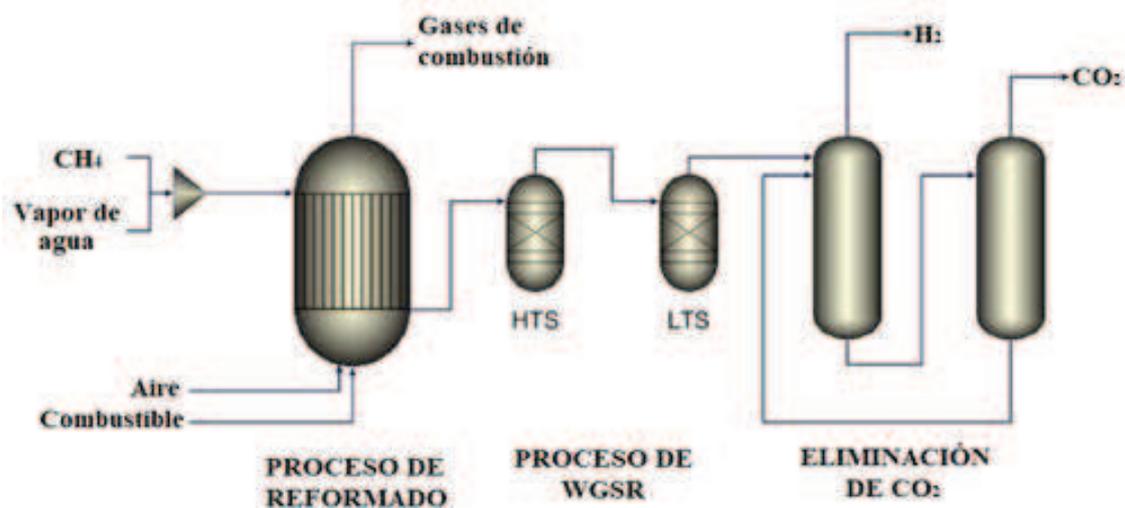


Figura 1.4. Esquema de producción de hidrógeno a través del reformado de metano. Adaptado de Liguori et al [9].

La razón por la cual se realiza el proceso en dos etapas se debe a limitaciones termodinámicas y cinéticas de la reacción, puesto que la RDGA es de carácter exotérmico, lo que hace que, con el aumento en la temperatura, la conversión de equilibrio disminuya. Por otra parte, a bajas temperaturas, la cinética de reacción es lenta, lo que dificulta también alcanzar conversiones significativas del monóxido de carbono en cortos periodos de tiempo. Un efluente típico que entra en la unidad de RDGA posee alrededor de un 10% de CO, del primer reactor (HTS) la concentración promedio de CO en el efluente del reactor se encuentra en el rango de 2-5%, mientras que el efluente del segundo reactor tiene un máximo de 0,2% de CO [10]. Además de la temperatura, se ha estudiado el efecto de la presión del sistema, pero ésta no afecta el desempeño de la reacción. Por el contrario, la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ empleada tiene un efecto en la RDGA, que en conjunto con la temperatura de operación deben ser ajustadas para alcanzar el mayor rendimiento del proceso o de la relación H_2/CO que se desee [11].

Desde hace unos años, ha surgido la necesidad de reemplazar los catalizadores de Fe empleados en la etapa a altas temperaturas, debido a que estos poseen cromo, el cual se usa para estabilizar las fases de hierro activas en reacción, siendo este elemento altamente tóxico en su forma Cr^{6+} [12]. Sumado a esto, se debe tener en cuenta que la concentración de CO en el gas de síntesis a tratar en la unidad de RDGA es diferente según la fuente de la que provenga, puesto que en la actualidad se ha evaluado la posibilidad de obtener hidrógeno a través de gasificación o pirólisis de biomasa, y otros residuos como los desechos municipales [13].

Tabla 1.1. Condiciones típicas de la unidad de RDGA según la fuente del gas de síntesis.

Fuente	%CO en el gas de síntesis	H₂O/CO	T (°C)	Ref.
Gas natural	5-30	1,2-4,8	300-600	[14]
Biomasa	20-60	2,0-5,0	300-450	[15]
Residuos sólidos municipales	~ 40	2,0	350-450	[16]
Carbón	40-60	3,0	> 500	[17]

En la Tabla 1.1 se presenta la concentración aproximada del CO en el gas de síntesis obtenido de diferentes fuentes, donde se observa que, al emplearse fuentes como la biomasa y carbón, la concentración del CO puede alcanzar hasta un 60% en volumen, requiriendo modificaciones de las condiciones de operación, es decir, la relación H₂O/CO y temperatura de operación.

Con esto en mente, se evidencia la necesidad de desarrollar nuevos catalizadores para la RDGA, libres de cromo, y que sean activos y estables en las condiciones de operación que se requieren para cada efluente proveniente de diferentes fuentes. Por último, se destaca también la posibilidad de trabajar en una única unidad de RDGA a temperaturas intermedias, es decir, entre 350-450 °C, rango en el cual se tienen beneficios tanto de la cinética como de la termodinámica de la reacción, además de emplearse solamente un reactor, en vez de dos.

1.2.2. Catalizadores basados en metales no nobles en la RDGA

Pensando en las necesidades del proceso de producción de hidrógeno a través de la RDGA, se ha optado por la búsqueda de nuevos catalizadores, generalmente basados en metales nobles como el platino [18], oro [19] o rutenio [20], y en no nobles como el cobre [21], cobalto [22] y níquel [23]. No obstante, se prefiere evitar el uso de metales nobles dado los altos costos de sus precursores, dificultando así su escalado a nivel industrial.

Con respecto a los metales no nobles, el empleo de Cu se ha estudiado para la reacción a bajas temperaturas y con bajas concentraciones de CO. Sin embargo, al emplearse en la RDGA a temperaturas intermedias, éste se desactiva rápidamente, debido a la sinterización de las partículas por su baja estabilidad térmica, lo que hace necesario la adición de metales como Al o Zn que mejoren su estabilidad [24,25], adicionalmente, el Cu es muy sensible a desactivarse fácilmente al emplearse en la reacción, si el efluente proviene de gasificación o pirolisis de carbón, donde suele haber contenido de sulfuros [10].

Por su parte, el níquel es altamente activo y estable en la RDGA a temperaturas intermedias y operando en un amplio rango de concentraciones de CO. Sin embargo, en este

proceso una de las desventajas de su uso, está relacionada con la actividad que presenta hacia la reacción de metanación, disminuyendo así el rendimiento a H₂ del proceso [7,26].

La reacción de metanación puede ocurrir tanto a través del CO (Ec. 1.2) como de CO₂ (Ec. 1.3) [27], y como se puede observar, trae consigo el consumo de 3 o 4 moléculas de hidrógeno, respectivamente, lo que ocasiona una disminución del rendimiento del proceso. La metanación, al ser una reacción exotérmica, se ve desfavorecida a alta temperatura (> 450 °C); sin embargo, en la RDGA a temperaturas intermedias puede alcanzar pérdidas de hasta 20% de selectividad hacia hidrógeno [28].



Se ha reportado que es posible mejorar la selectividad de la reacción hacia hidrógeno mediante la modificación de condiciones de operación, como temperatura y la relación H₂O/CO, y también, mediante el agregado de metales como potasio, los cuales promueven la oxidación del CO a CO₂, disminuyendo con eso la producción de metano [27]. Adicionalmente, se ha estudiado el uso de catalizadores bimetálicos de Cu-Ni, los cuales han mostrado buen desempeño en la RDGA a temperaturas intermedias, soportados en diferentes óxidos metálicos, como CeO₂. Sin embargo, el uso del Ni como fase activa sigue siendo motivo de estudio, pues no se ha logrado evitar la formación de CH₄ incluso en los catalizadores más destacados [30,31].

Finalmente, los catalizadores a base de cobalto lucen como los más promisorios para la RDGA a temperaturas intermedias, dado que este metal, en su forma reducida, es activo en la reacción como los catalizadores a base de níquel, teniendo por ventaja que genera menor cantidad de metano en el proceso. Si bien previo al año 2000 se realizaron estudios sobre el uso de Co en la RDGA [32,33], fue después del 2010 que se puso de nuevo foco en este metal para la RDGA, teniendo en cuenta las nuevas necesidades en el proceso, como el aumento en la concentración de entrada al reactor, proveniente de procesos como la gasificación de residuos sólidos, así como su buena actividad catalítica en la RDGA sin dar paso a la elevada formación de metano como ocurre con el Ni [7,34].

En este aspecto, Jha et al [35], reportaron que empleando Co₃O₄ soportado en CeO₂ pueden alcanzarse conversiones de CO de hasta 90% a 400 °C, sin embargo por debajo de dicha temperatura la conversión cayó drásticamente hasta menos del 20%, y aunque el material es 100% selectivo a hidrógeno, no fue estable en el tiempo. Investigaciones posteriores se enfocaron en dispersar el Co metálico en un soporte como el ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃ comparando su desempeño con el soportado en CeO₂, donde se pudo demostrar que tanto la reducibilidad del

Co, producto de la interacción con el soporte, y la movilidad y presencia de vacancias de oxígeno en el material es importante para alcanzar un buen desempeño en la RDGA [36].

En este punto es importante mencionar el mecanismo de la RDGA, puesto que permite acotar la selección de catalizadores adecuados para la reacción. A pesar de la aparente simplicidad de la reacción de desplazamiento del gas de agua, y los numerosos estudios realizados, su mecanismo sigue siendo sujeto a discusión debido a la sensibilidad de los catalizadores a pequeños cambios en las condiciones operativas. Así que, para la RDGA a temperaturas intermedias y altas se habla principalmente de los mecanismos redox y asociativo.

A altas temperaturas, el mecanismo redox predomina, donde el CO se adsorbe al catalizador, extrae oxígeno del soporte de óxido metálico para formar CO₂, y la pérdida de oxígeno se compensa con la disociación del agua, donde se recupera el oxígeno de la red, y se genera el hidrógeno. En el mecanismo asociativo, el agua se disocia en oxígeno e hidrógeno, los cuales reaccionan con el CO para generar productos intermedios, como carboxilos o formiatos. Este intermediario se deshidrogena después, produciendo dióxido de carbono e hidrógeno adsorbido. Finalmente, dos átomos de hidrógeno adsorbidos se combinan para formar hidrógeno molecular (H₂) [29,30].

Aunque el mecanismo asociativo se observa a diversas temperaturas, el redox sigue siendo el más aceptado [33]. Investigaciones teóricas respaldan esto, concluyendo que, en catalizadores específicos, como Au/TiO₂ [31] y Pt/TiO₂ [32] el mecanismo redox es más plausible. Por lo que se puede observar que las vacancias y movilidad de oxígeno juegan un papel importante durante la RDGA de acuerdo a este mecanismo.

Entonces, teniendo en cuenta esta información, se ha reportado que el uso de catalizadores de Co, soportados en CeO₂ ofrece una de las mejores alternativas para la RDGA a temperaturas intermedias y altas, debido a que el CeO₂ posee una gran movilidad de oxígeno, por su ciclo redox (Ce⁴⁺ ↔ Ce³⁺) [12], así como una alta concentración de vacancias de oxígeno, lo que lo hacen un material idóneo para esta reacción, al no actuar únicamente como soporte, sino también como promotor de la RDGA [35,36].

Lee et al [44] estudiaron diferentes cargas de Co sobre el CeO₂ en la RDGA entre 350 y 550 °C, donde encontraron que con una carga de 15% en peso de la fase activa, es posible alcanzar conversiones de CO cercanas al equilibrio, mientras que con una carga del 10% el material es menos activo, y por encima del 15%, el material no es estable en la RDGA. Adicionalmente, se observó también que a temperaturas menores a los 450 °C es posible que se dé en paralelo la reacción de metanación.

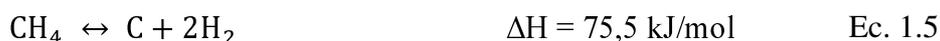
Con respecto a las investigaciones centradas en la modificación de la fase activa, se han realizado estudios agregando metales alcalinos y alcalinotérreos como promotores del Co-CeO₂, con ello se demostró, por una parte, que los metales alcalinos son promotores de la conversión del CO, a través de una mejor movilidad del oxígeno, favoreciendo la adsorción del CO en el cobalto soportado, y por otra, el uso de metales alcalinotérreos trae consigo una mejora en la estabilidad del material [45]. Particularmente, con el uso de Ba en cargas menores al 2% se pudo obtener un catalizador activo y estable en la RDGA alcanzando una conversión del 70% a 350 °C con una selectividad casi del 100% hacia H₂ [46].

Jeong et al [47] estudiaron el agregado de Niobio en porcentajes menores al 3% para mejorar la capacidad catalítica de catalizadores de Co-CeO₂, sugiriendo que puede promover tanto la reducibilidad del Co como una mayor concentración de vacancias de oxígeno, obteniendo una alta conversión y selectividad hacia hidrógeno, así como un material estable durante la reacción a 450 °C. Este material es apto para su uso en la RDGA en altas temperaturas, pero con temperatura de operación menor a 400 °C, se observa la presencia de metano en el efluente del reactor.

Por otro lado, Kim et al [48] estudiaron diferentes métodos de síntesis para la obtención de materiales basados en Co-CeO₂, donde demostraron que, dependiendo de la ruta de síntesis empleada, es posible obtener diferentes propiedades fisicoquímicas, y con ello, diferente desempeño catalítico en la RDGA, siendo las más importantes la dispersión del Co y su reducibilidad, debido a una buena interacción de metal-soporte, y la concentración de vacancias y movilidad del oxígeno en el material. Mediante su análisis encontraron que el mejor método para sintetizar los catalizadores es el sol-gel, con el que se lograron conversiones cercanas al equilibrio, y selectividades del 100% de H₂. Desafortunadamente, persiste la poca estabilidad del material al exponerlo durante 20 h a un flujo de reactivos en la RDGA.

A través de los diferentes estudios mencionados previamente, se ha demostrado que un catalizador adecuado para la RDGA requiere de buena movilidad y vacancias de oxígeno en el soporte, y una interacción metal-soporte que pueda promover la reducción del Co soportado, dado que únicamente el Co metálico es activo en la RDGA. Es por esto que se ha estudiado el dopaje de diferentes metales como Mn, Zr, La y Pr, los cuales poseen un ciclo redox similar al cerio. Así, al tener un ciclo redox acoplado del metal y el Ce, se logra mejorar la movilidad del oxígeno, y con ello finalmente, se logra mejorar la conversión y estabilidad de los catalizadores durante la RDGA a temperaturas intermedias y altas [31,49,50]. No obstante, al ser en su mayoría metales de tierras raras, generalmente son escasos y de alto costo.

Cabe resaltar que estas investigaciones, tanto ligadas a la modificación de la fase activa, como del soporte, lograron obtener materiales activos, selectivos y estables en la RDGA, para temperaturas mayores a los 400 °C, es decir, la RDGA de alta temperatura, sin embargo, a temperaturas intermedias se observa la presencia de metano en los productos de reacción, y en estos casos no se realizó un estudio sobre la formación de carbón durante la RDGA, la cual puede darse a través de la reacción de Boudouard (Ec. 1.4) [51,52] o la descomposición de metano (Ec. 1.5) [53,54], en caso de que éste se produzca durante el proceso.



1.2.3. Óxidos mixtos de Ce-Sn

Como se mencionó previamente, el dopaje con metales de tierras raras en el soporte de CeO₂ conduce a mejorar las propiedades catalíticas. Desafortunadamente, estos metales además de ser costosos, generalmente dan paso a la metanación de CO, como reacción secundaria a temperaturas menores a 400 °C [50]. Así que en este punto es donde se presenta el estaño, un metal con el mismo ciclo redox de dichos metales, pero mucho más económico y accesible para un potencial escalado.

El estaño se ha estudiado como un dopante del CeO₂ en diversas reacciones como la reducción de NO_x [55,56], oxidación parcial de CO [57,58], y combustión de hollín [59,60]. Estudios realizados por Nguyen et al [61] y Li et al [62] muestran que es posible mejorar la concentración de vacancias de oxígeno del CeO₂ en presencia de Sn, así mismo, dichos materiales poseen mejor área superficial específica y mayor reducibilidad de las especies del Ce, esta última debido a un debilitamiento del enlace Ce-O en presencia del Sn.

Particularmente, Xu et al [63], lograron demostrar que el Sn puede disminuir la basicidad del sólido, debido a su naturaleza ácida. La mejoría en estas propiedades está ligada, a que el estaño puede incorporarse en la red del CeO₂, dado que su solubilidad en el material es del 22% mol. Así que, usando cargas menores a ese valor, es posible obtener soluciones sólidas de Ce-Sn, las cuales garantizan una mejor dispersión e interacción entre los metales [57]. En la búsqueda bibliográfica informada en esta Tesis solo se encontró el uso de estaño en la RDGA en dos investigaciones.

En la primera, realizada por Gupta et al [64], se utilizó un catalizador de 2% de Pt soportado en CeSnO₂, la carga de estaño empleada en este caso es del 20%, y se observó que el material es estable, activo y 100% selectivo hacia hidrógeno.

Al realizar diferentes pruebas de estabilidad se encontró que el material posee un desempeño destacado en reacción a temperaturas intermedias. Por otro lado, Palma et al [65], sintetizaron materiales con 1% de Pt y 1% de un promotor (Sn, Na, Mo, Cu y Zn) sobre un óxido mixto de Ce-Zr, los cuales fueron evaluados en la RDGA a temperaturas bajas e intermedias, donde pudieron observar que la impregnación del 1% de Sn permitió alcanzar la selectividad del 100% hacia hidrógeno en el rango de temperatura estudiado, dado que el material sin promotor tenía una selectividad del 85% hacia hidrógeno.

Como se observó, en estos dos trabajos se muestra la capacidad del estaño en mejorar el desempeño catalítico de los materiales en la RDGA, ligado principalmente al aumento en la producción de hidrógeno, y ausencia de reacciones secundarias. A pesar de su desempeño como catalizadores, estos materiales utilizan como fase activa el Pt, un metal noble de alto costo, lo que limita su uso a mayor escala.

Por consiguiente, analizando las ventajas y desventajas presentadas por los diversos autores sobre los diferentes materiales estudiados hasta el momento para la RDGA a temperaturas intermedias, y teniendo en cuenta la importancia de una correcta selección de elementos dentro de la fase activa y soporte del catalizador con el fin de obtener catalizadores activos, estables y 100% selectivos a hidrógeno, se plantea para esta tesis el estudio de la incorporación de Sn a catalizadores de Co-CeO₂, donde se evaluará el efecto sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas en la reacción del gas de agua a temperaturas intermedias.

1.3. Reducción de emisiones de CO₂ a través de su captura

Acorde al esquema planteado en la Figura 1.4, el efluente de la reacción de desplazamiento del agua pasa a un sistema de purificación del hidrógeno. Inicialmente, el agua en exceso se condensa, y los gases no condensables pasan a un sistema de adsorción con aminas, para remover el dióxido de carbono del sistema, y los demás subproductos gaseosos (CH₄, CO, CO₂, etc.). Seguido a esto en un sistema de aminas adsorbentes se retira el CO₂, y posteriormente, el resto de compuestos pasa a sistema de Adsorción por Cambio de Presión (PSA, de sus siglas en inglés, *Pressure Swing Adsorption*) donde se separa una corriente rica en H₂ (99,999%) [9].

En la otra corriente, los gases restantes (CH₄ y CO) son recirculados hacia el horno del reactor de reformado, para ser quemados junto a más combustible y suplir la energía necesaria para esa reacción [37].

Con esta información, es posible observar que aun cuando el hidrógeno en su uso final es una fuente de energía limpia, durante su obtención a nivel industrial genera emisiones de CO₂ en diferentes etapas del proceso, lo cual lo aleja del objetivo de convertirse en una fuente de energía con cero emisiones. Es por esto que, se han realizado estudios para identificar técnicas mediante las cuales es posible capturar y almacenar correctamente el CO₂ generado a través de tecnologías llamadas CCUS, de sus siglas en inglés, *Carbon Capture, Use and Storage*, para posteriormente disponerlo de manera segura, evitando así su liberación a la atmósfera. Así, han surgido diferentes estrategias para capturar el CO₂ según la fuente de la que provenga y las condiciones a las cuales se efectúa dicha captura [38].

Las fuentes del dióxido de carbono pueden ser: CO₂ post-combustión, donde, como su nombre lo indica, se captura el CO₂ que se genera en el quemado de combustibles, captura de CO₂ en oxi-combustión, donde el CO₂ proviene de reacciones donde no se emplea aire en el quemado, sino oxígeno de alta pureza, lo que genera concentraciones más elevadas de CO₂ en el efluente; y la captura en pre-combustión, que se puede asociar principalmente a sistemas donde se produce CO₂ debido a la producción de H₂, como es el caso del sistema reformado-RDGA [39].

A nivel industrial, las tecnologías ligadas a la extracción líquido-gas empleando aminas son las más empleadas, pero tienen altos costos, pérdidas de energía y problemas de corrosión de equipos. Otras alternativas son la captura criogénica, el uso de reactores con membranas selectivas a hidrógeno y los materiales sólidos para la sorción de CO₂. Estos últimos tienen un gran potencial para reemplazar el uso de las aminas, dado que presentan mayores ventajas, como mejor manipulación, estabilidad y recuperación en el proceso de captura [40].

El uso y selección de un material u otro depende de las condiciones a las cuales se pretende realizar la captura de CO₂, en la Figura 1.5 se presentan los materiales empleados comúnmente en la captura de CO₂, donde se puede observar que se pueden clasificar en tres categorías, según su rango de temperatura de operación, entre baja ($T < 200^{\circ}\text{C}$), media ($200 - 450^{\circ}\text{C}$) y alta ($T > 450^{\circ}\text{C}$) [41]. La selección de un material para la captura de CO₂ depende de las condiciones de operación, debido a que el mecanismo de sorción es diferente en cada caso, teniendo en cuenta que a temperaturas menores a los 150 °C la captura del CO₂ se da principalmente por la adsorción del gas en el sólido, mientras que, a temperaturas superiores se da generalmente la carbonatación del metal del cual está compuesto el material de captura.

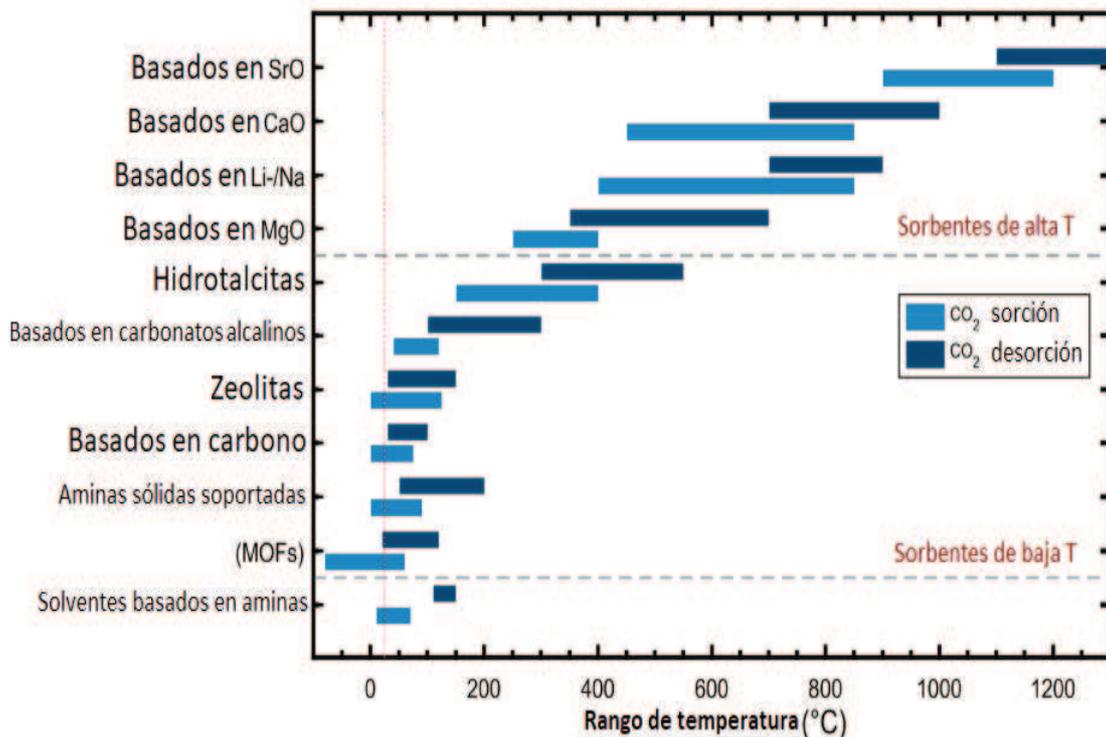


Figura 1.5. Sorbentes usados comúnmente y su rango de operación. Tomado de Dunstan et al [41].

De tal manera, como se observa en la Figura 1.5, existe una temperatura de sorción (o captura), donde el material se satura o carbonata con el CO₂, y una temperatura de desorción, la temperatura a la cual es posible liberar el CO₂ por su desorción o descomposición según sea a un sorbente de baja o alta temperatura, respectivamente [71,72].

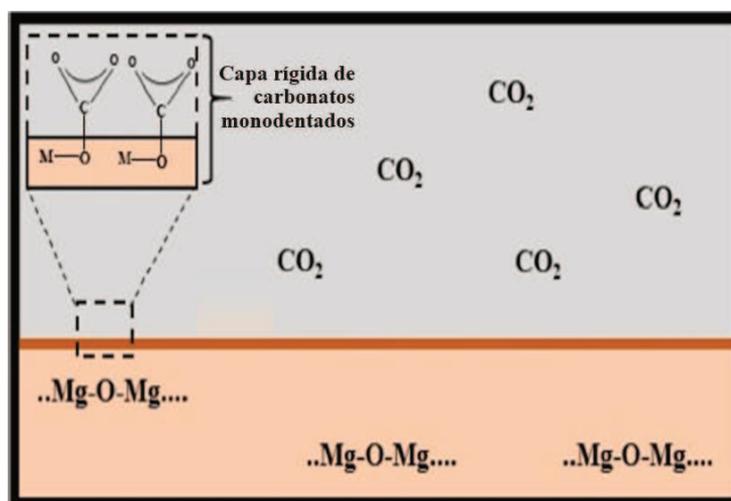
Para los materiales usados a temperaturas bajas como el carbono activado, las zeolitas, y materiales basados en redes metal-orgánicas (MOFs de sus siglas en inglés, *Metal Organic Frameworks*), la temperatura de desorción no supera los 150 °C, pero en el caso de los sólidos usados a temperaturas intermedias y altas, la temperatura de desorción puede ser 200-300 °C superior a la de sorción. La temperatura dependerá de la energía requerida para descomponer el carbonato formado en el sólido, y se convierte en un parámetro importante para la selección de un buen sorbente, dado que, pese a que un material pueda capturar CO₂ a temperaturas bajas e intermedias, el que se requiera una temperatura muy elevada para descomponer el carbonato generado sobre él, y regenerar el material, implica un costo energético muy alto, lo cual no es viable energéticamente [73,74].

Dado que la reacción de desplazamiento de agua ocurre entre 200-450°C, se puede inferir que los materiales de captura más adecuados para acoplarlos a la unidad de RDGA serían los sorbentes de temperaturas intermedias, donde uno de los materiales de mayor potencial para su uso es el MgO.

El óxido de magnesio tiene una capacidad de captura teórica de $24,8 \text{ mmolCO}_2/\text{g}_{\text{material}}$ [75], y reacciona con el CO_2 formando carbonatos de magnesio (Ec. 1.6). Una de las ventajas, respecto al uso de otros óxidos de captura a temperaturas intermedias-altas, como el CaO , que tiene una temperatura de descomposición del carbonato menor a los $500 \text{ }^\circ\text{C}$ [67,76], además de ser un compuesto benigno para el medioambiente y uno de los más abundantes del planeta [77].



Sin embargo, el MgO posee varias limitantes que lo alejan de su máxima capacidad de captura teórica, entre las cuales se encuentran los problemas difusionales debido a la formación de una capa de carbonatos monodentada en la superficie del sólido como se observa en el Esquema 1, la cual impide un contacto y difusión del CO_2 del medio al material, para formar el MgCO_3 [78,79].



Esquema 1. Capa de carbonatos monodentados en el MgO . Adaptado de Ruhaimi et al [80].

Por otra parte, la capacidad de captura del MgO también tiene una alta dependencia tanto de las temperaturas de captura y desorción, así como de la presión parcial de CO_2 en el medio. En la Figura 1.6 se muestra un mapa de color del cambio en la eficiencia de captura dependiendo de la temperatura y la presión parcial de CO_2 . Por ejemplo, la eficiencia en la captura de CO_2 empleando MgO es superior al 90% con 1 bar de presión parcial de CO_2 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, a menos del 50% con presiones parciales cercanas a 0,3 bar a la misma temperatura, y a 0,5 bar y $370 \text{ }^\circ\text{C}$, dicha eficiencia cae valores inferiores al 10%, debido a que se estaría en el equilibrio entre la formación de carbonatos, y su descomposición, según la Ec. 1.6. Por lo que es necesario tener en cuenta ambas condiciones de operación en la búsqueda del mejor desempeño de estos materiales en la captura de CO_2 , o en su defecto, comprender cuán lejos puede encontrarse la capacidad de captura del material en condiciones severas para la captura.

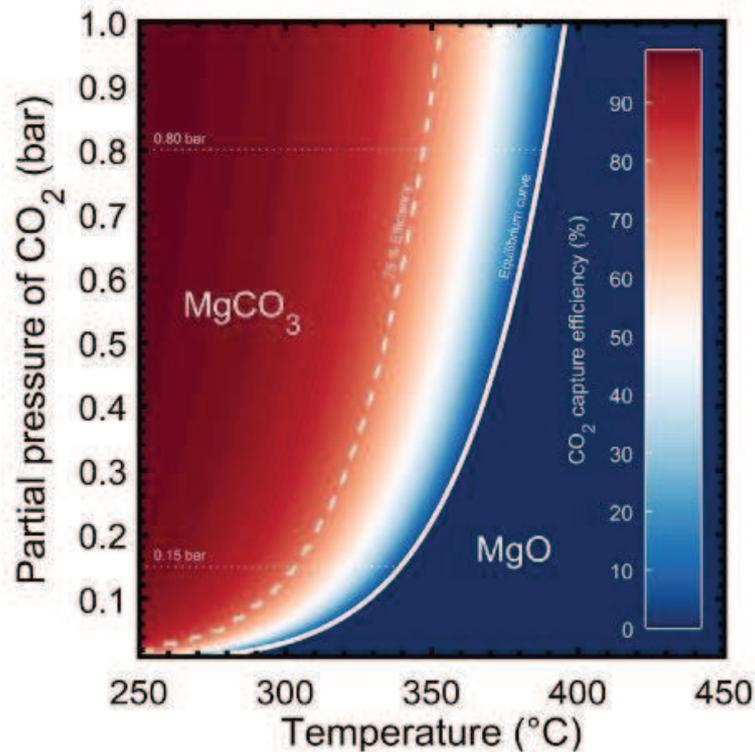


Figura 1.6. Efecto de la presión parcial de CO₂ y la temperatura de captura en la eficiencia de captura del MgO. Curva continua: Equilibrio de reacción, curva punteada: 75% de eficiencia Tomado de Donat et al [81].

La captura de CO₂ usando los sorbentes de MgO se da en tres etapas: Inducción, nucleación y crecimiento del MgCO₃, y saturación. En la etapa de inducción, el CO₂ se expone al MgO y se generan los primeros núcleos de MgCO₃ en la superficie del MgO. Luego, en la segunda etapa, se da un aumento significativo en la velocidad de captura debido a la formación y crecimiento de los núcleos de MgCO₃ que se encuentran en el sólido. Finalmente, en la tercera etapa, que puede denominarse etapa de saturación, se da una disminución considerable de la velocidad de captura, debido a las limitaciones difusivas en el material, por la formación de nuevas partículas y capas de MgCO₃ en la superficie del sólido [82,83].

Así que, si el material continúa expuesto al flujo de CO₂ al alcanzar la tercera etapa, la carbonatación del MgO restante será muy lenta. Entonces, extender el tiempo de exposición del sólido no garantiza aumentar significativamente la cantidad de CO₂ capturada, o que se alcance la capacidad teórica para el sólido. Además, desde el punto de vista práctico, un buen sorbente debe tener una elevada velocidad de captura, y un tiempo de inducción menor a los cinco minutos, para evitar lechos voluminosos [84].

Como ya se observó a través del análisis realizado hasta el momento, el uso del MgO puro y sin modificar es bastante limitado e ineficiente, lo que hace necesario encontrar estrategias que permitan mejorar el desempeño del material en la captura de CO₂.

Las limitaciones que presenta el MgO hacen que su capacidad máxima real sea menor a $1 \text{ mmolCO}_2/\text{g}_{\text{material}}$, por lo que emplearlo en múltiples ciclos de captura-desorción no es viable [42]. Es así como los estudios alrededor de materiales basados en el magnesio se han volcado hacia la disminución de las limitaciones difusivas, disminución de la dependencia de las condiciones de operación, y mejora en la estabilidad de los sorbentes.

1.3.1. Modificación del MgO como sorbente de CO₂

Se han desarrollado diferentes estrategias con las cuales se obtienen cambios en las propiedades del MgO, y con ello, en el desempeño del material como sorbente de CO₂, surgiendo así tres tipos de rutas para la modificación del MgO: El primero está ligado a la dispersión del MgO en diferentes soportes. El segundo se trata del dopaje del MgO con diferentes elementos que pueden mejorar tanto su área superficial como su basicidad. Finalmente, la última estrategia se enfoca en la modificación post-síntesis del MgO, a través de diferentes tratamientos fisicoquímicos con los que se busca también modificar las propiedades del sólido y hacerlo más reactivo para la formación de carbonatos de magnesio. En general, estas rutas buscan mejorar principalmente las propiedades texturales del MgO, y su basicidad, propiedades clave en la captura de CO₂ [86,87].

i. Dispersión del MgO en soportes de alta área superficial

En la primera estrategia, Li et al [88] sintetizó sorbentes compuestos de MgO-C usando diferentes agentes orgánicos, con el fin de obtener diferentes morfologías y áreas superficiales superiores a los $200 \text{ m}^2/\text{g}$, la carga del carbón se encontró alrededor de 7-14% en peso, según el agente empleado. Todos los materiales obtenidos presentaron una elevada velocidad de captura, alcanzando su saturación antes de los 15 min de exposición en un flujo de 100% de CO₂ a 100 y 200 °C, con capacidades de captura alrededor de 2,8 y 1,7 mmolCO_2/g , respectivamente. Sin embargo, como se mencionó previamente, la capacidad de los materiales basados en MgO depende de la temperatura, por lo que, pensar en el uso de este material a 300 °C, puede hacer que dicha capacidad caiga de manera abrupta.

Por otra parte, Hanif et al [89] realizó la impregnación de MgO sobre diferentes soportes de sílice mesoporosas (SBA-15, MCM-41 y KCC-1), usando una carga de 45% en peso del MgO, donde se alcanzaron velocidades y capacidades de captura similares a las del MgO-C, mencionado previamente, teniendo por ventaja que en este caso el material conservó su capacidad de captura a 200 °C en hasta ocho ciclos consecutivos.

Finalmente, otras investigaciones relevantes son las realizadas por Jin et al [90], Gao et al [91], Dasgupta et al [92] y Guo et al [93], quienes sintetizaron MgO de alta área superficial, mediante diferentes métodos de síntesis, logrando una mayor exposición de sitios básicos, a través de modificaciones en el método de síntesis, y el uso de precursores organometálicos. Estas investigaciones mostraron que a través del control de la síntesis del MgO se pueden mejorar sus propiedades fisicoquímicas, y con ello su desempeño como sorbente de CO₂ a temperaturas intermedias. Sin embargo, al igual que ocurrió con las muestras soportadas en carbón activado, y sílice de alta área superficial, mencionadas previamente, la capacidad de captura de estos materiales no supera los 2 mmolCO₂/g.

Bajo estas estrategias se observa cómo, pese a los esfuerzos en dispersar el MgO o mejorar sus propiedades texturales, y con ello la cantidad de sitios básicos expuestos al ambiente para la captura de CO₂, los problemas difusivos siguen siendo el principal factor limitante en el desempeño de los materiales, por lo que todavía se está lejos de alcanzar una capacidad de captura cercana a los valores teóricos. La estabilidad de estos materiales es buena, pero se debe a que al haber una baja capacidad de captura de CO₂, es muy poco el MgO que se carbonata, por lo tanto, no hay un cambio significativo de la estructura del sorbente entre ciclos.

ii. Dopaje del MgO con diferentes metales

La segunda propuesta, es decir, el dopaje del MgO con diferentes elementos que puedan mejorar, principalmente la cantidad de sitios básicos disponibles en el sólido [94], así como su estabilidad entre ciclos de captura y desorción, fue estudiada por autores como Hiremath et al [95] usando MgO-TiO₂, Ding et al [96] usando MgO-La₂O₃, Kim et al [97], Han et al [75] y Niu et al [98] que usaron mezclas de MgO-Al₂O₃ derivado de hidrotalcitas. No obstante, en todos los casos se observó cómo el material pese a tener una mejor estabilidad entre ciclos de captura y desorción, presenta capacidades de captura que no superan los 2 mmol CO₂/g, lo que hace que esta estrategia se vea limitada por los problemas difusivos del material, pese a tener una mayor concentración de sitios básicos al compararse con el MgO puro, como se observó previamente para los sorbentes usados bajo la primera estrategia.

iii. Activación post-síntesis del MgO

Finalmente, la última estrategia, menos estudiada y utilizada en la captura de CO₂, es la modificación con tratamientos fisicoquímicos del MgO. La estrategia radica en la activación del MgO a través de su hidratación y deshidratación consecutivas.

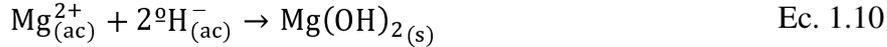
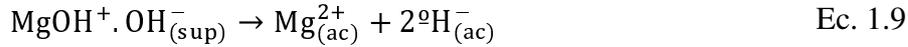
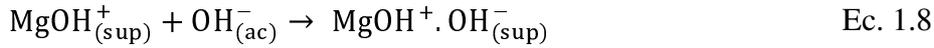
Este tratamiento se ha estudiado en reacciones de condensación aldólica [99] y transesterificación [100], en el área de la química fina. El óxido de magnesio es altamente higroscópico, y puede reaccionar con agua para formar hidróxido de magnesio, al descomponer el hidróxido de magnesio, el material sufre cambios estructurales, morfológicos, y en general en todas sus propiedades, lo que también se conoce como “activación” del MgO [101,102].

Según autores como Kitagawa et al [103] y Mutch et al [104], la posición de los átomos de Mg y O en la red del óxido de magnesio están basados en la que poseen en los cristales del hidróxido de magnesio que lo precede, y dado que los cristales del hidróxido de magnesio poseen una exposición de planos cristalinos diferente a la del MgO, en la transición entre las fases del hidróxido al óxido de magnesio, genera una nueva exposición de átomos de magnesio y oxígeno, así como defectos de red.

En el MgO la fuerza de los sitios básicos depende de la posición de los átomos de oxígeno, puesto que, a mayor número de coordinación, menos reactivos son, y con ello, son sitios básicos más débiles. Los átomos de oxígeno poco coordinados, así como los cercanos a defectos de red son mucho más reactivos, y son los principales sitios donde se da la interacción con el CO₂ para dar paso a la formación del carbonato de magnesio [90,105]. De modo que, no solo se requiere que el MgO tenga una gran cantidad de sitios básicos, sino que, a mayor fuerza ácida, mayor reactividad tendrá en la captura de CO₂. De la misma manera, una mayor área superficial permite obtener una mayor exposición de sitios básicos, lo que también puede conducir a un mayor desempeño del MgO como sorbente de CO₂.

El MgO puede formar hidróxidos superficiales por la mera exposición al medio ambiente, el contacto con la humedad del aire genera estos cambios estructurales [101]. Sin embargo, para lograr una adecuada activación del MgO, es decir, alcanzar cambios significativos en sus propiedades, todas las condiciones de operación deben ser estudiadas en detalle [106], para ello es importante primero comprender el mecanismo bajo el cual se da la reacción de hidratación del MgO. Acorde a diferentes estudios realizados [107,108], la hidratación del MgO en medio acuoso se da en cuatro etapas:

- El MgO se comporta como una base en el medio acuoso, lo que lo convierte en un donador de electrones, y formando los primeros OH⁺ superficiales (Ec. 1.7).
- Los aniones del OH son adsorbidos en la superficie cargada positivamente (Ec. 1.8).
- Los aniones se desorben de la superficie, liberando el Mg²⁺ al medio acuoso (Ec. 1.9).
- La concentración de iones de Mg²⁺ alcanza la sobresaturación, haciendo que se genere el precipitado de hidróxido de magnesio en la superficie del óxido (Ec. 1.10).



La deshidratación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se realiza mediante descomposición térmica del hidróxido, es decir, mediante tratamientos térmicos como la calcinación del material bajo ciertas condiciones de tiempo y temperatura específicos, donde se recupera la fase del MgO . La diferencia entre el MgO de partida, y el MgO obtenido después del procedimiento es la redistribución de los átomos en los cristales de la fase periclase del MgO , lo que conduce a la generación de nuevos sitios básicos, la redispersión del oxígeno, y con ello los sitios básicos pre-existentes, y un aumento en el área superficial específica del MgO gracias a la conservación de la morfología del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [109].

Hasta ahora, los únicos autores que han investigado el efecto de la activación del MgO en la captura de CO_2 han sido Fan et al [105], quienes realizaron la hidratación del MgO en peróxido de hidrógeno (H_2O_2), y luego deshidrataron el material a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 en aire estático. Con esto, el MgO modificado alcanzó una capacidad de $1,04\text{ mmolCO}_2/\text{g}$ respecto a los $0,02\text{ mmolCO}_2/\text{g}$ que tenía el MgO de partida realizando las pruebas a $300\text{ }^\circ\text{C}$, por 4 h y 100% CO_2 . A través de las diferentes caracterizaciones del material, como la reacción test de Claisen-Schmidt, la cual es altamente sensible a la distribución de sitios básicos de Lewis, viéndose favorecida en presencia de sitios básicos fuertes, se propuso que el aumento en la capacidad de captura depende de la exposición de los átomos de oxígeno menos coordinados, los cuales son sitios básicos fuertes donde puede interaccionar el CO_2 más rápido y con ello obtener un mejor desempeño.

Si bien, de lo expuesto previamente se evidencia una mejora significativa de la capacidad de captura del CO_2 , aún se está lejos de alcanzar una eficiencia de captura significativa, respecto a su valor teórico.

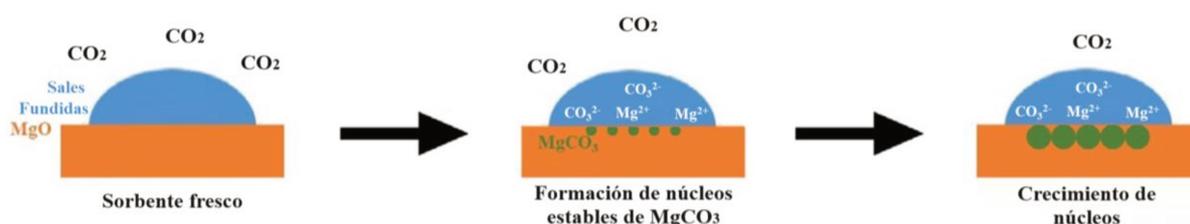
1.3.2. Adición de sales de metales alcalinos sobre el MgO

Las investigaciones asociadas a la modificación del MgO para su uso en la captura de CO_2 , mencionadas hasta el momento, traen consigo cambios en las propiedades fisicoquímica del sorbente, que, en comparación del MgO de referencia empleado en cada caso, se logra una mejor capacidad de captura, sin ser todavía suficientemente significativa.

Esto, como se mencionó previamente, está atado a que la mayor limitante de los materiales está asociada a la alta resistencia a la difusión de la capa de carbonato de Mg formada durante la interacción con el CO₂.

Xiao et al [110] estudiaron el uso de K₂CO₃ como dopante del MgO, encontrando un ligero aumento en la capacidad de captura del material al realizar la captura de CO₂ por encima de los 300 °C respecto al MgO sin impregnar. Lo más relevante está asociado a que en las pruebas de captura a diferentes temperaturas la etapa de inducción no supera los 5 min, y los materiales alcanzaron su saturación alrededor de 20 min de exposición, lo cual muestra cómo el carbonato de potasio es capaz de mejorar la cinética de la captura. Sin embargo, la capacidad final de los materiales no supera los 2 mmolCO₂/g.

Una alternativa investigada en la última década es emplear como promotor mezclas de sales que actúan como Catalizadores de Transferencia de Fase (PTC, de sus siglas en inglés, *Phase Transfer-Catalysts*), las cuales mejoran el contacto entre el MgO y el CO₂ a través de la formación de una fase intermedia fundida entre el sólido y el gas, disminuyendo significativamente los problemas difusivos del MgO, y con ello, aumentando la velocidad y capacidad de captura de los sorbentes [111]. El Esquema 2 representa, de manera sencilla, el rol de las sales fundentes de metales alcalinos durante la captura de CO₂, distinguiéndose tres etapas de captura: El contacto inicial entre CO₂ y el sorbente, formación de núcleos estables de MgCO₃, y el crecimiento de los cristales a partir de los núcleos generados de MgCO₃.



Esquema 2. Representación de la función de las PTC durante la captura de CO₂. Adaptado de Park et al [83].

Una de las primeras investigaciones asociadas al uso de estos PTC fue realizada por Zhang et al [112], quienes impregnaron NaNO₃ en MgO, y demostraron que debido a la formación de una película de NaNO₃ fundida en la superficie del MgO, es posible que tanto el Mg de la red y el CO₂ del medio se disuelvan, generando una nueva ruta de interacción mediante la cual se forma el MgCO₃. Estos materiales, impregnados con 20% de NaNO₃ alcanzaron una capacidad de captura de 14 mmolCO₂/g, aproximadamente, al exponerse el sorbente a un flujo de 100% de CO₂ por 1 h a 330 °C.

Pese a la elevada capacidad de captura alcanzada, la etapa de inducción con este material tardó 20 min, presentando a su vez una baja estabilidad en su uso en múltiples ciclos de captura-desorción. En una investigación posterior, los mismos autores encontraron problemas asociados a la dependencia de la presión parcial de CO₂, puesto que la capacidad de captura de estos sorbentes disminuyó en un 50% al pasar de flujos de 100% a 80% de CO₂ [113]. La concentración de CO₂ es importante debido a que, si se desea utilizar el sorbente en condiciones reales, es decir, flujos de pre-combustión o post-combustión, la concentración de CO₂ no supera el 60% y 30%, respectivamente, siendo necesario para su aplicación, evaluar los materiales en condiciones cercanas a flujos reales [82].

Es importante resaltar que el uso de NaNO₃ sentó las bases de nuevos estudios asociados a la búsqueda de los mejores PTC para el MgO en su uso como sorbente, los cuales se centraron en el uso de sales fundidas de metales alcalinos (AMS, de sus siglas en inglés *Alkaline Molten Salts*), dado que presentan temperaturas de fusión inferiores o cercanas a la temperatura del proceso de captura de CO₂ empleando MgO como material absorbente (300-400 °C). Así, Qiao et al [114] emplearon diferentes combinaciones de nitratos de Li, Na y K, las cuales lograron un desempeño similar en la captura al reportado por Zhang et al [112], además, demostraron que el uso exclusivo de nitratos de Li y K no tienen un efecto sobre la captura de CO₂.

El uso de mezcla de dichas sales está ligado a la búsqueda del punto eutéctico, con el cual se reduce su temperatura de fusión, y a su vez, la viscosidad de la película formada, mejorando la dispersión sobre el MgO y acelerando la difusión del CO₂ y Mg²⁺ en el medio. Aun así, también se resalta el hecho de que el principal catalizador de transferencia de fase es el NaNO₃, el cual debe estar en mayor proporción en la mezcla de sales empleada, como corroboraron posteriormente Park et al [83] y Zhao et al [115] en sus investigaciones. Finalmente, con el uso exclusivo de sales fundidas de nitratos de metales alcalinos pese a mejorar la capacidad de captura del material, no fue posible mejorar la velocidad de captura, con etapas de inducción y de crecimiento de cristales prolongadas.

Vu et al [116] realizaron estudios asociados al uso en conjunto de nitrato y carbonato de sodio sobre el MgO. Así, emplearon 20% mol de la mezcla de sales, y variaron la relación molar de estas sales en el soporte. Esta investigación mostró que al emplearse tanto carbonatos como nitratos de Na mejora no solo la capacidad de captura, sino también la velocidad de captura, disminuyendo significativamente el tiempo de la etapa de inducción, alcanzando capacidades de captura de hasta 14 mmolCO₂/g a 325 °C y un flujo de 100% de CO₂. Finalmente, los materiales perdieron el 40% de su capacidad de captura en 15 ciclos de captura-desorción.

Los autores sugieren que el carbonato de sodio actúa como un núcleo donde se da la formación de carbonatos mixtos de $\text{NaMg}(\text{CO}_3)_2$, los cuales se convierten en sitios donde se da la captura de CO_2 de manera acelerada, mientras que el nitrato, como se mencionó previamente, actúa como un medio de contacto entre el CO_2 , Mg^{2+} y los carbonatos de Na, con lo cual se obtienen materiales que disminuyen los problemas difusivos y de velocidad de reacción.

A partir de este punto, han surgido múltiples trabajos enfocados en la búsqueda de la mejor combinación y carga de sales de metales alcalinos para la captura de CO_2 con MgO en diferentes condiciones de operación, donde se han desarrollado materiales con mezcla de hasta seis sales diferentes, y con cargas que superan el 50% en peso del sorbente empleado en las pruebas de captura, donde sigue siendo una limitante el efecto de la concentración de CO_2 en el flujo, que disminuye drásticamente su eficiencia en la captura de CO_2 [80,85,111].

Uno de los trabajos más relevantes es el realizado por Ding et al [117], quien realizó la impregnación de 35% en peso de nitrato y carbonato de sodio y potasio sobre el MgO , obteniendo un material con una capacidad de captura de $19,1 \text{ mmolCO}_2/\text{g}$ a $325 \text{ }^\circ\text{C}$, con una elevada velocidad de captura y estable por más de 10 ciclos de captura y desorción, desafortunadamente, este trabajo solo se realizaron pruebas con flujos de 100% de CO_2 .

Por su parte, Wang et al [118] empleó una mezcla de nitratos de litio y potasio y carbonatos de sodio y potasio, con una carga total de 27% en peso, con la cual alcanzaron capacidades de captura de hasta $15 \text{ mmolCO}_2/\text{g}$ en flujos de 100% CO_2 y $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Al modificar la concentración de CO_2 en el flujo, la capacidad de captura se mantuvo casi constante, pero la velocidad de captura disminuyó drásticamente, pasando de una etapa de inducción de 2 min, a una etapa de 20 min, lo que muestra que aun con cargas elevadas de las sales de metales alcalinos, existe una fuerte dependencia de la concentración del CO_2 en el flujo.

En la búsqueda de un material cuya capacidad de captura no se vea afectada de manera drástica por la concentración del CO_2 , ha surgido el interés en el agregado de carbonato de calcio a los sorbentes basados en MgO impregnado con sales de metales alcalinos, tomando como base que el CaO presenta una elevada cinética de captura de CO_2 al emplearse como sorbente a altas temperaturas donde, en estos casos, el MgO actúa como dopante [119–121]. Aunque, bajo las estrategias de síntesis empleadas, y la temperatura de activación de los sorbentes basados en MgO , el Ca presente en el material se encuentra en su forma de CaCO_3 , y no de CaO .

Jin et al [122] y Chen et al [82] reportaron que el CaCO_3 presente en los sorbentes puede mejorar la cinética de la captura, logrando la saturación de los materiales en menos de 50 min, incluso en concentraciones de CO_2 cercanas al 30%. No obstante, la cantidad máxima de CO_2 capturado con estos materiales disminuye significativamente con la concentración de CO_2 , pasando de capacidades de 12 mmolCO_2/g con flujos de CO_2 puro, hasta 6,7 mmolCO_2/g con 30% de CO_2 .

Los trabajos realizados por Papalas et al [123] y Cui et al [124] analizaron el mecanismo bajo el cual se da la captura de CO_2 en materiales de MgO-CaCO_3 impregnados con sales de metales alcalinos, y concluyeron que, por una parte, la presencia de CaCO_3 en el sólido durante la etapa de captura da lugar a la formación de carbonatos mixtos $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ los cuales actúan como núcleos que se generan rápidamente y evitan una lenta etapa de inducción. Por otra parte, a través de estudios por DRX *in situ* del proceso de captura, donde notaron que dependiendo de la carga de CaCO_3 y de las sales de metales alcalinos, a mayor carga de CaCO_3 , se favorece la formación de los carbonatos mixtos de $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, mientras que a mayor carga de las sales de metales alcalinos, se favorece la formación de MgCO_3 .

El efecto combinado del dopaje del MgO con metales como Sr, Fe y Ce y la impregnación de sales de metales alcalinos ha sido estudiado, pero en todos los casos, se han empleado flujos de 100% de CO_2 para la captura de CO_2 , con lo cual no hay indicios de si estos metales pueden disminuir el efecto de la concentración de CO_2 ya sea en la velocidad o capacidad máxima de captura de CO_2 a temperaturas entre 250-350 °C. Cabe resaltar que, en todos los casos, los materiales son estables durante múltiples ciclos de captura y desorción, con capacidades de captura de hasta 15 mmolCO_2/g .

Del análisis de la bibliografía puede inferirse que los materiales basados en MgO son potenciales candidatos para la captura de CO_2 a temperaturas intermedias, pero requiere estudiarse metodologías bajo las cuales se logre una buena velocidad de captura de CO_2 , que disminuya significativamente la etapa de inducción, así como el efecto de la concentración de CO_2 en la capacidad de captura, y que sean estables en múltiples ciclos de captura y desorción.

Así que, en esta tesis se propuso el uso de materiales de MgO-CaCO_3 impregnados con sales de metales alcalinos en cargas menores al 20% en peso. Sin embargo, la principal novedad del trabajo es emplear el método de hidratación-deshidratación, mencionado previamente, antes de realizar la impregnación de las sales, y evaluar su efecto en el desempeño de los sorbentes en la captura de CO_2 .

1.4. Resumen

Sobre la purificación y producción de H₂ a través de la reacción del gas de agua y la captura de dióxido de carbono, se puede apreciar que ambos sistemas pueden ser mejorados a través de un diseño más acertado de los materiales (catalizador y sorbente).

En la producción de hidrógeno a través de la RDGA, aún es posible mejorar las propiedades catalíticas en los materiales basados en Co-CeO₂, en lo relacionado a la estabilidad y a la selectividad hacia H₂, y formación de carbón. Paralelamente, en la captura de CO₂, los materiales de mejor desempeño, a base de MgO, presentan problemas asociados a la estabilidad y requieren altas cargas de dopantes para alcanzar su capacidad teórica de captura.

Finalmente, una parte importante de la información asociada a las reacciones mencionadas es la caracterización fisicoquímica de los materiales, por lo que un buen análisis enfocado en la búsqueda del mejoramiento de los materiales empleados requiere el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los materiales antes y después de ser empleados en condiciones de reacción. Buscando poder correlacionar su comportamiento catalítico con los cambios que puedan sufrir los materiales durante la reacción.

Es así como se propone para este trabajo de investigación, por una parte, el mejoramiento de catalizadores basados en Co-CeO₂, a través del dopaje con metales que modifiquen sus propiedades fisicoquímicas y permitan disminuir la generación de reacciones secundarias sobre el catalizador, con alta actividad a la producción de hidrógeno y estabilidad en la RDGA. Y, por otra parte, también se propone investigar modificaciones sobre el MgO dopado con sales alcalinas, con el fin de, no solo mejorar su capacidad de captura de dióxido de carbono, sino también su estabilidad a lo largo de los ciclos de captura-desorción a los cuales serían sometidos estos materiales en procesos a escala industrial.

Como un complemento de estos estudios, se realizará la caracterización fisicoquímica de los materiales frescos y utilizados, a través de técnicas que permitan determinar sus propiedades estructurales, texturales, morfológicas y superficiales mediante el empleo de diferentes técnicas de caracterización.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

El objetivo general de esta Tesis es la producción y purificación de hidrógeno a partir de la reacción de desplazamiento del gas de agua a temperaturas intermedias (350-400°C), alimentando corrientes con diferentes relaciones reactivo-catalizador.

Con el fin de aportar a la intensificación de procesos, se propone además el desarrollo de materiales para la captura de CO₂ en las condiciones impuestas por la RDGA, contribuyendo con la producción de energías limpias.

1.5.2. Objetivos específicos

- Sintetizar catalizadores en base a metales no nobles activos y estables para la reacción de desplazamiento del gas de agua a temperaturas intermedias (350-400°C).
- Caracterizar los materiales desarrollados por diferentes técnicas (DRX, TPR, XPS, Raman, etc.) y correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los sistemas catalíticos con su actividad, estabilidad y selectividad hacia el H₂.
- Desarrollar materiales basados en MgO para la captura de CO₂ a temperaturas entre 300-400°C, que contengan óxidos de fácil acceso y promotores que mejoren la reactividad, la capacidad de captura y la estabilidad de los sistemas sólidos durante los procesos de carbonatación-regeneración del MgO.
- Caracterizar los sorbentes por diferentes técnicas (DRX, SEM, CO₂-TPD, etc.) y correlacionar sus propiedades fisicoquímicas con el desempeño de estos en la captura de CO₂.
- Evaluar la capacidad de captura y estabilidad de los sorbentes de CO₂ en diferentes condiciones de operación, y en composiciones de flujo similares a las del efluente de un reactor donde se lleva a cabo la reacción de desplazamiento del gas de agua.

1.6. Referencias

- [1] Harinandan Kumar, S. Ravikumar, An approach of CO₂ capture technology for mitigating global warming and climate change-an overview, in: *Recent Advances in Space Technology Services and Climate Change 2010 (RSTS & CC-2010)*, IEEE, Chennai, India, 2010: pp. 364–371. <https://doi.org/10.1109/RSTSCC.2010.5712870>.
- [2] K.O. Yoro, M.O. Daramola, CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect, in: *Advances in Carbon Capture*, Elsevier, 2020: pp. 3–28. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819657-1.00001-3>.
- [3] IEA, *World Energy Outlook 2023*, International Energy Agency, Paris, 2023. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>.
- [4] T. Sinigaglia, F. Lewiski, M.E. Santos Martins, J.C. Mairesse Siluk, Production, storage, fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications-a review, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 24597–24611. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.063>.
- [5] L. Fan, Z. Tu, S.H. Chan, Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review, *Energy Reports* 7 (2021) 8421–8446. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.08.003>.
- [6] IEA, *The Future of Hydrogen*, International Energy Agency, Paris, 2019. <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.
- [7] E. Baraj, K. Ciahotný, T. Hlinčík, The water gas shift reaction: Catalysts and reaction mechanism, *Fuel* 288 (2021) 119817. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119817>.
- [8] D.S. Newsome, The Water-Gas Shift Reaction, *Catalysis Reviews* 21 (1980) 275–318. <https://doi.org/10.1080/03602458008067535>.
- [9] S. Liguori, K. Kian, N. Buggy, B.H. Anzelmo, J. Wilcox, Opportunities and challenges of low-carbon hydrogen via metallic membranes, *Progress in Energy and Combustion Science* 80 (2020) 100851. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2020.100851>.
- [10] L. Gradisher, B. Dutcher, M. Fan, Catalytic hydrogen production from fossil fuels via the water gas shift reaction, *Applied Energy* 139 (2015) 335–349. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.10.080>.
- [11] K.R. Gunugunuri, P. Smirniotis, *Water gas shift reaction: research developments and applications*, Elsevier, Amsterdam, 2015.
- [12] A. Jha, D.-W. Jeong, Y.-L. Lee, W.-J. Jang, J.-O. Shim, K.-W. Jeon, C.V. Rode, H.-S. Roh, Chromium free high temperature water–gas shift catalyst for the production of hydrogen from waste derived synthesis gas, *Applied Catalysis A: General* 522 (2016) 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.027>.
- [13] Y.-L. Lee, K.-J. Kim, G.-R. Hong, H.-S. Roh, Target-oriented water–gas shift reactions with customized reaction conditions and catalysts, *Chemical Engineering Journal* 458 (2023) 141422. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141422>.
- [14] F. Meshkani, M. Rezaei, Promoted Fe₂O₃-Al₂O₃-CuO Chromium-Free Catalysts for High-Temperature Water-Gas Shift Reaction, *Chem Eng & Technol* 38 (2015) 1380–1386. <https://doi.org/10.1002/ceat.201400668>.
- [15] J. Shin, M.S. Kang, J. Hwang, Effects of bio-syngas CO₂ concentration on water-gas shift and side reactions with Fe-Cr based catalyst, *Int J Energy Res* 45 (2021) 1857–1866. <https://doi.org/10.1002/er.5861>.
- [16] D.-W. Jeong, V. Subramanian, J.-O. Shim, W.-J. Jang, Y.-C. Seo, H.-S. Roh, J.H. Gu, Y.T. Lim, High-Temperature Water Gas Shift Reaction Over Fe/Al/Cu Oxide Based Catalysts Using Simulated Waste-Derived Synthesis Gas, *Catal Lett* 143 (2013) 438–444. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-0981-y>.

- [17] S. Hla, D. Park, G. Duffy, J. Edwards, D. Roberts, A. Ilyushechkin, L. Morpeth, T. Nguyen, Kinetics of high-temperature water-gas shift reaction over two iron-based commercial catalysts using simulated coal-derived syngases, *Chemical Engineering Journal* 146 (2009) 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.023>.
- [18] I.B. Aragao, I. Ro, Y. Liu, M. Ball, G.W. Huber, D. Zanchet, J.A. Dumesic, Catalysts synthesized by selective deposition of Fe onto Pt for the water-gas shift reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 222 (2018) 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.004>.
- [19] N. García-Moncada, M. González-Castaño, S. Ivanova, M.Á. Centeno, F. Romero-Sarria, J.A. Odriozola, New concept for old reaction: Novel WGS catalyst design, *Applied Catalysis B: Environmental* 238 (2018) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.068>.
- [20] Y. Ma, B. Liu, M. Jing, R. Zhang, J. Chen, Y. Zhang, J. Li, Promoted potassium salts based Ru/AC catalysts for water gas shift reaction, *Chemical Engineering Journal* 287 (2016) 155–161. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.119>.
- [21] H.S. Na, J.O. Shim, W.J. Jang, K.W. Jeon, H.M. Kim, Y.L. Lee, D.W. Lee, S.Y. Yoo, J.W. Bae, C.V. Rode, H.S. Roh, The effect of titration time on the catalytic performance of Cu/CeO₂ catalysts for water-gas shift reaction, *Catalysis Today* 309 (2018) 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.007>.
- [22] C.-I. Ahn, D.-W. Jeong, J.M. Cho, H.-S. Na, W.-J. Jang, H.-S. Roh, J.-H. Choi, S.H. Um, J.W. Bae, Water gas shift reaction on the Mn-modified ordered mesoporous Co₃O₄, *Microporous and Mesoporous Materials* 221 (2016) 204–211. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.09.036>.
- [23] M.L. Ang, U. Oemar, Y. Kathiraser, E.T. Saw, C.H.K. Lew, Y. Du, A. Borgna, S. Kawi, High-temperature water-gas shift reaction over Ni/xK/CeO₂ catalysts: Suppression of methanation via formation of bridging carbonyls, *Journal of Catalysis* 329 (2015) 130–143. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.031>.
- [24] Jeong, Ren. Ener., 2014 - Cu by IWI over Al, Zr, Ce, Mg catalysts for LMT WGSR.pdf, (n.d.).
- [25] M.V. Twigg, M.S. Spencer, Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions, *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 161–174. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00854-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00854-1).
- [26] S.H. Kim, S.-W. Nam, T.-H. Lim, H.-I. Lee, Effect of pretreatment on the activity of Ni catalyst for CO removal reaction by water–gas shift and methanation, *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.12.009>.
- [27] Z. Mei, Y. Li, M. Fan, M.D. Argyle, J. Tang, The effects of bimetallic Co–Ru nanoparticles on Co/RuO₂/Al₂O₃ catalysts for the water gas shift and methanation, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 14808–14816. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.072>.
- [28] Kim2021 - Int. J. H₂ Ener. - Co | Ce(Pr,La,Zr) in HT WGSR.pdf, (n.d.).
- [29] M.L. Ang, U. Oemar, Y. Kathiraser, E.T. Saw, C.H.K. Lew, Y. Du, A. Borgna, S. Kawi, High-temperature water–gas shift reaction over Ni/xK/CeO₂ catalysts: Suppression of methanation via formation of bridging carbonyls, *Journal of Catalysis* 329 (2015) 130–143. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.031>.
- [30] O. Arbeláez, T.R. Reina, S. Ivanova, F. Bustamante, A.L. Villa, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Mono and bimetallic Cu-Ni structured catalysts for the water gas shift reaction, *Applied Catalysis A: General* 497 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.041>.
- [31] E. Poggio-Fraccari, A. Rozenblit, F. Mariño, Low-Cost Catalysts for the Water Gas Shift Reaction Based on Cu–Ni on La-Promoted Ceria, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018 (2018) 2865–2873. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800048>.

- [32] J.R. Mellor, R.G. Copperthwaite, N.J. Coville, The selective influence of sulfur on the performance of novel cobalt-based water-gas shift catalysts, *Applied Catalysis A: General* 164 (1997) 69–79. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00158-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00158-0).
- [33] F.M. Gottschalk, G.J. Hutchings, Manganese oxide water–gas shift catalysts initial optimization studies, *Applied Catalysis* 51 (1989) 127–139. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80200-6](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80200-6).
- [34] M. Hu, D. Guo, C. Ma, Z. Hu, B. Zhang, B. Xiao, S. Luo, J. Wang, Hydrogen-rich gas production by the gasification of wet MSW (municipal solid waste) coupled with carbon dioxide capture, *Energy* 90 (2015) 857–863. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.07.122>.
- [35] A. Jha, D.-W. Jeong, Y.-L. Lee, I.W. Nah, H.-S. Roh, Enhancing the catalytic performance of cobalt oxide by doping on ceria in the high temperature water–gas shift reaction, *RSC Adv.* 5 (2015) 103023–103029. <https://doi.org/10.1039/C5RA22704F>.
- [36] A. Jha, Y.-L. Lee, W.-J. Jang, J.-O. Shim, K.-W. Jeon, H.-S. Na, H.-M. Kim, H.-S. Roh, D.-W. Jeong, S.G. Jeon, J.-G. Na, W.L. Yoon, Effect of the redox properties of support oxide over cobalt-based catalysts in high temperature water-gas shift reaction, *Molecular Catalysis* 433 (2017) 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2016.12.028>.
- [37] P. Ebrahimi, A. Kumar, M. Khraishah, A review of recent advances in water-gas shift catalysis for hydrogen production, *Emergent Mater.* 3 (2020) 881–917. <https://doi.org/10.1007/s42247-020-00116-y>.
- [38] D.W. Lee, M.S. Lee, J.Y. Lee, S. Kim, H.J. Eom, D.J. Moon, K.Y. Lee, The review of Cr-free Fe-based catalysts for high-temperature water-gas shift reactions, *Catalysis Today* 210 (2013) 2–9. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.12.012>.
- [39] A.A. Gokhale, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, On the Mechanism of Low-Temperature Water Gas Shift Reaction on Copper, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1402–1414. <https://doi.org/10.1021/ja0768237>.
- [40] K. Sun, M. Kohyama, S. Tanaka, S. Takeda, Reaction Mechanism of the Low-Temperature Water–Gas Shift Reaction on Au/TiO₂ Catalysts, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 12178–12187. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02400>.
- [41] S.C. Ammal, A. Heyden, Water-Gas Shift Activity of Atomically Dispersed Cationic Platinum versus Metallic Platinum Clusters on Titania Supports, *ACS Catal.* 7 (2017) 301–309. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02764>.
- [42] M. Monai, T. Montini, E. Fonda, M. Crosera, J.J. Delgado, G. Adami, P. Fornasiero, Nanostructured Pd-Pt nanoparticles: evidences of structure/performance relations in catalytic H₂ production reactions, *Applied Catalysis B: Environmental* 236 (2018) 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.019>.
- [43] A. Kubacka, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, Catalytic hydrogen production through WGS or steam reforming of alcohols over Cu, Ni and Co catalysts, *Applied Catalysis A: General* 518 (2016) 2–17. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.01.027>.
- [44] Y.-L. Lee, A. Jha, W.-J. Jang, J.-O. Shim, K.-W. Jeon, H.-S. Na, H.-M. Kim, D.-W. Lee, S.-Y. Yoo, B.-H. Jeon, J.W. Bae, H.-S. Roh, Optimization of Cobalt Loading in Co–CeO₂ Catalyst for the High Temperature Water–Gas Shift Reaction, *Top Catal* 60 (2017) 721–726. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0776-2>.
- [45] Y.-L. Lee, A. Jha, W.-J. Jang, J.-O. Shim, C.V. Rode, B.-H. Jeon, J.W. Bae, H.-S. Roh, Effect of alkali and alkaline earth metal on Co/CeO₂ catalyst for the water-gas shift reaction of waste derived synthesis gas, *Applied Catalysis A: General* 551 (2018) 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.12.009>.

- [46] Y.-L. Lee, K.-J. Kim, W.-J. Jang, J.-O. Shim, K.-W. Jeon, H.-S. Na, H.-M. Kim, J.W. Bae, S.C. Nam, B.-H. Jeon, H.-S. Roh, Increase in stability of BaCo/CeO₂ catalyst by optimizing the loading amount of Ba promoter for high-temperature water-gas shift reaction using waste-derived synthesis gas, *Renewable Energy* 145 (2020) 2715–2722. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.050>.
- [47] C.-H. Jeong, K.-W. Jeon, H.-J. Byeon, T.-Y. Choi, H.-M. Kim, D.-W. Jeong, Effects of niobium addition on active metal and support in Co–CeO₂ catalyst for the high temperature water gas shift reaction, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 100 (2021) 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.05.027>.
- [48] K.-J. Kim, Y.-L. Lee, H.-S. Na, S.-Y. Ahn, J.-O. Shim, B.-H. Jeon, H.-S. Roh, Efficient Waste to Energy Conversion Based on Co-CeO₂ Catalyzed Water-Gas Shift Reaction, *Catalysts* 10 (2020) 420. <https://doi.org/10.3390/catal10040420>.
- [49] E. Poggio-Fraccari, G. Bader, L. Alemany, F. Mariño, Pelletized Cu-Ni/CePr₅ catalysts for H₂ purification via Water Gas Shift reaction, *Fuel* 271 (2020) 117653. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117653>.
- [50] J.-H. Kim, J.-E. Kim, H.-M. Kim, D.-W. Jeong, Characteristics and performance of the Co–CeO₂ catalyst as a function of the promoter (La, Pr, and Zr) used in high temperature water gas shift reaction, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 12981–12991. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.147>.
- [51] O. Arbeláez, T.R. Reina, S. Ivanova, F. Bustamante, A.L. Villa, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Mono and bimetallic Cu-Ni structured catalysts for the water gas shift reaction, *Applied Catalysis A: General* 497 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.041>.
- [52] T. Stroud, T.J. Smith, E. Le Saché, J.L. Santos, M.A. Centeno, H. Arellano-Garcia, J.A. Odriozola, T.R. Reina, Chemical CO₂ recycling via dry and bi reforming of methane using Ni-Sn/Al₂O₃ and Ni-Sn/CeO₂-Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 224 (2018) 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.047>.
- [53] O. Tojira, P. Tepamatr, Catalytic Activity of Ni Based Materials Prepared by Different Methods for Hydrogen Production via the Water Gas Shift Reaction, *Catalysts* 13 (2023) 176. <https://doi.org/10.3390/catal13010176>.
- [54] P. Pinheiro, M.C. Schouler, P. Gadelle, M. Mermoux, E. Dooryhée, Effect of hydrogen on the orientation of carbon layers in deposits from the carbon monoxide disproportionation reaction over Co/Al₂O₃ catalysts, *Carbon* 38 (2000) 1469–1479. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00002-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00002-6).
- [55] H. Chang, J. Li, X. Chen, L. Ma, S. Yang, J.W. Schwank, J. Hao, Effect of Sn on MnO – CeO₂ catalyst for SCR of NO by ammonia: Enhancement of activity and remarkable resistance to SO₂, *Catalysis Communications* 27 (2012) 54–57. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.06.022>.
- [56] C. Fang, L. Shi, H. Li, L. Huang, J. Zhang, D. Zhang, Creating hierarchically macro-/mesoporous Sn/CeO₂ for the selective catalytic reduction of NO with NH₃, *RSC Adv.* 6 (2016) 78727–78736. <https://doi.org/10.1039/C6RA18339E>.
- [57] J.L. Ayastuy, A. Iglesias-González, M.A. Gutiérrez-Ortiz, Synthesis and characterization of low amount tin-doped ceria (Ce Sn_{1–O2–}) for catalytic CO oxidation, *Chemical Engineering Journal* 244 (2014) 372–381. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.077>.
- [58] C. Wang, E. Sasmaz, C. Wen, J. Lauterbach, Pd supported on SnO₂–MnO –CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation, *Catalysis Today* 258 (2015) 481–486. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.02.021>.
- [59] D. Mukherjee, B.G. Rao, B.M. Reddy, CO and soot oxidation activity of doped ceria: Influence of dopants, *Applied Catalysis B: Environmental* 197 (2016) 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.042>.

- [60] M. Wang, Y. Zhang, W. Shan, Y. Yu, J. Liu, H. He, Developing a thermally stable Co/Ce-Sn catalyst via adding Sn for soot and CO oxidation, *iScience* 25 (2022) 104103. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104103>.
- [61] T.B. Nguyen, J.P. Deloume, V. Perrichon, Study of the redox behaviour of high surface area CeO₂-SnO₂ solid solutions, *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 273–284. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00223-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00223-0).
- [62] X. Li, Y. Li, S. Deng, T. A. Rong, A Ce-Sn-O catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃, *Catalysis Communications* 40 (2013) 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.05.024>.
- [63] X. Xu, Y. Tong, J. Zhang, X. Fang, J. Xu, F. Liu, J. Liu, W. Zhong, O.E. Lebedeva, X. Wang, Investigation of lattice capacity effect on Cu²⁺-doped SnO₂ solid solution catalysts to promote reaction performance toward NO -SCR with NH₃, *Chinese Journal of Catalysis* 41 (2020) 877–888. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63532-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63532-X).
- [64] A. Gupta, M.S. Hegde, Ce_{0.78}Sn_{0.2}Pt_{0.02}O_{2-δ}: A new non-deactivating catalyst for hydrogen production via water-gas shift reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 279–288. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.034>.
- [65] V. Palma, M. Martino, D. Pisano, P. Ciambelli, Catalytic activities of bimetallic catalysts for low temperature water gas shift reaction, *Chemical Engineering Transactions* 52 (2016) 481–486. <https://doi.org/10.3303/CET1652081>.
- [66] S.E. Hosseini, M.A. Wahid, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57 (2016) 850–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>.
- [67] T. Harada, P. Brown, T.A. Hatton, Nonvolatile Colloidal Dispersion of MgO Nanoparticles in Molten Salts for Continuous CO₂ Capture at Intermediate Temperatures, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 7 (2019) 7979–7986. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00911>.
- [68] N. Norahim, P. Yaisanga, K. Faungnawakij, T. Charinpanitkul, C. Klaysom, Recent Membrane Developments for CO₂ Separation and Capture, *Chem Eng & Technol* 41 (2018) 211–223. <https://doi.org/10.1002/ceat.201700406>.
- [69] Y. Meng, J. Jiang, Y. Gao, F. Yan, N. Liu, A. Aihemaiti, Comprehensive study of CO₂ capture performance under a wide temperature range using polyethyleneimine-modified adsorbents, *Journal of CO₂ Utilization* 27 (2018) 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.07.007>.
- [70] M.T. Dunstan, F. Donat, A.H. Bork, C.P. Grey, C.R. Müller, CO₂ Capture at Medium to High Temperature Using Solid Oxide-Based Sorbents: Fundamental Aspects, Mechanistic Insights, and Recent Advances, *Chem. Rev.* 121 (2021) 12681–12745. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00100>.
- [71] S. Choi, J.H. Drese, C.W. Jones, Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources, *ChemSusChem* 2 (2009) 796–854. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900036>.
- [72] A. Mukherjee, J.A. Okolie, A. Abdelrasoul, C. Niu, A.K. Dalai, Review of post-combustion carbon dioxide capture technologies using activated carbon, *Journal of Environmental Sciences* 83 (2019) 46–63. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.03.014>.
- [73] A. Samanta, A. Zhao, G.K.H. Shimizu, P. Sarkar, R. Gupta, Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 1438–1463. <https://doi.org/10.1021/ie200686q>.
- [74] L.K.G. Bhatta, S. Subramanyam, M.D. Chengala, S. Olivera, K. Venkatesh, Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: A review, *Journal of Cleaner Production* 103 (2015) 171–196. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.059>.

- [75] K.K. Han, Y. Zhou, Y. Chun, J.H. Zhu, Efficient MgO-based mesoporous CO₂ trapper and its performance at high temperature, *Journal of Hazardous Materials* 203–204 (2012) 341–347. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.036>.
- [76] J. Fagerlund, J. Highfield, R. Zevenhoven, Kinetics studies on wet and dry gas–solid carbonation of MgO and Mg(OH)₂ for CO₂ sequestration, *RSC Adv.* 2 (2012) 10380. <https://doi.org/10.1039/c2ra21428h>.
- [77] Z. Refaat, M.E. Saied, A.O.A.E. Naga, S.A. Shaban, H.B. Hassan, M.R. Shehata, F.Y.E. Kady, Mesoporous carbon nitride supported MgO for enhanced CO₂ capture, *Environ Sci Pollut Res* 30 (2023) 53817–53832. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26013-5>.
- [78] S.J. Gregg, J.D. Ramsay, Adsorption of carbon dioxide by magnesia studied by use of infrared and isotherm measurements, *J. Chem. Soc., A* (1970) 2784. <https://doi.org/10.1039/j19700002784>.
- [79] T. Harada, T.A. Hatton, Colloidal Nanoclusters of MgO Coated with Alkali Metal Nitrates/Nitrites for Rapid, High Capacity CO₂ Capture at Moderate Temperature, *Chem. Mater.* 27 (2015) 8153–8161. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03904>.
- [80] A.H. Ruhaimi, M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, Magnesium oxide-based adsorbents for carbon dioxide capture: Current progress and future opportunities, *Journal of CO₂ Utilization* 43 (2020) 101357. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101357>.
- [81] F. Donat, C.R. Müller, Prospects of MgO-based sorbents for CO₂ capture applications at high temperatures, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 36 (2022) 100645. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100645>.
- [82] J. Chen, L. Duan, F. Donat, C.R. Müller, Assessment of the Effect of Process Conditions and Material Characteristics of Alkali Metal Salt Promoted MgO-Based Sorbents on Their CO₂ Capture Performance, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 9 (2021) 6659–6672. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00262>.
- [83] S.J. Park, Y. Kim, C.W. Jones, NaNO₃-Promoted Mesoporous MgO for High-Capacity CO₂ Capture from Simulated Flue Gas with Isothermal Regeneration, *ChemSusChem* 13 (2020) 2988–2995. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000259>.
- [84] A.K. Prashar, H. Seo, W.C. Choi, N.Y. Kang, S. Park, K. Kim, D.Y. Min, H.M. Kim, Y.K. Park, Factors Affecting the Rate of CO₂ Absorption after Partial Desorption in NaNO₃-Promoted MgO, *Energy Fuels* 30 (2016) 3298–3305. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02909>.
- [85] X. Yang, L. Zhao, X. Li, Y. Xiao, Magnesium Oxide-Based Absorbents for CO₂ Capture at Medium Temperature, *Curr Pollution Rep* 4 (2018) 13–22. <https://doi.org/10.1007/s40726-018-0074-z>.
- [86] V. Hiremath, M.L.T. Trivino, J.G. Seo, Eutectic mixture promoted CO₂ sorption on MgO-TiO₂ composite at elevated temperature, *Journal of Environmental Sciences* 76 (2019) 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.028>.
- [87] G. Bang, K.-M. Kim, S. Jin, C.-H. Lee, Dynamic CO₂ sorption on MgO-based sorbent in the presence of CO and H₂O at elevated pressures, *Chemical Engineering Journal* 433 (2022) 134607. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134607>.
- [88] P. Li, R. Chen, Y. Lin, W. Li, General approach to facile synthesis of MgO-based porous ultrathin nanosheets enabling high-efficiency CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal* 404 (2021) 126459. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126459>.
- [89] A. Hanif, M. Sun, Z. Tao, L. Liu, D.C.W. Tsang, Q. Gu, J. Shang, Silica Supported MgO as An Adsorbent for Precombustion CO₂ Capture, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 6565–6574. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01481>.
- [90] S. Jin, G. Bang, C.-H. Lee, Unusual morphology transformation and basicity of magnesium oxide controlled by ageing conditions and its carbon dioxide adsorption, *Journal of CO₂ Utilization* 41 (2020) 101273. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101273>.

- [91] W. Gao, T. Zhou, B. Louis, Q. Wang, Hydrothermal fabrication of high specific surface area mesoporous MgO with excellent CO₂ adsorption potential at intermediate temperatures, *Catalysts* 7 (2017). <https://doi.org/10.3390/catal7040116>.
- [92] A. Hanif, S. Dasgupta, A. Nanoti, Facile Synthesis of High-Surface-Area Mesoporous MgO with Excellent High-Temperature CO₂ Adsorption Potential, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 8070–8078. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00647>.
- [93] Y. Guo, C. Tan, J. Sun, W. Li, C. Zhao, J. Zhang, P. Lu, Nanostructured MgO Sorbents Derived from Organometallic Magnesium Precursors for Post-combustion CO₂ Capture, *Energy Fuels* 32 (2018) 6910–6917. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00866>.
- [94] P. Hu, S. Wang, Y. Zhuo, Research on CO₂ adsorption performances of metal-doped (Ca, Fe and Al) MgO, *Separation and Purification Technology* 276 (2021) 119323. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119323>.
- [95] V. Hiremath, S. Hwang, J.G. Seo, Enhanced cyclic stability and CO₂ capture performance of MgO- Al₂O₃ sorbent decorated with eutectic mixture, *Energy Procedia* 114 (2017) 2421–2428. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1389>.
- [96] J. Ding, J. Zhang, C. Zhang, M. Wang, G. Yu, X. Guo, T. Yu, Y. Wang, Effects of La-doping and preparation conditions on magnesia-based adsorption materials prepared by salicylic acid complex-combustion method for CO₂ capture, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 11 (2023) 109391. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109391>.
- [97] S. Kim, S.G. Jeon, K.B. Lee, High-Temperature CO₂ Sorption on Hydrotalcite Having a High Mg/Al Molar Ratio, *ACS Applied Materials and Interfaces* 8 (2016) 5763–5767. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12598>.
- [98] X. Niu, Y. Feng, Y. Xu, W. Yang, Synthesis of hollow Al-doped MgO spheres via a sacrificial templating method for enhanced CO₂ adsorption, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 88 (2021) 103814. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.103814>.
- [99] A. Fan, Acid–base bifunctional magnesium oxide catalyst prepared from a simple hydrogen peroxide treatment for highly selective synthesis of jasminaldehyde, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 42 (2019) 2501–2515. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1607949>.
- [100] V.K. Díez, C.A. Ferretti, P.A. Torresi, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, Effect of MgO activation conditions on its catalytic properties for base-catalyzed reactions, *Catalysis Today* 173 (2011) 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.060>.
- [101] Z. Pan, C.Y. Zhao, Dehydration/hydration of MgO/H₂O chemical thermal storage system, *Energy* 82 (2015) 611–618. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.01.070>.
- [102] J. Green, Calcination of precipitated Mg(OH)₂ to active MgO in the production of refractory and chemical grade MgO, *J Mater Sci* 18 (1983) 637–651. <https://doi.org/10.1007/BF00745561>.
- [103] M. Kitagawa, S. Misu, J. Ichikawa, H. Matsushashi, Preparation of active MgO by short-time thermal decomposition of Mg(OH)₂, *Res Chem Intermed* 41 (2015) 9463–9473. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-1971-z>.
- [104] G.A. Mutch, S. Shulda, A.J. McCue, M.J. Menart, C.V. Ciobanu, C. Ngo, J.A. Anderson, R.M. Richards, D. Vega-Maza, Carbon Capture by Metal Oxides: Unleashing the Potential of the (111) Facet, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 4736–4742. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b01845>.
- [105] A. Fan, H. Gao, Synthesis of MgO nanostructures through simple hydrogen peroxide treatment for carbon capture, *Process Safety and Environmental Protection* 156 (2021) 361–372. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.10.024>.

- [106] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, C. Ferretti, C.R. Apesteguía, Chapter 1. Basic catalysis on MgO: generation, characterization and catalytic properties of active sites, in: J. Spivey, Y.-F. Han, K. Dooley (Eds.), *Catalysis*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014: pp. 1–28. <https://doi.org/10.1039/9781782620037-00001>.
- [107] Z. Xing, L. Bai, Y. Ma, D. Wang, M. Li, Mechanism of Magnesium Oxide Hydration Based on the Multi-Rate Model, *Materials* 11 (2018) 1835. <https://doi.org/10.3390/ma11101835>.
- [108] L.F. Amaral, I.R. Oliveira, R. Salomão, E. Frollini, V.C. Pandolfelli, Temperature and common-ion effect on magnesium oxide (MgO) hydration, *Ceramics International* 36 (2010) 1047–1054. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.12.009>.
- [109] A.F. Moodie, C.E. Warble, MgO morphology and the thermal transformation of Mg(OH)₂, *Journal of Crystal Growth* 74 (1986) 89–100. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90251-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90251-4).
- [110] G. Xiao, R. Singh, A. Chaffee, P. Webley, Advanced adsorbents based on MgO and K₂CO₃ for capture of CO₂ at elevated temperatures, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011) 634–639. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.04.002>.
- [111] Y. Hu, Y. Guo, J. Sun, H. Li, W. Liu, Progress in MgO sorbents for cyclic CO₂ capture: A comprehensive review, *Journal of Materials Chemistry A* 7 (2019) 20103–20120. <https://doi.org/10.1039/c9ta06930e>.
- [112] K. Zhang, X.S. Li, W.Z. Li, A. Rohatgi, Y. Duan, P. Singh, L. Li, D.L. King, Phase Transfer-Catalyzed Fast CO₂ Absorption by MgO-Based Absorbents with High Cycling Capacity, *Advanced Materials Interfaces* 1 (2014) 1–6. <https://doi.org/10.1002/admi.201400030>.
- [113] X. Yang, L. Zhao, Y. Liu, Z. Sun, Y. Xiao, Carbonation performance of NaNO₃ modified MgO sorbents, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 56 (2017) 342–350. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03909>.
- [114] Y. Qiao, J. Wang, Y. Zhang, W. Gao, T. Harada, L. Huang, T.A. Hatton, Q. Wang, Alkali Nitrates Molten Salt Modified Commercial MgO for Intermediate-Temperature CO₂ Capture: Optimization of the Li/Na/K Ratio, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 1509–1517. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04793>.
- [115] X. Zhao, G. Ji, W. Liu, X. He, E.J. Anthony, M. Zhao, Mesoporous MgO promoted with NaNO₃/NaNO₂ for rapid and high-capacity CO₂ capture at moderate temperatures, *Chemical Engineering Journal* 332 (2018) 216–226. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.068>.
- [116] A.-T. Vu, K. Ho, S. Jin, C.-H. Lee, Double sodium salt-promoted mesoporous MgO sorbent with high CO₂ sorption capacity at intermediate temperatures under dry and wet conditions, *Chemical Engineering Journal* 291 (2016) 161–173. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.080>.
- [117] J. Ding, C. Yu, J. Lu, X. Wei, W. Wang, G. Pan, Enhanced CO₂ adsorption of MgO with alkali metal nitrates and carbonates, *Applied Energy* 263 (2020) 114681. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114681>.
- [118] L. Wang, Z. Zhou, Y. Hu, Z. Cheng, X. Fang, Nanosheet MgO-Based CO₂ Sorbent Promoted by Mixed-Alkali-Metal Nitrate and Carbonate: Performance and Mechanism, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 5802–5812. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00483>.
- [119] Z. Xu, T. Jiang, H. Zhang, Y. Zhao, X. Ma, S. Wang, Efficient MgO-doped CaO sorbent pellets for high temperature CO₂ capture, *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 15 (2021) 698–708. <https://doi.org/10.1007/s11705-020-1981-2>.

- [120]K. Wang, F. Gu, P.T. Clough, P. Zhao, E.J. Anthony, Porous MgO-stabilized CaO-based powders/pellets via a citric acid-based carbon template for thermochemical energy storage in concentrated solar power plants, *Chemical Engineering Journal* 390 (2020) 124163. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124163>.
- [121]M.A. Naeem, A. Armutlulu, Q. Imtiaz, F. Donat, R. Schäublin, A. Kierzkowska, C.R. Müller, Optimization of the structural characteristics of CaO and its effective stabilization yield high-capacity CO₂ sorbents, *Nature Communications* 9 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04794-5>.
- [122]S. Jin, K. Ho, C.-H. Lee, Facile synthesis of hierarchically porous MgO sorbent doped with CaCO₃ for fast CO₂ capture in rapid intermediate temperature swing sorption, *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 1605–1613. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.095>.
- [123]T. Papalas, I. Polychronidis, A.N. Antzaras, A.A. Lemonidou, Enhancing the intermediate-temperature CO₂ capture efficiency of mineral MgO via molten alkali nitrates and CaCO₃: Characterization and sorption mechanism, *Journal of CO₂ Utilization* 50 (2021) 101605. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101605>.
- [124]H. Cui, Q. Zhang, Y. Hu, C. Peng, X. Fang, Z. Cheng, V.V. Galvita, Z. Zhou, Ultrafast and Stable CO₂ Capture Using Alkali Metal Salt-Promoted MgO–CaCO₃ Sorbents, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 20611–20620. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05829>.

Capítulo 2 - Materiales y métodos

Introducción

En este capítulo se describe de manera detallada la metodología bajo la cual se sintetizaron los diferentes materiales empleados a lo largo de la investigación. Así mismo, se presentan las técnicas de caracterización empleadas para analizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales. Finalmente, se presentan los procedimientos bajo los cuales se estudió el desempeño de los materiales en su aplicación, ya sea la producción de hidrógeno o captura de dióxido de carbono.

2.1. Síntesis de materiales

El presente trabajo de investigación tuvo como desafío el desarrollo y estudio de materiales aptos para su uso tanto en la producción de hidrógeno, como la captura de dióxido de carbono. Como se mencionó en el Capítulo 1, uno de los objetivos es el de sintetizar materiales novedosos y de buen desempeño en los procesos mencionadas previamente. Inicialmente, se presentan los **catalizadores** estudiados en la reacción de desplazamiento del gas de agua (RDGA), posteriormente, los **sorbentes** usados en la captura de dióxido de carbono, con el fin de mejorar el rendimiento a H₂ con un alto grado de pureza, contribuyendo a su vez a la eliminación de un compuesto con alto efecto invernadero (CO₂).

2.1.1. Síntesis de catalizadores para la reacción de desplazamiento del gas de agua

Con el fin de estudiar el efecto del estaño sobre las propiedades catalíticas de los materiales Co-Ce en la reacción de desplazamiento del gas de agua, se sintetizaron catalizadores basados en Co sobre óxidos mixtos de cerio y estaño, empleando diferentes cargas estaño.

i. Reactivos

Para la síntesis de los materiales se utilizó nitrato de cerio hexahidratado (Ce(NO₃)₃·6H₂O, Sigma-Aldrich, 99%), cloruro de estaño (II) dihidratado (SnCl₂·2H₂O, Anedra, 98%), hidróxido de amonio (NH₄OH, Cicarelli, 28-30%vol), ácido clorhídrico (HCl, Cicarelli, 37%vol), nitrato de cobalto (II) hexahidratado (Co(NO₃)₂·6H₂O, Sigma-Aldrich, 98%) y agua desionizada.

ii. Síntesis de los soportes basados en óxidos mixtos Ce-Sn

Los soportes se sintetizaron mediante co-precipitación empleando nitrato de cerio y cloruro de estaño como las sales precursoras. Previo al mezclado de las sales, el nitrato de cerio se disolvió en agua desionizada, y el cloruro de estaño en HCl, luego las dos soluciones se mezclaron y agitaron por 30 min a temperatura ambiente. El hidróxido de amonio, empleado como agente precipitante se añadió gota a gota a la mezcla en agitación hasta alcanzar un pH de 9. La suspensión formada se mantuvo en agitación por 2 h, y después de esto, el sólido formado se filtró y lavó con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro. El material se secó a 110 °C por 14 h, y finalmente, se calcinó a 550 °C por 5 h con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

Se sintetizaron diferentes materiales cuya carga de estaño se ajustó entre 2,5-30%mol/mol, usando la **nomenclatura** de CeSn(X%), donde la X representa el porcentaje de Sn presente en el soporte. Además, el CeO₂ se estableció como material de referencia, sintetizado bajo la misma metodología y sin el dopaje con Sn.

iii. Incorporación del Co en los soportes de Ce-Sn

La incorporación del cobalto en el soporte se realizó mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Primero, fue necesario realizar la estimación del punto de mojado usando 100 mg de sólido como blanco. La determinación del punto de mojado consiste en añadir gota a gota agua desionizada y mezclar el sólido de manera homogénea. El punto de mojado se alcanza en el momento en que el sólido toma una consistencia pastosa, siendo éste el volumen del líquido en que se debe disolver la sal precursora de cobalto para la impregnación.

Así, se determinó que, para cada 100 mg de soporte, es necesaria una gota (0,05 mL) de agua desionizada, usando como precursor de la fase activa (Co) el nitrato de cobalto. Una vez impregnada la sal en el soporte, el material se secó a temperatura ambiente durante 12 h, y posteriormente se pasó una estufa a 80 °C por 8 h. Finalmente, el catalizador se calcinó a 450 °C por 5 h en flujo de aire con una rampa de 1 °C/min.

Para las pruebas de actividad catalítica, se añadieron cargas entre 10-15% en peso de Co en los soportes sintetizados. La **nomenclatura** de los catalizadores es 10Co/CeSn(X%) y 15Co/CeSn(X%), dependiendo de si se cargó 10 o 15% de Co en el soporte. Como material de referencia se impregnó Co sobre el soporte de CeO₂, el cual se denominó 15Co/CeO₂.

2.1.2. Síntesis de sorbentes de CO₂

Para los estudios ligados a la captura de CO₂ con materiales basados en MgO, primero se estudió la modificación del MgO mediante su hidratación-deshidratación, se analizó el efecto de los parámetros de dicho tratamiento (temperatura, tiempo, y rampa de temperatura) sobre las propiedades del sólido modificado, y su cambio respecto al material sin modificar. Posteriormente, los materiales fueron dopados con sales fundentes de sodio previo a su uso en pruebas de captura de CO₂.

i. Reactivos

Para la síntesis de los materiales se empleó nitrato de magnesio hexahidratado (Mg(NO₃)₂·6H₂O, Merck, 99%), carbonato de potasio (K₂CO₃, Cicarelli, 99%), ácido oxálico dihidratado (C₂H₂O₄, Cicarelli, 99,5%), ácido cítrico anhidro (C₆H₈O₇, Cicarelli, 99%), ácido acético (CH₃COOH, Anedra, 99%), nitrato de sodio (NaNO₃, Cicarelli, 99%), nitrito de sodio (NaNO₂, Cicarelli, 99%), nitrato de calcio tetrahidratado (Ca(NO₃)₂·4H₂O, Anedra, 99%) y agua desionizada.

ii. Síntesis de MgO

El MgO se sintetizó mediante el método de precipitación usando el nitrato de magnesio como precursor, empleando carbonato de potasio como agente precipitante. La sal de magnesio se disolvió en 100 mL de agua desionizada para formar una solución 0,5 M. En paralelo, se disolvió el carbonato de potasio en 50 mL de agua desionizada para formar una solución 1,0 M. La solución de nitrato de magnesio se agitó a temperatura ambiente mientras se añadió gota a gota la solución de carbonato de potasio. La mezcla se mantuvo en agitación por 30 min, posteriormente, se detuvo la agitación, y la suspensión se mantuvo en reposo por 1 h. El sólido resultante fue filtrado y lavado en agua desionizada hasta alcanzar pH neutro. Posteriormente, el material se secó a 110 °C por 14 h, y se calcinó en mufla a 500 °C por 5 h con una rampa de temperatura de 1 °C/min. Este material fue usado como referencia y se nombró MgO.

iii. Modificación del MgO en agua desionizada

La modificación del MgO se realizó en un proceso de dos etapas. La primera consistió en la hidratación del sólido al suspenderlo en un medio acuoso, y la segunda, en su deshidratación mediante su calentamiento.

La **hidratación** del MgO se realizó suspendiendo el MgO en agua desionizada a diferentes temperaturas (30, 45 y 80 °C), la relación sólido-líquido fue de 1 g de material por 20 mL de agua durante 5 h. Al finalizar el tratamiento el sólido se filtró, y posteriormente, se secó a 110 °C por 14 h. Por su parte, la **deshidratación** se llevó a cabo mediante la calcinación del sólido a temperaturas entre 400-600 °C, con tiempos de calcinación entre 1-5 h, empleando rampas de calentamiento entre 1-5 °C/min.

Inicialmente, se evaluó el efecto de la temperatura de la hidratación mediante la determinación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales modificados, y su desempeño como sorbente de CO₂. Para este análisis, la deshidratación se realizó a 400 °C por 1 h con una rampa de 1 °C/min en mufla. La **nomenclatura** asociada a la variación de la temperatura de hidratación es M_xC donde la *x* representa la temperatura de la hidratación del MgO en grados centígrados.

Una vez establecidas las condiciones más adecuadas para la hidratación, se estudiaron los parámetros asociados a la deshidratación del material tomando como criterio el cambio en la capacidad máxima de captura de los materiales modificados respecto al material de partida. Así, se estudió primero el tiempo de la calcinación (1-5 h), seguido de la temperatura de calcinación (400-600 °C), y finalmente, la rampa de temperatura (1-5 °C/min).

iv. Modificación del MgO asistida por ácidos orgánicos

Una vez estudiada la modificación del MgO en medio acuoso, y determinadas las condiciones más adecuadas para la hidratación y deshidratación de éste, se realizó el estudio de la hidratación del MgO asistida por diferentes ácidos orgánicos; para ello se seleccionaron el ácido acético, ácido oxálico y ácido cítrico. La concentración de las soluciones empleadas en la hidratación se fijó en 0,05 M, de la misma manera, se mantuvo fija la temperatura del tratamiento en 45°C y el tiempo en 5 h. Posterior a la hidratación, los materiales se filtraron, lavaron con abundante agua y se secaron a 110°C por 14 h, finalmente, los materiales fueron calcinados a 400°C por 1 h con una rampa de 1°C/min.

La **nomenclatura** asociada a los materiales modificados en presencia de ácidos orgánicos fue MA_x, donde la *x* representa las siglas del ácido empleado, es decir, usando ácido acético, ácido cítrico y ácido oxálico la nomenclatura sería MAA, MAC y MAO, respectivamente.

v. Agregado de Ca

Como se mencionó en el Capítulo 1, sección 1.3.2, el Ca es un elemento que puede mejorar la velocidad de captura de los materiales basados en MgO, debido a que puede actuar como núcleo para la formación de carbonatos mixtos Mg-Ca. Entonces, se sintetizaron materiales dopados con calcio mediante dos técnicas diferentes. En ambos casos, el precursor del Ca fue el nitrato de calcio, y se incorporó 5% en peso del Ca respecto a la masa de MgO.

De modo que, por una parte, se sintetizaron materiales de MgO dopados con Ca mediante co-precipitación, empleado el mismo método descrito en la sección 2.1.2(ii), para ello se mezclaron los precursores de Mg y Ca previo a la adición del carbonato de potasio. En caso de realizarse la modificación mediante la hidratación y deshidratación del sólido, mencionado en las secciones 2.1.2(iii) o 2.1.2(iv), ésta se realizó sobre los sólidos obtenidos de la co-precipitación debidamente secados y calcinados.

Por otra parte, se sintetizaron materiales de MgO dopados con Ca mediante la impregnación a humedad incipiente, para ello las muestras de MgO modificadas o sin modificar se impregnaron con una solución de nitrato de calcio, luego se secaron a temperatura ambiente por 14 h y en estufa a 110 °C por 8 h, la calcinación de las muestras se llevó a cabo a 350 °C por 1 h en mufla.

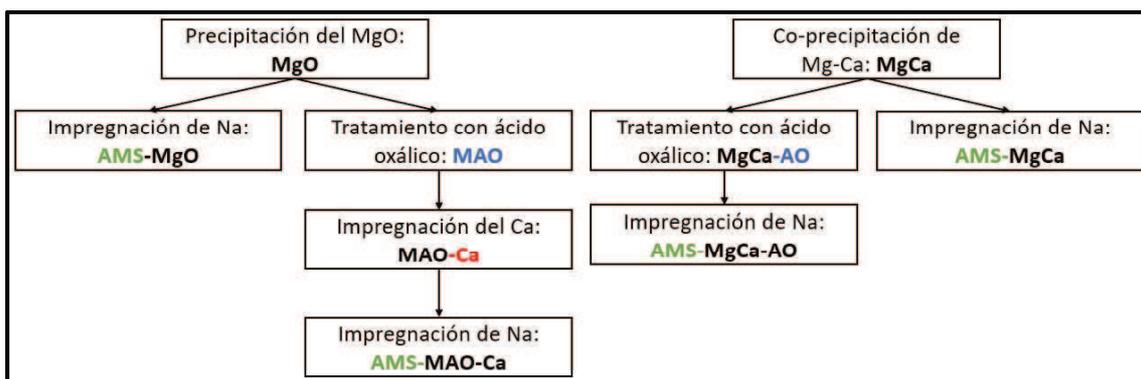
Para la muestra obtenida por co-precipitación, la **nomenclatura** usada fue MgCa, mientras que, para la muestra obtenida por impregnación a humedad incipiente, se añadió el sufijo “-Ca” a la muestra MgO, MxC o MAx seleccionada, por ejemplo, la muestra MgO impregnada con calcio toma por nombre MgO-Ca, y la muestra MAO, pasa a llamarse MAO-Ca.

vi. Incorporación de sales fundentes de sodio

Como se mencionó en el Capítulo 1, sección 1.3.2, debido a las limitaciones difusionales del MgO, es necesario agregar sales de metales alcalinos al sorbente, esto con el fin de generar interfaces donde el CO₂ y el MgO pueden entrar en contacto más fácilmente, y con ello, dar paso a la formación de carbonatos de magnesio. Las sales de metales alcalinos empleadas en este trabajo son el nitrato y nitrito de sodio. La relación molar de NaNO₃:NaNO₂ respecto al MgO empleada fue 0,07:0,04:1, lo que equivale a una carga total de 18% en peso, aproximadamente.

La relación molar empleada coincide con el punto eutéctico de las sales, lo que hace que la temperatura de fusión de la mezcla (235 °C) sea mucho menor a la temperatura de operación del sistema de captura. Las sales se co-impregnaron mediante el método de impregnación a humedad incipiente, determinándose previamente el punto de mojado de los sólidos, cuyo valor es de 10 gotas (1 mL) de agua desionizada por cada 100 mg de sólido. Los materiales impregnados se dejaron a temperatura ambiente por 14 h, luego se secaron en estufa a 80 °C por 8 h, y finalmente, se calcinaron a 350 °C por 1 h en flujo continuo de 60 mL/min de N₂.

Para la **nomenclatura** de los materiales dopados con sodio, se añadió el prefijo “AMS” a los nombres establecidos previamente para cada material modificado o sin modificar. De tal manera que, por ejemplo, el material sin modificar (MgO), al ser impregnado con las sales, pasa a llamarse AMS-MgO, y el material modificado con ácido oxálico, pasa de MAO a AMS-MAO. Para claridad del lector, se presenta un resumen de los tratamientos y nomenclatura de las muestras sintetizadas y analizadas en esta sección en el Esquema 1, tomando como ejemplo la modificación con ácido oxálico.



Esquema 1. Nomenclatura de las muestras sintetizadas.

2.2. Caracterización de materiales

Una vez sintetizados los materiales, es importante determinar las propiedades fisicoquímicas de los mismos, dado que a través de sus propiedades es posible dilucidar las posibles causas o razones, por las cuales cada material tiene un desempeño particular y/o diferente en las aplicaciones en que se pretenden emplear. Por tal razón, se presentan a continuación todas las técnicas empleadas en el desarrollo de este trabajo de investigación.

2.2.1. Difracción de rayos X

A diferencia de los líquidos y los gases, los sólidos poseen fuerzas de cohesión que hace que las partículas que lo componen mantengan su forma y volumen.

A nivel atómico pueden darse dos situaciones: La primera es que los átomos, moléculas o iones se distribuyan de manera aleatoria en el volumen del material, clasificados como sólidos **amorfos**. En segunda situación, se presentan los materiales **crystalinos**, en los cuales las especies atómicas que los conforman se organizan en patrones periódicos, que se repiten en las tres dimensiones en la llamada red cristalina. La red cristalina está compuesta de una serie de puntos o nodos las cuales representan las posiciones ocupadas por átomos, iones o moléculas en el material [1].

En las redes cristalinas existe una unidad mínima que es la que se replica a lo largo de la misma, llamada celda unitaria. Las características de celda unitaria están ligadas a diferentes propiedades físicoquímicas de los materiales, por lo que es importante comprender no solo la fase cristalina de un material asociada a la celda unidad que lo compone, sino también la forma y dimensiones de ésta. En la Figura 2.1 se presentan los 14 tipos de celdas unitarias posibles, llamadas redes de Bravais, por lo que se puede evidenciar que las celdas pueden tener diferentes formas, así mismo, poseen caras, lados y vértices. Cada lado posee una longitud que puede o no ser igual a las demás, y a través de ellas se determina el tamaño de la celda.

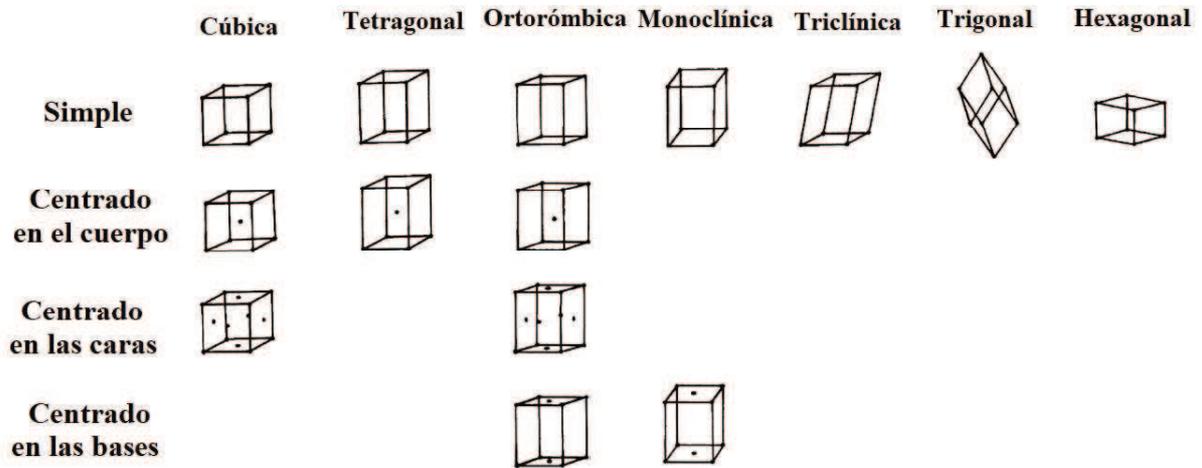


Figura 2.1. Redes de Bravais. Adaptado de [2]

Dentro de la celda unitaria se encuentran los planos cristalinos, los cuales son superficies imaginarias que pasan a través de los nodos de la red cristalina. Estos planos corresponden a las caras de la celda unidad, y permiten describir la estructura cristalina del material. Para identificar tanto los planos cristalinos como las direcciones en la celda unitaria se emplean los índices de Miller ($h\ l\ k$), los cuales representan el recíproco de la intersección de un plano con un eje de coordenadas de la celda unitaria [2]. Si toma el valor de 1 hace referencia a la intersección en la longitud total, mientras que valores mayores hacen referencia a la fracción respecto a la longitud total en el eje.

En la Figura 2.2 se presentan diferentes ejemplos de índices de Miller, y su correspondiente plano cristalográfico en una celda unitaria cúbica. Si se toma el valor de (1 0 0), el plano cristalográfico atraviesa el eje X en la longitud completa, mientras que el plano (0 2 0) lo atraviesa a mitad de la longitud del eje Y, por último, el plano (0 1 1) atraviesa el eje Y y Z en su longitud completa.

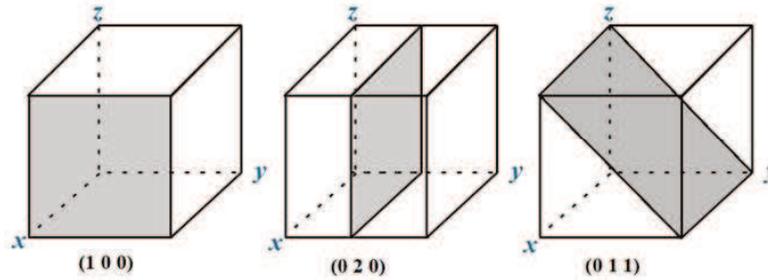


Figura 2.2. Planos cristalográficos de un material.

Cada fase cristalina posee una mezcla de diferentes planos cristalográficos, separados en distancias específicas, llamadas distancias interplanares. El análisis en conjunto de los planos cristalográficos y sus distancias interplanares es lo que permite diferenciar una fase cristalina de otra, para un material con composición elemental específica. Una de las formas mediante las cuales se puede determinar y caracterizar una fase cristalina es a través de la **difracción de rayos X**. Las distancias interplanares se encuentran en el mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que la interacción entre un material cristalino, y un haz de luz monocromática (de una única longitud de onda) produce diferentes fenómenos ópticos, como refracción, reflexión y difracción [3].

La difracción de rayos X se da cuando el haz de luz colisiona de manera elástica con el material, en ángulos específicos, se da paso a la formación de un nuevo frente de onda formado por ondas constructivas. Por lo cual, al exponer un material a un haz de rayos X en diferentes ángulos da como resultado una serie de datos de posición angular respecto a intensidades relativas, conocido como **patrón de difracción**, el cual es único y característico para cada fase cristalina. Empleando patrones de difracción estándar es posible comparar e identificar la fase cristalina de un material sintetizado. Además, mediante la misma información es posible calcular diferentes propiedades del cristal como de la celda unitaria, siendo el tamaño de la cristalita del material una de las más importantes.

Para calcular el tamaño de cristalita de una fase determinada, inicialmente se debe seleccionar el pico de mayor intensidad en el difractograma de rayos X del material, y posteriormente emplear la ecuación de Scherrer (Ec. 2.1) [4].

$$d_{sch} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde d_{sch} (nm) es el diámetro de la cristalita, K es el factor de forma del cristal, que en este caso se toma como 0,9, θ (rad) es el ángulo de incidencia del haz, β es el ancho del pico corregido mediante la Ec. 2.2.

$$\beta = \sqrt{FWHM^2 - b^2} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde FWHM es el ancho de la altura media del pico seleccionado, y b es la contribución del ancho originada por el equipo empleado, para determinar ese valor se emplea un patrón de Si. El equipo empleado en esta tesis fue un PANalytical Empyrean, usando una lámpara de Cu, con una longitud de onda 0,154 nm, el equipo operó con a 40 kV y una corriente de 45 mA.

2.2.2. Fisorción de N₂

Tanto en los procesos de producción de hidrógeno como la captura de dióxido de carbono, estudiados en esta tesis, se emplean materiales sólidos que entran en contacto con una fase gaseosa. Las propiedades texturales de los materiales empleados en estas aplicaciones puede ser un factor al cual puede ligarse su desempeño ya sea como catalizador o sorbente. Por ejemplo, a mayor área superficial puede haber una mayor probabilidad de adsorción de moléculas. Con el fin de analizar las propiedades texturales de los materiales, se emplea la técnica de adsorción física (o fisorción) de nitrógeno, también llamada isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

Esto hace referencia a que el material se dispone en una cámara de alto vacío, y posteriormente se añade, en pulsos, el N₂ a temperatura constante de saturación (77 K) hasta alcanzar la presión de saturación del nitrógeno. Poco a poco el material adsorbe el gas, y con ello se genera un perfil de adsorción. Luego, se realiza el proceso inverso, hasta recuperar el vacío en la cámara, y con ello, la liberación del N₂ adsorbido en el material.

Dependiendo del tipo de material, el perfil de las isothermas es diferente, y a partir de los datos de adsorción-desorción, es posible realizar una estimación de la magnitud del área superficial del sólido, así como si éste posee poros y su respectiva distribución de tamaños de poros. Si bien existen diferentes métodos empleados para el cálculo de dichos valores, a continuación se presentan los métodos y modelos empleados en el desarrollo de este trabajo [5,6].

i. Área superficial específica

Una de las propiedades que más se emplea para comparar la textura de un material se trata del área superficial específica, la cual es el área superficial de un material en referencia a la cantidad de masa de éste. El área superficial específica, se calcula en primera instancia mediante la Ec. 2.3 [7].

$$A_S = \frac{n_m^a N_A a_m}{m_{\text{muestra}}} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde A_S es el área superficial específica (m^2/g), n_m^a la capacidad de la monocapa, N_A es el número de Avogadro, a_m es el área proyectada por una molécula adsorbida sobre el material, que para el N_2 se toma el valor de $0,162 \text{ nm}^2$, y m_{muestra} es la masa de la muestra analizada. Por lo que el cálculo se basa en la búsqueda del valor que corresponde a n_m^a para cada material, el cual se determina generalmente con el método propuesto por Brunauer-Emmett-Teller (BET) [8]. El método posee diferentes consideraciones para la facilidad del cálculo, por lo cual, también se dice que se trata de un cálculo de área superficial aparente.

Algunas consideraciones tenidas en cuenta incluyen: La primera monocapa es diferente a las demás, puede haber infinitas capas adsorbidas, los sitios de adsorción son equivalentes, y las multicapas se forman una vez terminó el llenado de la monocapa. En materiales cuya isoterma de adsorción tiene la forma de una isoterma tipo I, se asume que la capacidad de la monocapa es equivalente al volumen adsorbido por el material en la meseta de la isoterma. Para materiales cuya isoterma es diferente, debe emplearse la Ec. 2.4.

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \frac{C \left(\frac{P}{P_0} \right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \left(1 - \frac{P}{P_0} + C \left(\frac{P}{P_0} \right) \right)} \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde n^a es el volumen adsorbido por el material, mientras que C es una constante, que debe ser mayor a cero, P es la presión de equilibrio, y P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77 K , P/P_0 se denomina presión relativa del sistema. Para determinar el valor de la capacidad se realiza la linealización de la ecuación, existen diferentes propuestas para esto, como la presentada en la Ec. 2.5.

$$\frac{1}{n^a} = \frac{1}{n_m} + \frac{1}{n_m^a C} \left(\frac{1 - \frac{P}{P_0}}{\frac{P}{P_0}} \right) \quad \text{Ec. 2.5}$$

Para esta linealización se seleccionan los datos de adsorción con presión relativa entre 0,05-0,35, y posteriormente se obtiene el valor del volumen de la monocapa a través del valor obtenido para el intercepto de la ecuación y la pendiente de dicha recta. Una vez obtenido n_m^a se realiza el cálculo del área superficial mediante la Ec. 2.3, que en este trabajo se reportó bajo el símbolo S_{BET} .

ii. Volumen de los poros

El **volumen total de poros** (V_{total}) se calculó teniendo en consideración la regla de Gurvitch, donde se asume que la densidad del nitrógeno adsorbido en el material es la misma que la del nitrógeno en estado líquido, independientemente del tipo y tamaño de poros. De tal forma que, se seleccionó una presión relativa (P/P_0) cercana a 1,0, se determinó el volumen adsorbido de N_2 a esa presión, y posteriormente, se realizó la corrección de dicho volumen al volumen de N_2 en fase líquida a 77 K [9].

El **volumen de los microporos** (V_{micro}) se determinó de dos maneras distintas. Para los materiales CeO_2 y $CeSn(X\%)$, se empleó el método t -plot, mientras que para los materiales basados en MgO se empleó el método α -plot.

El método t -plot asume que, posterior al llenado de los microporos, se forma una capa de gas adsorbido en la interfaz sólido-fluido, la cual aumenta su espesor acorde aumenta la cantidad de gas. Existen diferentes formas de calcular el espesor (t , de su nombre en inglés *thickness*) particularmente se presenta la expresión propuesta por Hasley en la Ec. 2.6, donde la presión relativa puede tomar valores entre 0,1-0,8 [10,11].

$$t = 3,54 \left[\frac{5}{\ln \left(\frac{P}{P_0} \right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{Ec. 2.6}$$

Una vez se tiene la curva t vs n^a , se realiza la extrapolación de esta con $t = 0$, y de ahí se obtiene el valor del volumen de los microporos (V_{micro}). El volumen de poro interpartícula (V_{IP}) se calculó mediante la diferencia entre el volumen total de poros y el volumen de poro calculado a $P/P_0 = 0,6$.

Finalmente, el volumen de los mesoporos interpartícula (V_{meso}), se obtuvo restando V_{micro} y V_{IP} al volumen total de poros. Por otra parte, el método α -plot realiza una corrección sobre el t -plot, si bien se utiliza la misma lógica, en este caso se calcula α mediante la Ec. 2.7 [12].

$$\alpha = \frac{n^a}{n_{0,4}^a} \quad \text{Ec. 2.7}$$

Donde $n_{0,4}^a$ representa el volumen adsorbido a $P/P_0 = 0,4$, por un material no poroso similar al analizado mediante esta prueba. De la misma manera, se extrapola la función de la gráfica α vs n^a hasta $\alpha = 0$, y se obtiene el V_{micro} .

iii. Distribución de tamaño de poros

La distribución de tamaño de poros de los soportes basados en Ce-Sn se determinó mediante el método propuesto por Barret-Joyner-Halenda (BJH), mientras que para los materiales basados en MgO se obtuvo mediante el modelo del funcional de la densidad no localizada (NLDFT, de sus siglas en inglés), que provee el software de análisis (Microactive), el cual es un método matemático y herramienta computacional que, a través de la física cuántica, puede predecir las propiedades de sólidos y fluidos [13].

Entonces, el análisis de las propiedades texturales de los catalizadores usados en la RDGA se usó un equipo ASAP 2020 a 77 K, las muestras fueron previamente desgasificadas por 12 h a 200 °C. Por otra parte, los materiales basados en MgO usados en la captura de CO₂ fueron caracterizados mediante un equipo ASAP 2000 a 77 K, previo al análisis se realizó la desgasificación a 200°C por 12 h.

2.2.3. Fluorescencia de rayos X

Al sintetizar materiales, es necesario realizar una cuantificación de los elementos que lo componen con el fin de analizar si la composición química es la deseada. Una de las técnicas más ampliamente usadas para este análisis elemental es la fluorescencia de rayos X (XRF, de sus siglas en inglés, *X-Ray Fluorescence*), la cual consiste en la irradiación de una muestra con una fuente de rayos X, ocasionando la liberación de electrones de niveles internos de los átomos que componen el material. La liberación de los electrones, da como resultado la transición de estos de niveles superiores hacia los huecos positivos generados, causando la emisión rayos X característicos de cada elemento, presentándose así el fenómeno de fluorescencia de rayos X [14,15].

Los detectores del equipo empleado para el análisis pueden determinar la concentración de cada elemento en un rango entre 0,001-0,01% hasta 100%, dependiendo de la precisión de éste. La composición química de los soportes CeSn(X%), y la carga real de cobalto en los catalizadores, se determinó mediante un espectrómetro Shimadzu equipado con un sistema de dispersión de energía modelo EDX-720.

2.2.4. Análisis a temperatura programada

Los análisis térmicos presentados en esta sección consisten en el grupo de técnicas que mide una propiedad del material y/o productos de reacción en función de la variación de la temperatura debidamente programada, de tal forma que las medidas son expresadas directa o indirectamente como función de la temperatura. Para cada tipo de análisis se debe, no solo seleccionar un rango de temperatura de análisis, sino también el gas en que se expone el material que, finalmente, permite la comprensión de las propiedades del sólido.

i. Análisis termogravimétrico

Se define como la técnica mediante la cual se determina la ganancia o pérdida de masa de un material en función del cambio de la temperatura. Este análisis puede ser isotérmico, cuasi-isotérmico, o dinámico. El primero consiste en el seguimiento de la masa con una temperatura constante; en el segundo se da el aumento de la temperatura mientras la masa se mantiene constante; y en el último, el calentamiento o enfriamiento del sistema se rige de principio a fin por una rampa de temperatura programada [16].

Particularmente, en el desarrollo de este trabajo de investigación, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA, de sus siglas en inglés, *Thermogravimetric Analysis*) dinámicos. Se requiere una correcta elección de los factores instrumentales para garantizar que se logre una adecuada interpretación de los resultados, acorde al fenómeno al que se desea hacer seguimiento, dado que pueden emplearse atmósferas inertes, oxidantes, reductoras, e incluso corrientes con reactivos.

Además de la elección del gas, se debe tener en cuenta la velocidad de calentamiento de la muestra, y finalmente, parámetros ligados al equipo, como lo son la geometría del horno y porta-muestras, sensibilidad del equipo y composición del porta-muestras. Y es así como, procesos de oxidación, reducción, descomposición, cambio de fase o deshidratación, entre otros, pueden estudiarse a través de esta técnica [17].

Además del seguimiento al cambio en la masa de la muestra, es posible realizar un análisis térmico diferencial sincronizado (SDTA, de sus siglas en inglés, *Synchronous Differential Thermal Analysis*), donde la temperatura de la muestra se monitorea respecto a la temperatura de un material de referencia durante el programa de calentamiento seleccionado. Se denomina SDTA dado que este análisis se realiza al mismo tiempo y sobre la misma muestra que el TGA.

Mediante esta técnica es posible determinar las transiciones de estado de agregación, reacciones químicas, adsorción/desorción de sustancias, cambios de fase cristalina, entre otros, los cuales al contrastarse con los cambios registrados por TGA brindan mayor información sobre los fenómenos fisicoquímicos que se pueden estar presentando en el análisis de un material [18]. Así, para el desarrollo de este trabajo, se empleó un equipo Mettler Toledo STAR 851. Se realizó el seguimiento de la deshidratación y descomposición de los materiales basados en óxido de magnesio (usados en la captura de CO₂), y para ello, entre 10-15 mg de material fueron dispuestos en una cápsula de porcelana dentro del horno del equipo, se empleó una atmósfera inerte, la cual se obtuvo mediante un flujo continuo de 40 mL/min de N₂. Los materiales se calentaron desde temperatura ambiente hasta los 600 °C a 10 °C/min.

ii. Desorción a temperatura programada de CO₂

La desorción a temperatura programada (TPD, de sus siglas en inglés, *Temperature Programmed Desorption*) con moléculas sonda permite estudiar diferentes tipos de sitios localizados en la superficie de los materiales. De manera general, esta técnica se ha usado principalmente en la determinación de la acidez o basicidad de los materiales.

Dependiendo de la naturaleza de la molécula sonda, se puede determinar la concentración y fortaleza de sitios ácidos o básicos de la muestra. Para la determinación de la acidez de un material, se pueden emplear moléculas sonda como el amoníaco o la piridina; mientras que para la basicidad, generalmente se emplea el CO₂ debido a su naturaleza ácida [19]. Particularmente, en este trabajo los materiales tanto basados en CeO₂ [20,21] como en MgO [22,23], presentan sitios básicos, los cuales estarían jugando un rol en los procesos estudiados en esta tesis (producción de H₂ y captura de CO₂). El CO₂ puede interactuar con ambos materiales formando carbonatos monodentados, bidentados o bicarbonatos, entre otras especies menos frecuentes, como se muestra en la Figura 2.3.

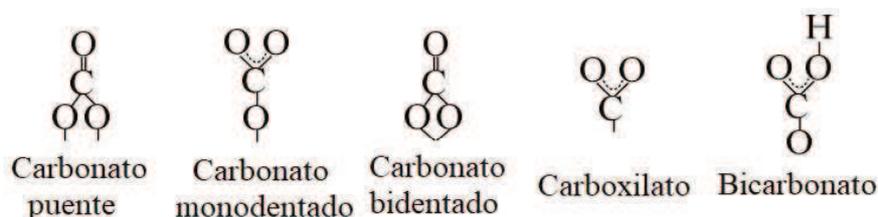


Figura 2.3. Diferentes especies formadas por la quimisorción de CO₂ sobre óxidos metálicos. Adaptado de Tumuluri et al [21].

Para desorber el CO₂, es necesaria cierta cantidad de energía, que dependerá de la fortaleza del sitio básico en donde se encuentre quimisorbida la molécula sonda. Por lo que, el material es sometido a un calentamiento con una rampa de temperatura que permite generar un perfil donde se determina la cantidad de CO₂ desorbido, respecto a la temperatura, mediante el seguimiento de la concentración de CO₂ en el efluente del sistema. De esta manera, no solo es posible cuantificar la basicidad total del material, sino también la distribución de la fortaleza de sitios básicos en la superficie de los sólidos dependiendo de la temperatura donde se presenta un pico asociado a la desorción del CO₂. Algo importante a resaltar es que, mediante esta técnica no es posible discriminar entre sitios básicos de Brønsted o de Lewis, dado que la desorción de las especies quimisorbidas se da en paralelo con el aumento en la temperatura [15,18].

Para este trabajo, la desorción a temperatura programada de CO₂ sobre óxidos metálicos se realizó empleando el sistema de reacción presentado en la Figura 2.4. Para las muestras basadas en CeO₂ se emplearon 200 mg de material y se usó un reactor de cuarzo de 1/2 in de diámetro. Por otra parte, las muestras basadas en MgO se usaron 75 mg de material, dispuesto en un reactor de 1/4 in. El protocolo establecido fue:

- **Pre-tratamiento:** El material se precalentó a 250 °C en flujo de N₂ por 30 min con una rampa de temperatura de 10 °C/min. Posteriormente, se enfrió hasta 50 °C.
- **Saturación:** Una vez alcanzados los 50 °C, se cambió el flujo a 40 mL/min de CO₂ puro, y se expuso el material durante 1 h en dicha atmósfera a temperatura constante.
- **Purga:** Una vez finalizada la etapa de saturación, se cambió el flujo a 60 mL/min de N₂ y se mantuvo el flujo durante 30 min a 50 °C.
- **Desorción:** Terminada la purga, el sistema se calentó hasta los 600 °C con una rampa de 10 °C/min, el efluente del reactor pasó a través de un metanador que contiene un catalizador de Ni, y opera a 400 °C en flujo de H₂, donde el CO₂ es convertido a metano. Finalmente, el efluente se analizó en un cromatógrafo de gases conectado en línea (Shimadzu GC-8A) con detector de ionización de llama (FID, de sus siglas en inglés, *Flame Ionized Detector*).

En el caso de las muestras basadas en CeO₂, no fue posible realizar una cuantificación de la basicidad, debido al límite de detección del cromatógrafo, por eso se determinó la basicidad relativa de las muestras CeSn(X%) respecto al CeO₂, a través de la relación del área bajo la curva de los perfiles de cada muestra. Por su parte, la basicidad de los materiales basados en MgO se calculó mediante la Ec. 2.8.

$$\text{Basicidad} \left(\frac{\text{mmol}_{\text{CO}_2}}{\text{g}} \right) = \frac{A_{\text{FID}} F}{m_{\text{muestra}}} \quad \text{Ec. 2.8}$$

Donde A_{FID} es el área bajo la curva de la señal FID, F el factor de calibración del equipo calculado con un estándar de $CaCO_3$, y $m_{muestra}$, la masa de la muestra analizada.

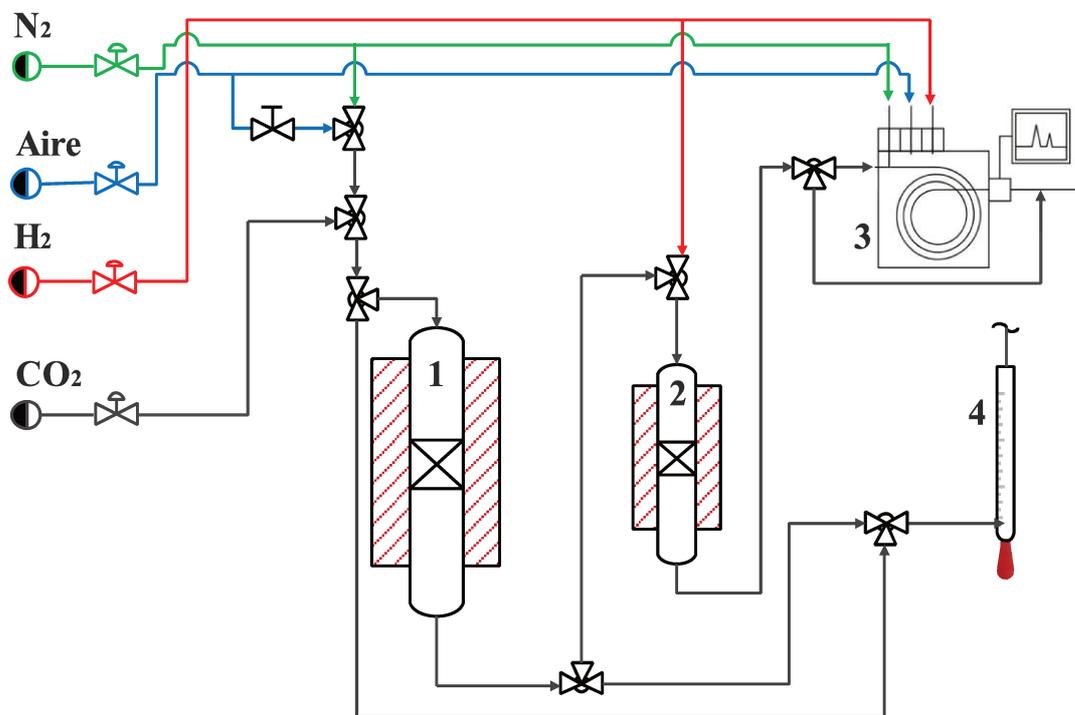


Figura 2.4. Esquema simplificado del equipo empleado para los diferentes análisis a temperatura programada. (1) Reactor de lecho fijo, (2) Metanador, (3) Cromatógrafo de gases y (4) Caudalímetro.

iii. Reducción a temperatura programada

Los óxidos metálicos, y en particular los óxidos de metales de transición pueden poseer más de un estado de oxidación estable, lo cual es importante a la hora de usarlos en diferentes reacciones químicas. Puesto que, según las especies que estén presentes y en las condiciones de operación del sistema donde se emplee el material, puede conllevar a un desempeño diferente. La capacidad de reducción o reducibilidad de las especies presentes en un material dependerá de la naturaleza tanto del óxido, como de la interacción que pueda tener con otras especies presentes ya sea como contaminantes o promotores de éste.

A mayor interacción entre la especie y el ambiente químico que la rodea, se requiere mayor energía para reducir dicha especie, y viceversa. Con esto en mente, la técnica de reducción a temperatura programada (TPR, de sus siglas en inglés, *Temperature Programmed Reduction*) permite comprender tanto la presencia de los posibles estados de oxidación de un material en un ambiente reductor a una temperatura específica, como la interacción que puede tener un metal con las especies a su alrededor dentro del sólido.

Para ello, la muestra se somete a calentamiento en presencia de un flujo de hidrógeno o monóxido de carbono diluido, con concentración conocida, en un gas inerte. El efluente del reactor es analizado mediante un sistema que hace seguimiento de la composición del flujo, es decir, la cantidad de hidrógeno o CO consumido, con lo que es posible cuantificar el grado de reducción de las especies en el material.

Para este trabajo, se utilizó un sistema similar al presentado en la Figura 2.4, con la diferencia en que éste estaba conectado a un espectrómetro de masas Balzer, para la detección del fragmento $m/z = 2$, el cual corresponde al hidrógeno usado como agente reductor. Para el análisis, 150 mg de muestra se dispusieron en un reactor de cuarzo, el material se pretrató a 200 °C en flujo de 60 mL/min de Ar por 30 min. Luego, se enfrió el sistema hasta 20 °C en el inerte, y finalmente, se realizó la reducción a temperatura programada en una corriente de 60 mL/min de 5% H₂ diluido en Ar, desde temperatura ambiente hasta 800 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min. Durante toda la etapa de reducción se registraron las señales de H₂ y H₂O ($m/z = 18$), y la temperatura en función del tiempo.

iv. Oxidación a temperatura programada

De manera análoga a la técnica de TPR, al utilizar un flujo de oxígeno diluido en inerte, en vez del flujo de hidrógeno, es posible realizar la oxidación a temperatura programada (TPO, de sus siglas en inglés, *Temperature Programmed Oxidation*) de diferentes depósitos carbonosos, los cuales se generan sobre los materiales en algunas reacciones químicas [18]. Los depósitos carbonosos, representan macromoléculas compuestas por átomos de carbono e hidrógeno, generalmente en relación H/C menor a uno, siendo éste uno de los principales causantes de la desactivación de catalizadores en diversas reacciones químicas que involucren hidrocarburos. Por lo tanto, mediante la exposición de un material en una atmósfera oxidante, es posible quemar el carbón produciendo CO₂ y agua, y dependiendo de la naturaleza del carbón, se requerirá una temperatura específica para su combustión [24].

Mediante la técnica de TPO se hace seguimiento de la combustión del carbón en una atmósfera oxidante respecto al aumento controlado de la temperatura, el efluente del proceso de oxidación es analizado en un equipo de detección que determina la cantidad de CO₂ producido en relación con la temperatura de análisis. Particularmente, en esta tesis, los análisis de TPO se emplearon para determinar la cantidad de carbón depositado sobre los catalizadores usados en la RDGA, usando el sistema de la Figura 2.4.

Para el análisis, se emplearon 5-10 mg de catalizador usado en reacción, la muestra se dispuso en un reactor de lecho fijo que consistía en un tubo de cuarzo de 1/4 in. El flujo usado durante toda la prueba fue de 60 mL/min de 10% O₂ en N₂. La muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta 650 °C a razón de 10 °C/min, temperatura a la cual se mantuvo el sistema por 15 min. Una vez alcanzados los 150 °C, el efluente del reactor (CO₂ diluido) pasa al metanador, y posteriormente, es analizado en un cromatógrafo de gases conectado en línea (Shimadzu GC-8A) acoplado con un detector de ionización de llama (FID, de sus siglas en inglés, Flame Ionized Detector).

2.2.5. Análisis con técnicas espectroscópicas

Las técnicas espectroscópicas son técnicas no destructivas, que brindan información sobre las especies presentes en un material, a través del análisis de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, ya sea que se presenten fenómenos de absorción o emisión. Se presentan a continuación las técnicas empleadas en esta tesis.

i. Espectroscopia Infrarroja

A través de esta técnica se estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja. Se sabe que la región del espectro electromagnético en la cual se encuentra el infrarrojo es de longitudes de onda de 10⁻⁴ a 10⁻⁶ m, que a su vez se divide en tres regiones: IR cercano (0,75 a 2,5 μm), IR medio (2,5 a 50 μm) e IR lejano (50 a 350 μm). Sin embargo, la región más utilizada es la de 2,5 a 15 μm. La energía de estas ondas electromagnéticas no es lo suficientemente grande como para generar transiciones electrónicas en los átomos, pero sí para generar cambios en los momentos vibracionales y rotacionales de las moléculas [25].

Por lo que, para que una molécula muestre absorción en el infrarrojo, es necesario que ésta posea un momento dipolar que se vea afectado durante la radiación. Moléculas homonucleares como N₂, H₂, etc., así como moléculas de momento dipolar neto igual a cero, no presentan ninguna banda en el rango de análisis del IR. Si la frecuencia de radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, se da lugar a la absorción de la energía; otra forma o posibilidad se da cuando la frecuencia coincide con la fluctuación del momento dipolar ocasionado por la rotación de la molécula en su centro de masa [26].

Cada frecuencia es particular a los modos vibracionales o rotacionales de un enlace o grupo funcional presente en el material, lo que permite discriminar las especies a través de la cantidad de energía absorbida y la frecuencia característica de dicha señal.

Para esta tesis, las pruebas de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se desarrollaron en un instrumento Shimadzu Prestige-21 equipado con un detector DTGS, los materiales se analizaron en el rango de 400-4000 cm^{-1} . Todas las muestras fueron diluidas en KBr y luego empastilladas previo al análisis. En esta misma unidad se realizaron los análisis de espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa *in situ* (DRIFTS, de sus siglas en inglés, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*), un módulo Pike DiffusIR, con ventanas de ZnSe de 32 x 3 mm, las muestras se depositaron en un crisol poroso de alúmina.

ii. Espectroscopia Raman

Si bien la espectroscopia Raman también estudia la interacción de la radiación de ondas electromagnéticas con la materia, el foco de esta técnica está radicado, no en la dispersión elástica de la energía absorbida, sino en la absorción inelástica. En la espectroscopia IR, la molécula se excita y alcanza estados o modos vibracionales más altos, y se relajan regresando al mismo nivel vibracional previo a la absorción de energía. Sin embargo, otro pequeño grupo de moléculas, en vez de regresar al mismo nivel vibracional, regresa a un nivel más elevado que el inicial (dispersión Stokes), o un nivel inferior (dispersión anti-Stokes) [16].

Este comportamiento implica que la onda emitida tiene una longitud diferente a la emitida por la fuente de radiación. Cuando la onda dispersada presenta la misma longitud que la onda emitida por la fuente, se denomina dispersión Rayleigh, mientras que cuando esta onda tiene una longitud diferente lleva el nombre de dispersión Stokes o anti-Stokes, si su longitud es menor o mayor, respectivamente.

Es por esta razón, que los espectros Raman no representan la intensidad de la señal respecto al número de onda, como ocurre en la espectroscopia IR, sino que se representan respecto a la diferencia entre los números de onda, entre la onda dispersada elásticamente (Rayleigh) y las ondas dispersadas inelásticamente (Raman), tomando por nombre desplazamiento Raman. Las señales obtenidas mediante espectroscopia Raman son más débiles que las señales obtenidas por IR; no obstante, permiten identificar ciertos enlaces y especies presentes en un material, que de lo contrario no son visibles mediante IR. Vibraciones tipo *stretching* de enlaces covalentes como C=C, S-S o C-S son intensos en Raman, mientras que los *stretching* de enlaces iónicos son más débiles [25]. Conviene resaltar también que, a diferencia del IR, mediante espectroscopia Raman se puede observar bandas asociadas a moléculas no polares.

Para esta tesis, las muestras se analizaron mediante un espectrómetro LabRam Horiba-Jobin-Yvon, acoplado con un microscopio confocal Olympus que tiene un lente objetivo de 100x para la recolección e iluminación simultánea. El sistema está equipado con un detector CCD enfriado a 203 K usando el efecto Peltier. Además del análisis de la determinación de las especies presentes en los materiales analizados, mediante esta técnica es posible realizar la estimación de las vacancias de oxígeno de las muestras basadas en CeO₂, para ello se empleó el modelo de correlación espacial, basado en las Ec. 2.9 hasta Ec. 2.11 [27–29].

$$\text{FWHM} = 5 + \frac{5,18}{d_g} \quad \text{Ec. 2.9}$$

$$L = \sqrt[3]{\left(\frac{\alpha}{2d_g}\right)^2 [(d_g - 2\alpha)^3 + 4d_g^2\alpha]} \quad \text{Ec. 2.10}$$

$$N = \frac{3}{4}\pi L^3 \quad \text{Ec. 2.11}$$

Donde FWHM (cm⁻¹) es el ancho de la altura media de la banda F_{2g} en el espectro Raman, d_g (nm) es el tamaño de grano, L (nm) es la correlación de longitud, y α es el radio de la unidad de CeO₂, el cual tomó un valor constante de 0,34 nm. Finalmente, N (cm⁻³) es la concentración de vacancias de oxígeno en el material.

iii. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X

Todas las técnicas mencionadas hasta el momento cuentan con la característica de que manifiestan o dan información sobre el volumen (o *bulk*) del sólido; sin embargo, la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, de sus siglas en inglés, *X-Ray Photoelectronic Spectroscopy*) permite comprender la composición elemental y las especies de cada elemento presentes en la superficie de un material [30]. Esta técnica espectroscópica consiste en la irradiación de un sólido *in vacuo* con rayos X monoenergéticos, que, mediante el efecto fotoeléctrico, causan la emisión de electrones de diferentes niveles energéticos de los átomos presentes en el material, los cuales son registrados por el detector.

Debido a la energía de las ondas electromagnéticas empleadas, y el camino libre medio de los electrones, la profundidad del análisis de los materiales es de máximo 10 nm respecto a la superficie del sólido. Los electrones emitidos poseen una energía cinética característica para cada elemento, y especie en que el elemento se encuentre presente en el material, como se muestra en la Ec. 2.12 [31].

$$\text{KE} = h\nu - \text{BE} - \phi_s \quad \text{Ec. 2.12}$$

Donde KE (eV) se refiere a la energía cinética del electrón emitido, $h\nu$ (eV) es la energía del fotón irradiado sobre el material, BE (eV) es la energía de enlace del orbital atómico del cual se originó el electrón, y ϕ_s es la función trabajo que depende del equipo empleado para la prueba. De tal forma que, el espectro obtenido consiste en cantidad de electrones emitidos (CPS, de sus siglas en inglés, *Counts Per Second*) y la energía cinética (KE) o de enlace (BE) correspondiente. A través de la intensidad de las señales, y teniendo en cuenta que son únicas para cada especie química, se puede realizar la cuantificación de las especies presentes en el material, para ello se emplea la relación de intensidades de los picos asociados a cada especie en el espectro.

Para este trabajo, las medidas de XPS se realizaron en un sistema Multitécnicas SPECS. Los soportes basados en CeSn(X%) no tuvieron ningún pre-tratamiento previo a la medida en XPS. Por su parte, los catalizadores 15Co/CeSn(X%) fueron reducidos previo al análisis en flujo de H₂ a 400 °C por 2 h, una vez ingresados a la cámara del XPS se calentaron a 350°C en 5%H₂ diluido en Ar por 10 min. Todas las regiones del espectro fueron calibradas respecto a la energía de enlace del C 1s (284,6 eV). Las regiones del espectro analizadas fueron Ce 3d, Sn 3d, Co 2p, O 1s y C 1s.

2.2.6. Microscopía electrónica

En el campo del desarrollo de materiales, y en especial cuando se trata de materiales catalíticos y adsorbentes, el conocer tanto la morfología como la estructura de las partículas, permite comprender en parte el desempeño de los materiales en las diversas aplicaciones, así como las propiedades de éstos. La microscopía óptica posee limitaciones en cuanto al alcance de su resolución cercano a los 200 nm, dado que es la longitud de onda de la luz visible (400-760 nm). Por su parte, al emplear un haz de electrones, acelerado en campos de energía de 20 a 1500 kV, permite alcanzar resoluciones de hasta 0,16 Å, lo que permite analizar los materiales en escala micro y nanométrica [32].

i. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la microscopía electrónica de barrido (SEM, de sus siglas en inglés, *Scanning Electronic Microscopy*), cuando el haz de electrones colisiona con una muestra, se generan colisiones elásticas e inelásticas, los electrones retrodispersados (o *backscattered*), son captados por un detector que se encuentra sobre la muestra, con lo que, al barrer el material con el haz de electrones, se genera una imagen.

Dependiendo de las condiciones en que se opere el equipo, se puede tener un gran campo de análisis, con el cual es posible determinar la morfología superficial de las partículas que conforman el material [33]. Para esta tesis, se utilizó un módulo de SEM JEOL JSM-35C operado a 20 kV equipado con un detector de electrones retrodispersados. Las muestras analizadas fueron previamente cubiertas con oro, dado que se trataba de materiales aislantes.

ii. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mientras que el SEM genera la imagen haciendo un barrido con el haz y detectando los electrones retrodispersados, en el TEM la imagen se forma a partir de los electrones que se transmiten a través del material, por lo que los detectores de este equipo se encuentran alrededor y debajo de la muestra. De tal forma que, es posible analizar la estructura interna del material, y obtener una vista en 2D de las características físicas y morfológicas de las partículas que componen la muestra analizada.

El TEM utiliza un haz de electrones altamente energético lo que conduce a fenómenos de difracción de los electrones sobre materiales que presenten alguna fase cristalina, entonces, en el modo TEM de alta resolución (HR-TEM), es posible observar los planos cristalográficos expuestos en un material [34]. Por consiguiente, a través del patrón de difracción y la distancia interplanar generados mediante el análisis por TEM, es posible determinar las fases cristalinas de las especies presentes en el material. Para esta tesis, se empleó un microscopio TEM JEM-2100 plus. Los catalizadores fueron previamente reducidos a 400 °C por 2 h en flujo de hidrógeno puro. Luego, se dispersaron en agua desionizada mediante el uso de un baño con ultrasonido. Para el análisis, una gota de la muestra suspendida en agua se depositó sobre una grilla de cobre cubierta con una membrana de carbón.

2.3. Pruebas de actividad catalítica

2.3.1. Sistema de reacción

Para las pruebas de actividad catalítica en la reacción de desplazamiento del gas de agua, se empleó el sistema de reacción representado de manera simplificada en la Figura 2.5, donde se usó argón (5,0), CO (40 %v/v diluido en Ar) e hidrógeno (5,0) para las pruebas. Se empleó un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo, donde el catalizador se soportó sobre lana de cuarzo en el interior de éste.

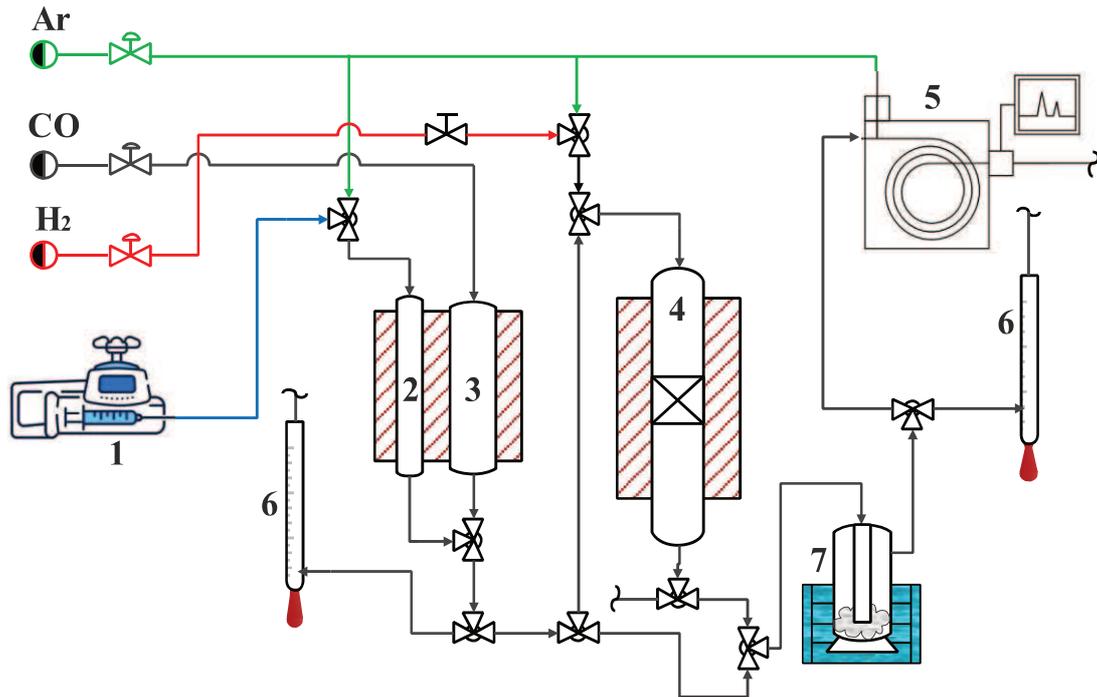


Figura 2.5. Esquema simplificado del sistema de reacción empleado para la reacción de desplazamiento del gas de agua. (1) Bomba de inyección, (2) Evaporador, (3) Trampa de carbonilos, (4) Reactor de lecho fijo, (5) Cromatógrafo de gases, (6) Caudalímetros y (7) Condensador.

El agua se incorporó al sistema mediante una bomba de inyección, pasando a través de un evaporador a 300 °C. Posteriormente se mezcló con el flujo de 40% de CO diluido en Ar, el cual pasó previamente por una trampa de carbonilos a 300 °C. Una vez mezclados los flujos de agua y CO diluido, el flujo resultante ingresa al reactor. La relación molar de H₂O/CO se mantuvo constante en todos los casos en un valor de 3. Previo a su ingreso al cromatógrafo la mezcla de alimentación (CO-H₂O-Ar) o la salida del reactor, pasan por un condensador refrigerado con hielo, con el fin de separar los gases de la fase líquida (H₂O).

Los reactivos y productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases en línea (Shimadzu GC-9A) equipado con un detector de conductividad térmica (TCD, de sus siglas en inglés, *Thermal Conductivity Detector*). El equipo cuenta con una columna cromatográfica Hayezep D (Diámetro = 3,18 cm, longitud = 10 m), para lograr una separación completa de la mezcla de gases. Mediante el uso de este equipo es posible separar y cuantificar H₂, CO, CH₄ y CO₂, compuestos involucrados en el proceso de producción de hidrógeno a través de la RDGA, y sus reacciones secundarias. Los parámetros del cromatógrafo fueron: Temperatura de columna = 50 °C, temperatura del puerto de inyección = 100 °C, temperatura del TCD = 150 °C, corriente del detector = 50 mA, y se empleó Ar como *carrier*, finalmente, el tiempo total de cada análisis fue de 20 min.

2.3.2. Evaluación de catalizadores en la RDGA

Previo a las pruebas, se verificó la carga de cobalto mediante análisis XRF de las muestras 15Co/CeO₂ y 15Co/CeSn(5%), obteniendo 14,6% y 13,1% de carga de Co para las muestras, respectivamente, corroborando que los valores son cercanos a la carga teórica.

El catalizador se pretrató mediante un calentamiento hasta 400 °C, en un flujo de 60 mL/min de Ar, con una rampa de temperatura de 10 °C/min. Una vez alcanzada dicha temperatura, se cambió a un flujo de 60 mL/min de hidrógeno, con el fin de realizar la reducción del material, manteniendo el reactor 400 °C por 2 h. Posteriormente, en las pruebas de actividad catalítica, se estudió el efecto de dos parámetros sobre el desempeño de los catalizadores en reacción. Primero, se estudió la **temperatura** de reacción, ésta se varió entre 350 °C y 400 °C. Para el caso de la menor temperatura de reacción, el sistema se enfrió desde la temperatura de reducción hasta 350 C a 5 grados /min en flujo de Ar. Una vez que la temperatura se estabilizó, se dio paso al flujo de reactivos. Por otra parte, si la reacción se llevó a cabo a 400°C, se realizó el cambio del flujo de hidrógeno a Ar, 10 min después se ingresó el flujo de reactivos.

El otro parámetro modificado fue la **velocidad espacial** (GHSV, de sus siglas en inglés, *Gas Hourly Space Velocity*), la cual se calcula mediante la Ec. 2.13.

$$\text{GHSV (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Flujo total (mL h}^{-1}\text{)}}{\text{Volumen del lecho (mL)}} \quad \text{Ec. 2.13}$$

En este caso, el flujo de reactivos se varió entre 60-120 mL/min, y la masa de catalizador entre 50-200 mg (malla 100/120). El catalizador se diluyó en cuarzo molido (malla 40/70) en relación másica 1:2. Para las pruebas con 50 mg de material se empleó un reactor de 1/4 in, mientras que para las pruebas con una cantidad de catalizador entre 100-200 mg se empleó un reactor de 1/2 in, con el fin de mantener aproximadamente constante la altura del lecho catalítico. En la Tabla 2.1 se resumen las condiciones de operación empleadas durante las pruebas de actividad catalítica.

Tabla 2.1. Condiciones de operación empleadas en las pruebas de actividad catalítica.

Temperatura (°C)	Masa de catalizador (mg)	Flujo de reactivos (mL/min)	GSHV (h ⁻¹)	Diámetro externo del reactor (in)
350	200	60	28000	½
	100	60	56000	½
	50	60	112000	¼
	50	120	224000	¼
400	100	120	112000	½
	50	120	224000	½

La actividad catalítica de los materiales se determinó mediante la conversión de monóxido de carbono (X_{CO}), selectividad hacia hidrógeno (S_{H_2}) y selectividad hacia metano (S_{CH_4}). El cálculo de la conversión de CO se presenta en la Ec. 2.14, mientras que el cálculo de la selectividad de los productos se presenta en la Ec. 2.15.

$$X_{CO} = \frac{\text{Flujo}_{CO,entra} - \text{Flujo}_{CO,sale}}{\text{Flujo}_{CO,entra}} \times 100 \quad \text{Ec. 2.14}$$

$$S_i = \frac{\text{Flujo}_{i,sale}}{\text{Flujo}_{H_2,sale} + \text{Flujo}_{CO_2,sale}} \quad \text{Ec. 2.15}$$

Los flujos volumétricos de reactivos y productos se obtuvieron mediante el cálculo de la concentración de cada gas en el efluente del proceso, mediante cromatografía de gases a partir de las respectivas curvas de calibración. Se determinó el balance de carbono para todas las pruebas catalíticas, obteniendo un valor de 98% para las pruebas sin formación de carbono y metano, y al 96% para las pruebas con subproductos, lo que sugiere una determinación precisa de reactivos y productos.

Finalmente, se empleó el criterio de Weisz-Prater para verificar las limitaciones de transferencia de masa interna, donde los resultados sugieren que no existen limitaciones de transferencia de masa interna en las condiciones empleadas para las pruebas catalíticas.

2.4. Pruebas de captura de dióxido de carbono

2.4.1. Captura y desorción de CO₂ a temperatura programada

El sistema que se empleó para las pruebas de captura a temperatura programada se presenta en la Figura 2.4. Para cada prueba se usaron 20 mg de muestra, dispuesta en un reactor de tubular de 1/4 in de lecho fijo. Cada prueba se divide en tres etapas (Figura 2.6): Etapa de pre-tratamiento, etapa de captura, y etapa de desorción.

En la etapa de pre-tratamiento el sorbente se calentó en el reactor en flujo de de N₂ (60 mL/min) hasta la temperatura de desorción establecida para cada prueba (400-450 °C), la rampa de calentamiento fue de 10°C/min. El sistema se mantuvo por 30 min a esa temperatura, y posteriormente se enfrió hasta la temperatura de captura establecida para la prueba (300-350 °C) manteniendo el flujo del inerte. En la etapa de captura, además de la temperatura, se varió el tiempo de la etapa entre 1-2 h. El flujo de inerte se cambió por un flujo de 40 mL/min de CO₂ puro (100%v/v) o diluido en N₂ (25-50%v/v), y una vez completado el tiempo de captura se cambió de nuevo el flujo a 60 mL/min de N₂.

Antes de iniciar la etapa de desorción se realizó una purga por 3 min a la temperatura de captura. Posteriormente, se realizó el calentamiento del sistema hasta la temperatura de desorción a razón de 10 °C/min, y se mantuvo por el tiempo necesario para que el total de la etapa fueran 15 min. Durante toda la etapa de desorción el efluente del reactor fue analizado mediante cromatografía gaseosa.

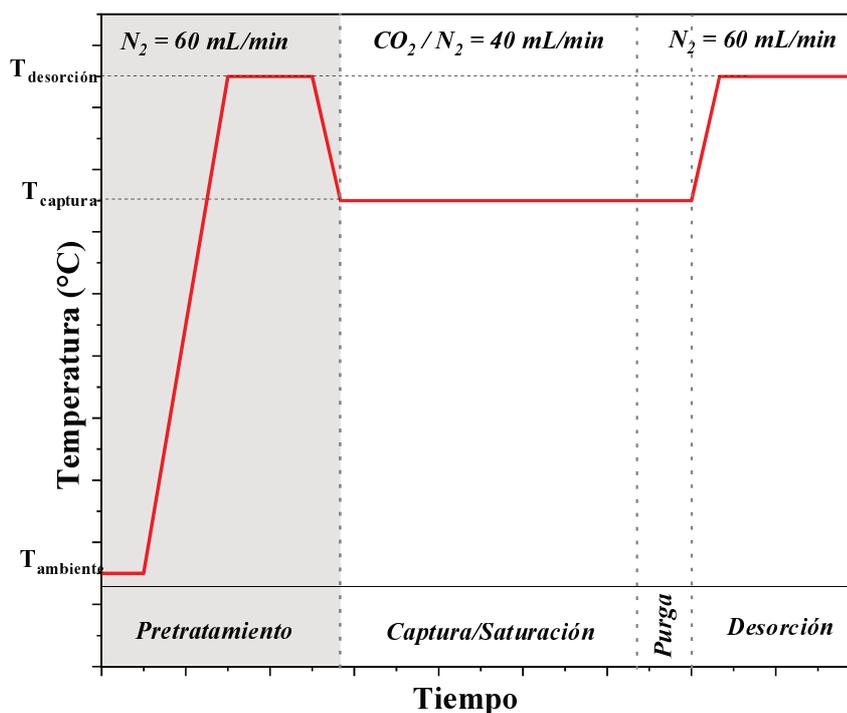


Figura 2.6. Etapas del proceso de captura de CO₂.

Una vez terminada la etapa de desorción, el sistema se enfrió en inerte hasta alcanzar la temperatura ambiente. Para las pruebas donde se realizan varios ciclos de captura-desorción, el sistema solo se enfría hasta la temperatura de captura y se inicia desde esa etapa el nuevo ciclo de análisis. La capacidad de captura de los sorbentes se calculó mediante la Ec. 2.16.

$$\text{Capacidad de captura} \left(\frac{\text{mmol}_{\text{CO}_2}}{\text{g}} \right) = \frac{A \times F_{\text{cal}} \times PM_{\text{CO}_2}}{m_{\text{sorbente}}} \quad \text{Ec. 2.16}$$

Donde A es el área de la señal del FID, F_{cal} es el factor de calibración del equipo, PM_{CO₂} es el peso molecular del CO₂, y m_{sorbente} es la masa del sorbente.

Se realizaron pruebas de captura en presencia de hidrógeno y CO, para las cuales se realizó una mezcla de los gases en las líneas mediante una T. Para el caso de la incorporación de vapor de agua en el proceso, ésta se llevó a cabo con un saturador el cual operó a 45 °C para flujos con 10% de vapor de agua, y 70 °C, para flujos donde se requirió 30% de vapor de agua.

2.4.2. Análisis termogravimétrico

Para analizar la velocidad de captura de CO₂ en los diferentes sorbentes sintetizados, se realizaron pruebas en el analizador termogravimétrico cuyas especificaciones se presentaron en la sección 2.2.4(i). En este caso se emplearon entre 10-15 mg de sorbente para cada experimento, usando el mismo protocolo presentado para los análisis de captura mediante temperatura programada, mencionados previamente.

El seguimiento del cambio de masa se realizó durante la etapa de captura, y no de desorción, a través de la ganancia de masa del sorbente durante la prueba. Particularmente, para todos los análisis bajo esta técnica se realizó el pre-tratamiento a 425°C por 30 min, después el sistema se enfrió hasta 325°C, temperatura a la cual se realizó la captura de CO₂. La masa ganada por el material en la etapa de captura está asociada directamente con la cantidad de CO₂ capturado por el sorbente, debido a que la captura de CO₂ en los sorbentes basados en MgO, corresponde a una reacción de carbonatación del óxido de magnesio.

2.5. Referencias

- [1] A. Putnis, *An Introduction to Mineral Sciences*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139170383>.
- [2] R.A. Dunlap, *Novel Microstructures for Solids*, Morgan & Claypool Publishers, 2018. <https://doi.org/10.1088/2053-2571/aae653>.
- [3] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*, Wiley, New York, 1996.
- [4] R.J. Farrauto, M.C. Hobson, *Catalyst Characterization*, in: *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Elsevier, 2003: pp. 501–526. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00087-9>.
- [5] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of industrial catalytic processes*, 2nd ed, Wiley, Hoboken, N.J, 2006.
- [6] K. Sing, The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187–188 (2001) 3–9. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00612-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00612-4).
- [7] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [8] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- [9] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P.L. Llewellyn, G. Maurin, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, Second edition, Elsevier/AP, Amsterdam, 2014.
- [10] J.H. De Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. Van Den Heuvel, Th.J. Osinga, *Thet-curve of multimolecular N₂-adsorption*, *Journal of Colloid and Interface Science* 21 (1966) 405–414. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0095-8522(66)90006-7).
- [11] J. Deboer, *Studies on pore systems in catalysts VI. The universal t curve*, *Journal of Catalysis* 4 (1965) 643–648. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90263-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90263-0).
- [12] J. Villarroel-Rocha, D. Barrera, A.A.G. Blanco, Ma.E.R. Jalil, K. Sapag, *Importance of the α_s -plot Method in the Characterization of Nanoporous Materials*, *Adsorption Science & Technology* 31 (2013) 165–183. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.31.2-3.165>.
- [13] J. Jagiello, C. Ania, J.B. Parra, C. Cook, *Dual gas analysis of microporous carbons using 2D-NLDFT heterogeneous surface model and combined adsorption data of N₂ and CO₂*, *Carbon* 91 (2015) 330–337. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.004>.
- [14] C.R. Brundle, C.A. Evans, S. Wilson, eds., *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*, Butterworth-Heinemann ; Manning, Boston : Greenwich, CT, 1992.
- [15] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, eds., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 1st ed., Wiley, 2008. <https://doi.org/10.1002/9783527610044>.
- [16] M. (Ed) Faraldos, C. (Ed) Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales* (2a. ed.), (n.d.).
- [17] M.E. Brown, ed., *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*, 2. ed, Kluwer Academic Publ, Dordrecht Boston, 2001.
- [18] A. Auroux, ed., *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-11954-5>.

- [19] H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, H. Kita, Characterization of Basic Sites on Fine Particles of Alkali and Alkaline Earth Metal Oxides in Zeolites, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1993: pp. 1171–1183. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64442-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64442-0).
- [20] K. Kanahara, Y. Matsushima, Adsorption and Desorption Properties of CO₂ on CeO₂ Nanoparticles Prepared via Different Synthetic Routes, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) B978–B982. <https://doi.org/10.1149/2.0691912jes>.
- [21] U. Tumuluri, G. Rother, Z. Wu, Fundamental Understanding of the Interaction of Acid Gases with CeO₂: From Surface Science to Practical Catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 3909–3919. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b05014>.
- [22] V.K. Díez, C.A. Ferretti, P.A. Torresi, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, Effect of MgO activation conditions on its catalytic properties for base-catalyzed reactions, *Catalysis Today* 173 (2011) 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.060>.
- [23] Y. Yanagisawa, K. Takaoka, S. Yamabe, T. Ito, Interaction of CO₂ with Magnesium Oxide Surfaces: a TPD, FTIR, and Cluster-Model Calculation Study, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3704–3710. <https://doi.org/10.1021/j100011a043>.
- [24] C.H. Bartholomew, Mechanism of catalyst deactivation., *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 17–60. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7).
- [25] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*, 6th ed, Thomson Brooks/Cole, Belmont, CA, 2007.
- [26] B. Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, J. Wiley, Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ, 2004.
- [27] P. Trogadas, J. Parrondo, V. Ramani, CeO₂ Surface Oxygen Vacancy Concentration Governs in Situ Free Radical Scavenging Efficacy in Polymer Electrolytes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 5098–5102. <https://doi.org/10.1021/am3016069>.
- [28] I. Kosacki, T. Suzuki, H.U. Anderson, P. Colomban, Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO₂ thin films, *Solid State Ionics* 149 (2002) 99–105. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00104-2).
- [29] C.-H. Jeong, K.-W. Jeon, H.-J. Byeon, T.-Y. Choi, H.-M. Kim, D.-W. Jeong, Effects of niobium addition on active metal and support in Co–CeO₂ catalyst for the high temperature water gas shift reaction, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 100 (2021) 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.05.027>.
- [30] E. Paparazzo, XPS analysis of oxides, *Surf. Interface Anal.* 12 (1988) 115–118. <https://doi.org/10.1002/sia.740120210>.
- [31] J.F. Moulder, J. Chastain, eds., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Update, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minn, 1992.
- [32] R.F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer, New York, NY, 2005.
- [33] J. Goldstein, ed., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*, 2nd ed, Plenum Press, New York, 1992.
- [34] D. Wang, Characterisation of Catalysts by Transmission Electron Microscopy, *Electron Crystallography* 211 (2006) 473–487. https://doi.org/10.1007/1-4020-3920-4_30.

Capítulo 3 - Síntesis y caracterización de los materiales Co-Ce-Sn

Introducción

En este capítulo se presenta la caracterización de los materiales empleados en la reacción de desplazamiento del gas de agua. Primero, se caracterizaron los soportes basados en óxidos mixtos de Ce y Sn, para comprender el efecto del Sn en las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados. Luego, se impregnaron los soportes con Co, el cual cumple el rol de fase activa en la reacción de desplazamiento del gas de agua, estos materiales también fueron caracterizados mediante diferentes técnicas, buscando determinar las especies de Co y la interacción de éstas con los diferentes soportes, así mismo entender el rol que juegan en la reacción en estudio.

3.1. Análisis de las propiedades fisicoquímicas de los soportes

3.1.1. Cristalinidad

Una vez sintetizados los soportes, se realizó un análisis por difracción de rayos X (DRX) como se muestra en la Figura 3.1. El difractograma de la muestra CeO₂ presenta los picos representativos de la fase fluorita del óxido de cerio (COD ID: 1562989), de la misma manera, las muestras con estaño presentan la misma fase cristalina, con la particularidad de que a medida que se da un aumento en la cantidad de estaño, los picos se hacen más anchos y menos intensos. De la misma forma, con cargas superiores al 20% de estaño se hace evidente el desplazamiento de los picos hacia mayores ángulos; sin embargo, no se observan picos asociados al Sn, SnO o SnO₂ en ninguna muestra.

El desplazamiento de los picos hacia ángulos más altos puede estar ligado a la incorporación del estaño en la red cristalina del CeO₂, debido a que la solubilidad molar del Sn en el CeO₂ es del 22 %mol, aproximadamente [1], y que el radio iónico del Sn es menor al del Ce, lo que genera una contracción del tamaño de la celda unitaria del CeO₂. Por lo tanto, las muestras CeSn(X%) con X entre 2,5 y 20% pueden tratarse de soluciones sólidas de óxidos de Ce y Sn [2,3]. Por otro lado, la muestra CeSn(30%) tampoco presenta picos asociados al SnO o SnO₂, no se descarta que en este caso haya una segregación de óxidos de Sn bien dispersos en el volumen del sólido, lo que hace que no pueda ser detectado por DRX.

Algunos autores [4–6] han reportado la síntesis de óxidos mixtos de Ce-Sn, concluyendo que, dependiendo del método de síntesis, así como de las condiciones del proceso, el Sn puede segregarse incluso con concentraciones del 20%mol, contrario a lo observado con los materiales estudiados en este trabajo de tesis.

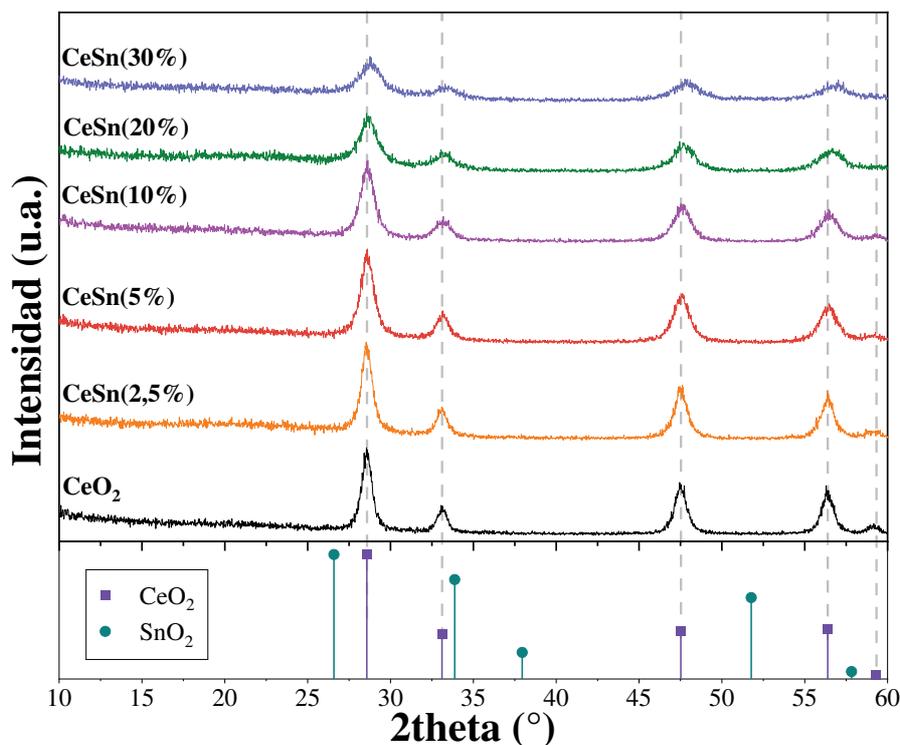


Figura 3.1. Difractogramas de rayos X de la muestra CeO₂ y los soportes CeSn(X%).

Por su parte, el ensanchamiento de los picos está relacionado con una disminución del tamaño de la cristalita, como se observa en la Tabla 3.1, la muestra CeO₂ tiene un tamaño de cristalita de 10,4 nm, determinado con el plano (111) del difractograma, mientras que las muestras CeSn(X%) tienen tamaños menores acorde se aumenta el contenido de estaño en el material, alcanzando un tamaño de cristalita de hasta 3,5 nm, para una concentración de Sn del 30% molar, aproximadamente. Trabajos como el presentado por Ayastuy et al [1] sugieren que el estaño posee un efecto inhibitorio en el crecimiento de cristales durante la etapa de síntesis, lo cual coincide con lo evidenciado en las muestras CeSn(X%).

3.1.2. Análisis por espectroscopia Raman

De manera complementaria a la técnica de difracción de rayos X, mediante espectroscopia Raman se observan vibraciones asociadas a diferentes especies presentes en los soportes, como se muestra en la Figura 3.2. Los soportes analizados presentan una banda alrededor de 454 cm⁻¹, el cual coincide con el modo vibracional F_{2g} del óxido de cerio [7].

Mientras que en el caso de los materiales $\text{CeSn}(X\%)$ se observa una disminución en la intensidad de dicha banda, así como un ensanchamiento de la misma, además, no se observan bandas asociadas al óxido de estaño, teniendo en cuenta que el SnO_2 presenta bandas alrededor de 470 cm^{-1} , 630 cm^{-1} , and 760 cm^{-1} , asociadas a los modos vibracionales E_g , A_{1g} , and B_{2g} , respectivamente [8]. A través de este análisis, y en concordancia con lo observado mediante DRX, se puede concluir que en el caso de la muestra $\text{CeSn}(5\%)$ el Sn forma una solución sólida con el CeO_2 . Mientras que, en caso de la muestra con mayor porcentaje de Sn, si bien existe la formación de una solución sólida, parte del Sn estaría segregado en el CeO_2 . Lo anterior también se evidencia en el desplazamiento hacia la izquierda de las bandas en el espectro Raman en las muestras que contienen Sn, por la contracción de la celda unitaria, debido a la incorporación del metal en la red del CeO_2 .

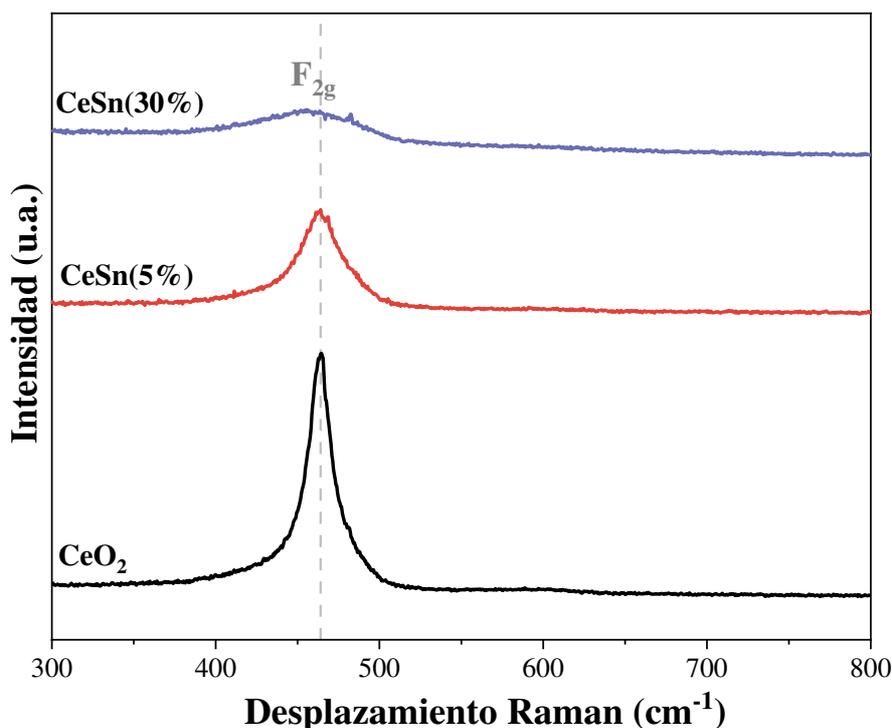


Figura 3.2. Espectros Raman de los soportes.

Mediante la banda F_{2g} se realizó el cálculo estimado de la concentración de vacancias de oxígeno en estos materiales (Ec. 2.9 a 2.11, en la sección 2.2.5 del Capítulo 2) cuyo resultado se presenta en la Tabla 3.1, donde se puede observar que a medida que se aumenta el contenido de estaño en el soporte, hay un aumento de la concentración de vacancias. La aparición de nuevas vacancias en los soportes $\text{CeSn}(X\%)$ se explica en la distorsión de la red del CeO_2 por la incorporación de los iones de Sn, el cual, como se mencionó previamente, posee un radio iónico menor al del CeO_2 [9].

Tabla 3.1. Concentración de vacancias de oxígeno y propiedades texturales de las muestras.

Muestra	^a d _{Sch} (nm)	^b [O _{vac}] (cm ⁻³) x 10 ²¹	S _{BET} (m ² /g)	^c V _{micro} (cm ³ /g)	^d V _{total} (cm ³ /g)
CeO ₂	10,4	2,2	94	0,00	0.16
CeSn(5%)	8,1	4,2	108	0,00	0.23
CeSn(30%)	3,5	6,1	102	0,00	0.17

^aDiámetro de cristalita, determinado mediante la ecuación de Scherrer.

^bConcentración de vacancias de oxígeno determinada mediante las ecuaciones presentadas en la referencia [10].

^cDeterminado mediante el método *t*-plot

^dDeterminado con el volumen total adsorbido de N₂ a P/P₀ = 0,98

3.1.3. Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los materiales se determinaron mediante el estudio de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, como se presentan en la Figura 3.3a. Las muestras presentan isotermas tipo IV(a) con un ciclo de histéresis tipo H2(b), en el caso de las muestras CeO₂ y CeSn(30%), y tipo H1 para la muestra CeSn(5%) las cuales están asociadas a materiales con porosidad en el orden de los mesoporos, es decir, poros de diámetro entre 2-50 nm, a su vez, el tipo de histéresis indica que los poros presentan forma de cuello de botella, y cilíndricos, respectivamente [11].

Debido a que no se empleó ningún agente director de poros o plantillas, se sugiere que los materiales no poseen una porosidad intrapartícula, sino interpartícula, dado que la mayor cantidad de nitrógeno fue adsorbido después de presiones relativas superiores a 0,6. El volumen adsorbido total de los materiales aumentó con el contenido de estaño, lo que sugiere que hay una mayor área superficial específica expuesta en el material CeSn(5%), seguido del material CeSn(30%), siendo la más baja la de la muestra CeO₂.

En la Tabla 3.1 se reportaron los resultados de la cuantificación del área superficial obtenida por el método BET, donde se observa que, como se mencionó previamente, el área superficial específica de los materiales con estaño es ligeramente superior a la de la muestra CeO₂. De la misma manera, los materiales con estaño tienen un mayor volumen total de poros, siendo el más alto el obtenido para el material CeSn(5%).

Cabe resaltar que el volumen de los microporos para los tres materiales es despreciable, lo que implica que ningún material posee microporos, sino que el área expuesta por los mismos es debida a poros de diámetros superiores a los 2 nm. Al realizar la distribución de tamaño de poros de los soportes (Figura 3.3b), se observa que las muestras CeO₂ y CeSn(30%) poseen un pico alrededor de 8 nm y 6 nm, respectivamente, mientras que la muestra CeSn(5%) posee una distribución bimodal con picos alrededor de 8 nm y 40 nm.

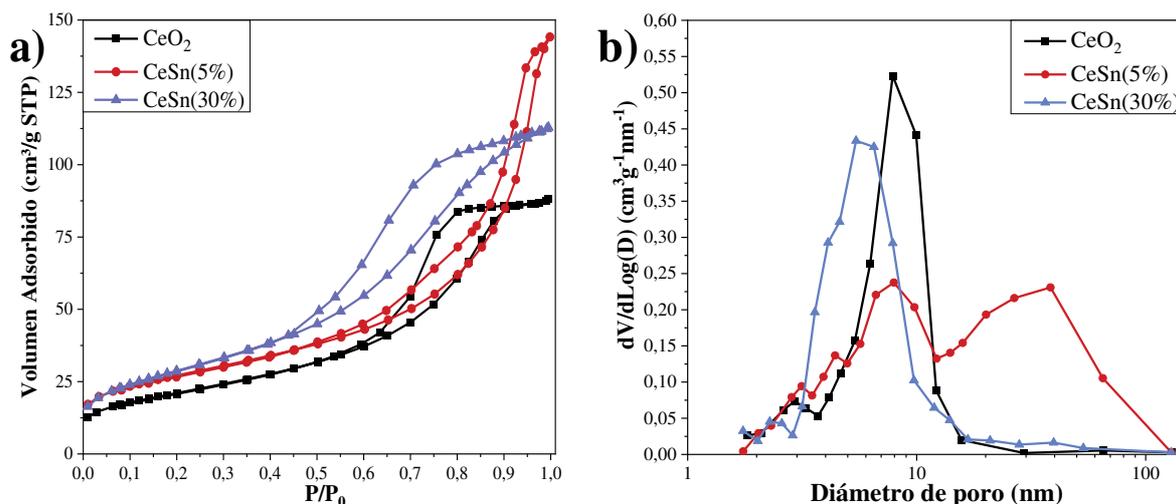


Figura 3.3. a) Isothermas de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poros de los soportes.

El aumento del área superficial y el volumen de poros de los materiales de Ce-Sn puede estar ligada a la formación de partículas de óxidos más pequeñas, en este sentido algunos autores reportaron que el estaño no solo estaría inhibiendo el crecimiento de cristales, como se observó por DRX, sino también que las partículas de los óxidos mixtos y/o soluciones sólidas formadas por el CeO₂-SnO₂ son más pequeñas en general que las del CeO₂ puro. Partículas más pequeñas conducen a la formación de una mayor cantidad de poros interpartícula, y de menor tamaño que en partículas grandes [12]. Ahora, la muestra con 5% de estaño presentó el mayor aumento del área superficial específica y de volumen de poros, en el caso de la muestra con 30% este aumento fue menor, y puede estar ligado a la segregación del Sn en el sólido, el cual puede bloquear poros y modificar la superficie del material, lo que deriva en una isoterma similar a la del CeO₂.

3.1.4. Basicidad

La basicidad de los soportes seleccionados se estudió a través de la desorción a temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂), cuyos perfiles se presentan en la Figura 3.4. La temperatura a la que aparecen los picos en el termograma está asociada a la fuerza de los sitios básicos, de tal forma que se establecen rangos de temperatura los cuales se corresponden con la desorción del CO₂ de sitios básicos débiles, medios y fuertes.

De acuerdo a lo reportado por Qin et al [13], los sitios básicos débiles aparecen en el rango de temperatura ambiente hasta 200 °C, los de fuerza media entre 200 y 500 °C, y finalmente los de mayor fuerza básica por encima de 500 °C. Por lo tanto, en este trabajo se considera este rango de temperatura para asignar la naturaleza de los sitios en los materiales.

De esta manera, de acuerdo a los resultados de la experiencias de TPD (Figura 3.4), los tres soportes analizados poseen principalmente sitios básicos débiles debido a la presencia de dos picos a 85 °C y 140 °C, que en las muestras CeSn(5%) y CeSn(30%) son menos intensos respecto al CeO₂. Por su parte, en la región de 200 a 500 °C, el CeO₂ tiene dos picos anchos y de baja intensidad a 340 y 460 °C, aproximadamente, mientras que los materiales con Sn conservan ambos picos; sin embargo, el primer pico se desplazó a 320 °C en la muestra con 5% de estaño, y hasta 300 °C en la muestra con 30% de estaño, lo que implica una reducción de la fuerza de los sitios básicos de esos materiales. Finalmente, en la muestra CeSn(30%) aparecen dos picos parcialmente solapados en la región de basicidad fuerte a 584 °C y 612 °C, posiblemente asociados a sitios básicos del SnO₂ segregado en el sólido [14], el cual corresponde a un 50% de la basicidad total de la muestra, aproximadamente.

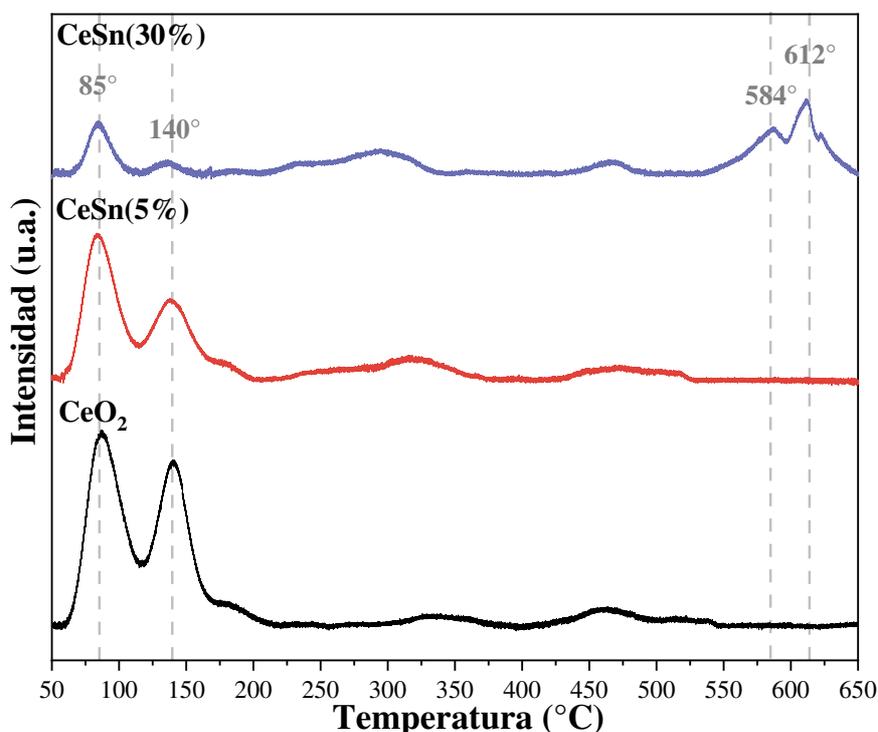


Figura 3.4. CO₂-TPD de los soportes.

Para determinar la concentración de sitios básicos relativa de las muestras con diferentes porcentajes de Sn, se calculó el cociente entre el área bajo la curva de los picos en los termogramas, para cada material respecto al CeO₂. Así, se determinó que las muestras CeSn(5%) y CeSn(30%) poseen una concentración de sitios relativa de 77% y 66%, respectivamente. De los resultados de DRX y espectroscopia Raman, se concluye que el Sn se incorporó en la red del CeO₂. De tal forma que se puede sugerir que la concentración de sitios del material disminuye por la presencia del Sn, el cual posee una naturaleza ácida [15].

No obstante, como se observa en el TPD de la muestra CeSn(30%), el material posee un porcentaje de sitios básicos fuertes que no están presentes en los otros dos soportes, el cual se corresponde con el perfil de TPD-CO₂ del SnO₂ puro, debido a la segregación del SnO₂ en la muestra [14].

3.1.5. Composición elemental

Mediante fluorescencia de rayos X (XRF) se determinó la composición elemental en el volumen del sólido (*bulk*), y mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se determinó la composición superficial de los soportes, los resultados en ambos casos se presentan resumidos en la Tabla 3.2. De modo que, se confirma que mediante la síntesis realizada, fue posible alcanzar la carga nominal propuesta para la muestra CeSn(5%), mientras que para la muestra CeSn(30%) el contenido de Sn obtenido es ligeramente inferior al nominal. Por su parte, mediante XPS se observa que los soportes presentan mayoritariamente Ce en la superficie, y un bajo porcentaje del Sn se expone en la superficie del material. Ahora, mediante XPS no solo se determinó el contenido superficial elemental en los soportes, sino que también se realizó un análisis de las diferentes especies presentes para cada elemento.

Así, en la Figura 3.5 se muestran los espectros de la región Ce 3d de los soportes seleccionados. En todos los materiales se observan los picos a 882,0 eV, 888,4 eV, 897,8 eV, 900,5 eV, 907,0 eV, y 916,2 eV, nombrados como v , v'' , v''' , u , u'' y u''' , respectivamente, los cuales corresponden al Ce⁴⁺, no se observaron picos asociados al Ce³⁺ en ninguno de los materiales [16].

Por otro lado, para las muestras CeSn(X%), se estudió la región Sn 3d, presentada en la Figura 3.6, donde se observan los picos en 486,1 y 494,5 eV, asociados al Sn⁴⁺ [17]. Con estos resultados se puede deducir que los soportes sintetizados poseen a nivel superficial redes Ce⁴⁺-O-Sn⁴⁺, lo cual tiene sentido, teniendo en cuenta que no se esperan especies reducidas de Ce o Sn mediante una síntesis por co-precipitación, la cual se llevó a cabo en condiciones ambientales, y oxidantes, durante la etapa de secado y calcinación de las muestras.

Tabla 3.2. Composición química obtenida por XRF y XPS.

Muestra	%Sn ^a	%Ce ^b	%O ^b	%Sn ^b
CeO ₂	n.a.	15	85	n.a.
CeSn(5%)	5	16	83	1
CeSn(30%)	28	12	81	7

^aObtenido por XRF; ^bObtenido por XPS; n.a.: No aplica

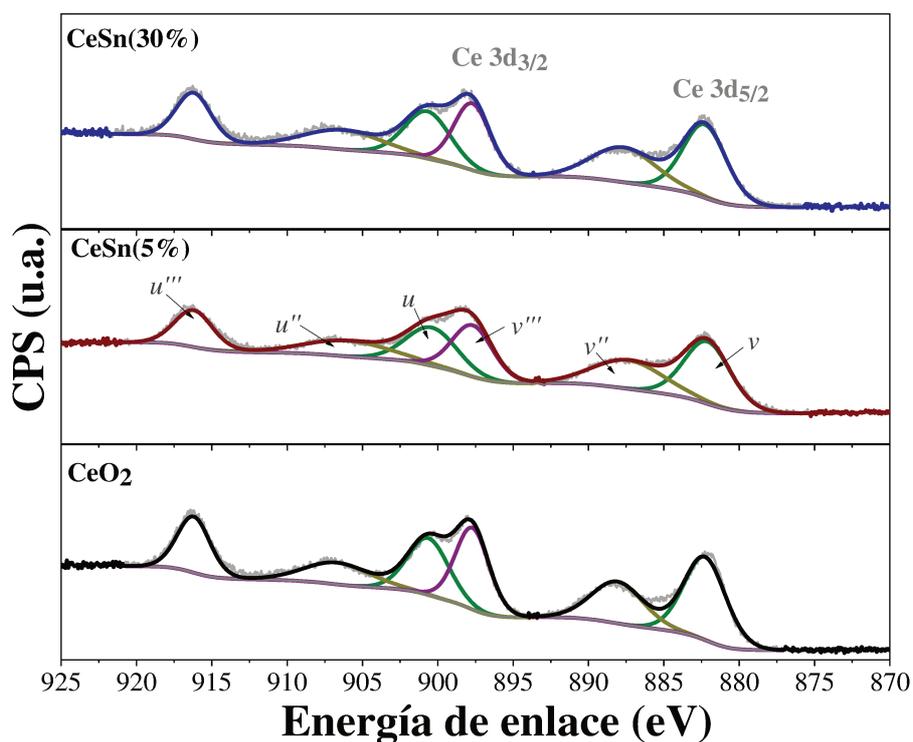


Figura 3.5. Espectro XPS de los soportes en la región Ce 3d.

Los espectros en la región O 1s se exhiben en la Figura 3.7, donde se puede observar que en los tres materiales aparecen dos picos ubicados en 528,8 y 530,9 eV para la muestra CeO₂, los cuales se desplazan a mayores energías de enlace con el aumento en la carga de Sn en el soporte, alcanzando posiciones de 529,2 y 531,5 eV para el CeSn(30%).

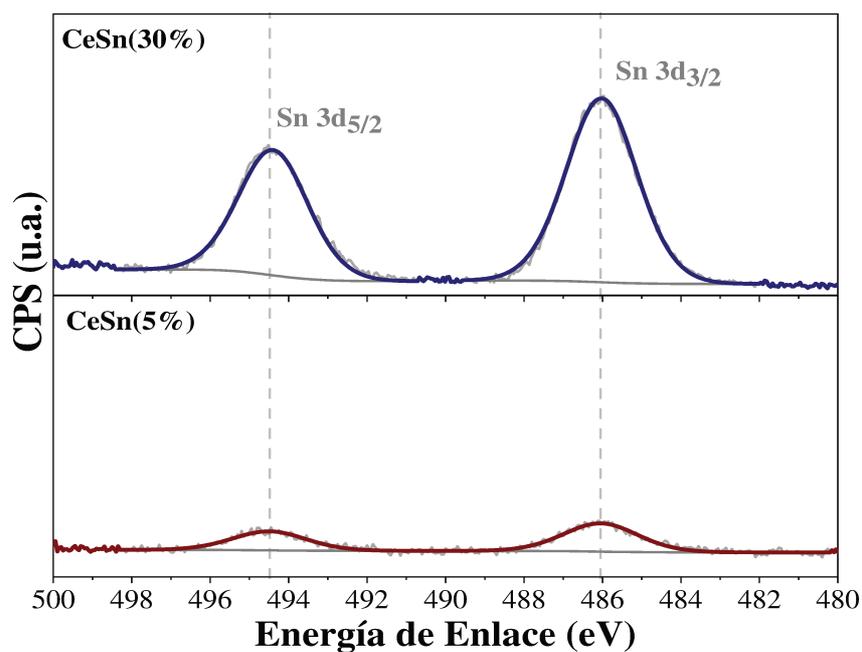


Figura 3.6. Espectro XPS de los soportes en la región Sn 3d.

El desplazamiento de los picos del oxígeno podría deberse a que el Sn posee una mayor electronegatividad que el Ce, lo que genera una mayor atracción de los electrones hacia él, disminuyendo la densidad electrónica alrededor de los átomos de oxígeno, y con ello el aumento en la energía de los enlaces [18]. Ahora, el primer pico de los espectros se asocia con oxígeno de red, mientras que el segundo es la contribución del oxígeno cercano a defectos de red, y oxígeno presente en especies adsorbidas sobre la superficie, como hidróxidos y carbonatos [19].

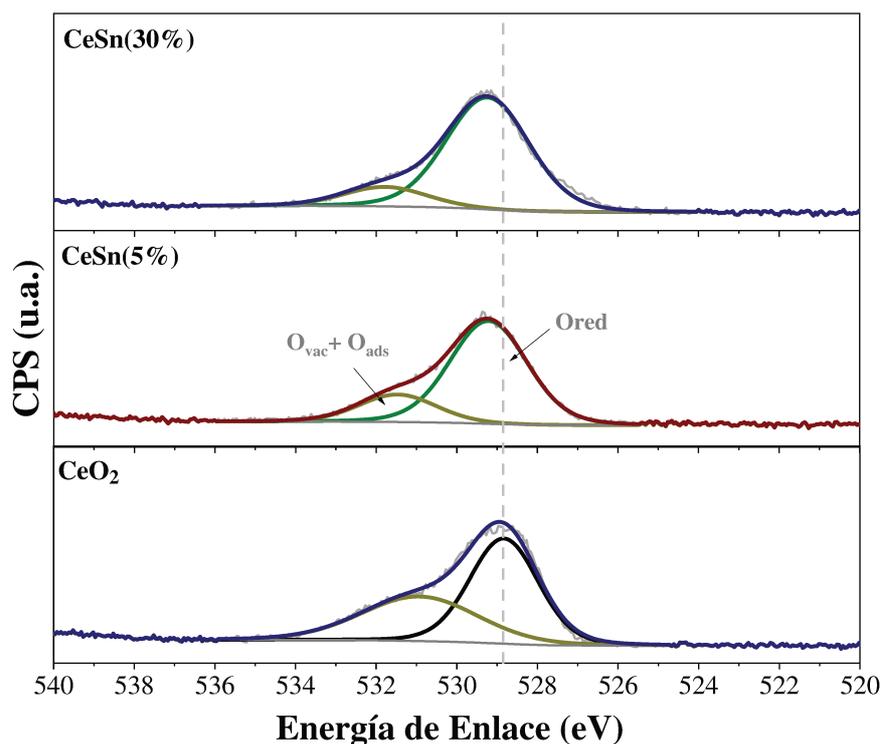


Figura 3.7. Espectro XPS de los soportes en la región O 1s.

En general, con base en las diferentes técnicas de caracterización fisicoquímicas empleadas se puede observar que la incorporación del estaño en el CeO₂ incluso en cargas del 5% es suficiente para modificar las propiedades del CeO₂. La inclusión del Sn en la red del óxido de cerio reduce el tamaño de la cristalita y posiblemente de las partículas, así mismo, se logró un aumento en el área superficial de los materiales y una reducción de la basicidad de los soportes por la naturaleza ácida del Sn.

Finalmente, una de las propiedades más importantes para la aplicación de estos materiales como soportes en la reacción de desplazamiento del gas de agua, como lo es la concentración de vacancias de oxígeno, se ve influenciada por la carga de estaño, donde, a mayor carga de estaño, se obtiene mayor cantidad de vacancias, probablemente por la distorsión de la red, y los menores tamaños cristalita de los soportes CeSn(X%).

3.2. Análisis de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores

3.2.1. Cristalinidad

Si bien se determinó que la fase cristalina de los soportes tipo $\text{CeSn}(X\%)$ es la fase fluorita del CeO_2 , es importante analizar si ésta se ve modificada por la impregnación de cobalto, o, por el contrario, qué fases de este último se forman sobre la superficie de los materiales tipo $15\text{Co}/\text{CeSn}(X\%)$ calcinados. En la Figura 3.8 se presentan los DRX de las muestras Co-Ce-Sn, las muestras se analizaron posterior a su calcinación, y se puede observar cómo en los tres casos, los materiales conservaron los picos asociados a la fase cristalina del CeO_2 , además de las señales a 31° , 37° , 45° , y 65° , que corresponden a la fase cristalina de la espinela Co_3O_4 (COD ID: 1526734).

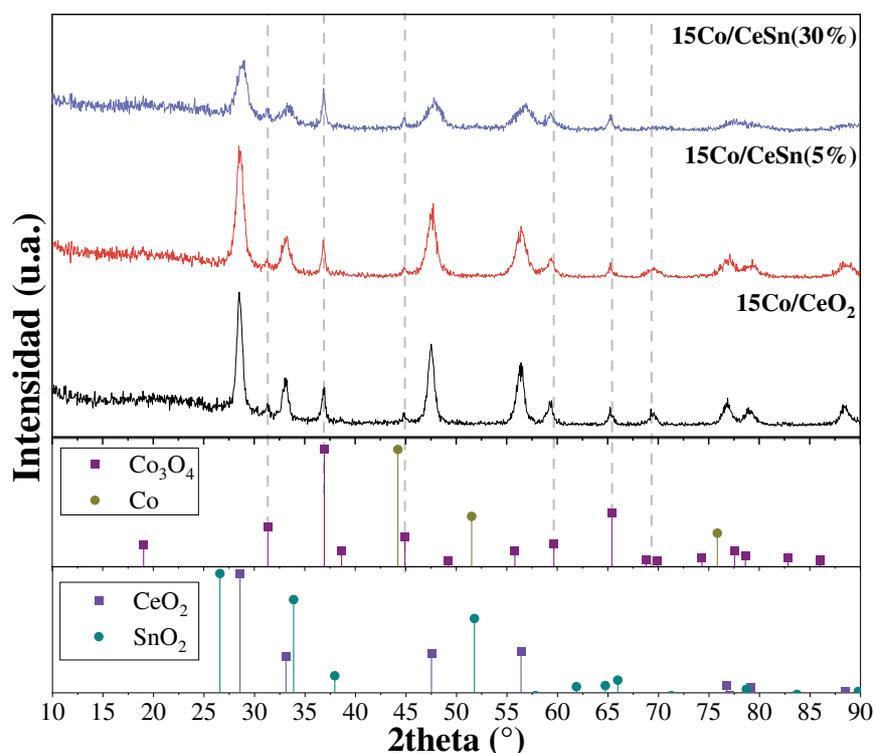


Figura 3.8. Difractogramas de rayos X de las muestras Co-Ce-Sn.

El tamaño de cristalita del CeO_2 y Co_3O_4 de los materiales, se presenta en la Tabla 3.3, donde se evidencia que el aumento en el contenido de estaño genera un aumento en el tamaño de cristalita de la espinela Co_3O_4 , determinado con el plano (311) del difractograma. A su vez, se observa que el tamaño de cristalita del CeO_2 en todos los materiales aumenta ligeramente respecto al tamaño reportado en la Tabla 3.1 para los soportes, lo cual se puede explicar por una posible agregación y/o sinterización de los cristales durante el proceso de secado y calcinación, posteriores a la incorporación del Co.

Tabla 3.3. Tamaño de cristalita en las muestras 15Co/CeO₂ y 15Co/CeSn(X%).

Muestra	d_{Sch} CeO ₂ (nm)	d_{Sch} Co ₃ O ₄ (nm)
15Co/CeO ₂	12,7	17,5
15Co/CeSn(5%)	9,1	21,3
15Co/CeSn(30%)	6,2	22,6

3.2.2. Análisis por espectroscopia Raman

De manera complementaria al DRX se realizó el análisis por espectroscopia Raman de las muestras calcinadas, Figura 3.9. Para los tres materiales se observaron las bandas alrededor de 487 cm⁻¹, 528 cm⁻¹, 624 cm⁻¹ y 695 cm⁻¹, las cuales corresponden a los modos vibracionales E_g, F_{1g} y A_{1g} de la espinela Co₃O₄ [20,21]. Con el aumento de la carga de Sn se observa un ligero desplazamiento de los picos hacia menores números de onda, lo cual se observó también sobre los espectros Raman de los soportes de la Figura 3.2, por lo que este desplazamiento puede estar ligado a la contracción de la red del soporte CeSn(X%). No se observaron bandas asociadas a la fase del CeO₂, posiblemente por la alta intensidad de la banda A_{1g} en los espectros.

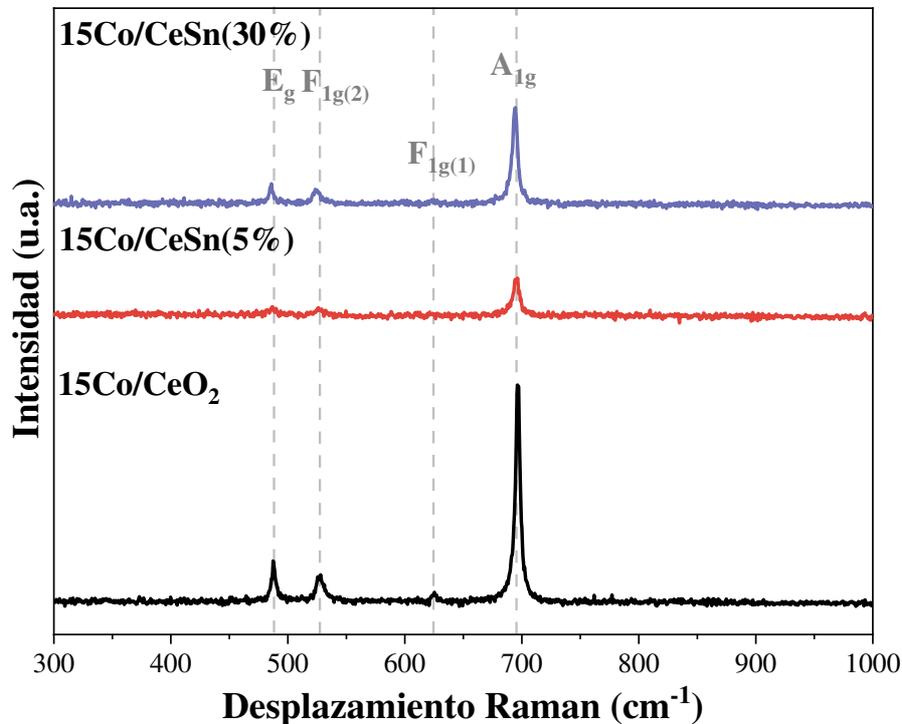


Figura 3.9. Espectros Raman de las muestras Co-Ce-Sn.

3.2.3. Análisis TEM

Previo al análisis por TEM (Figura 3.10.), los catalizadores se redujeron a 400 °C por 2 h en flujo de H₂. La muestra 15Co/CeO₂ se muestra en la Figura 3.10a y Figura 3.10b, donde se observan, los planos cristalográficos con distancias interplanares que se corresponden con los planos (111) del CeO₂, (100) y (002) del Ce₂O₃ y (111) del Co metálico.

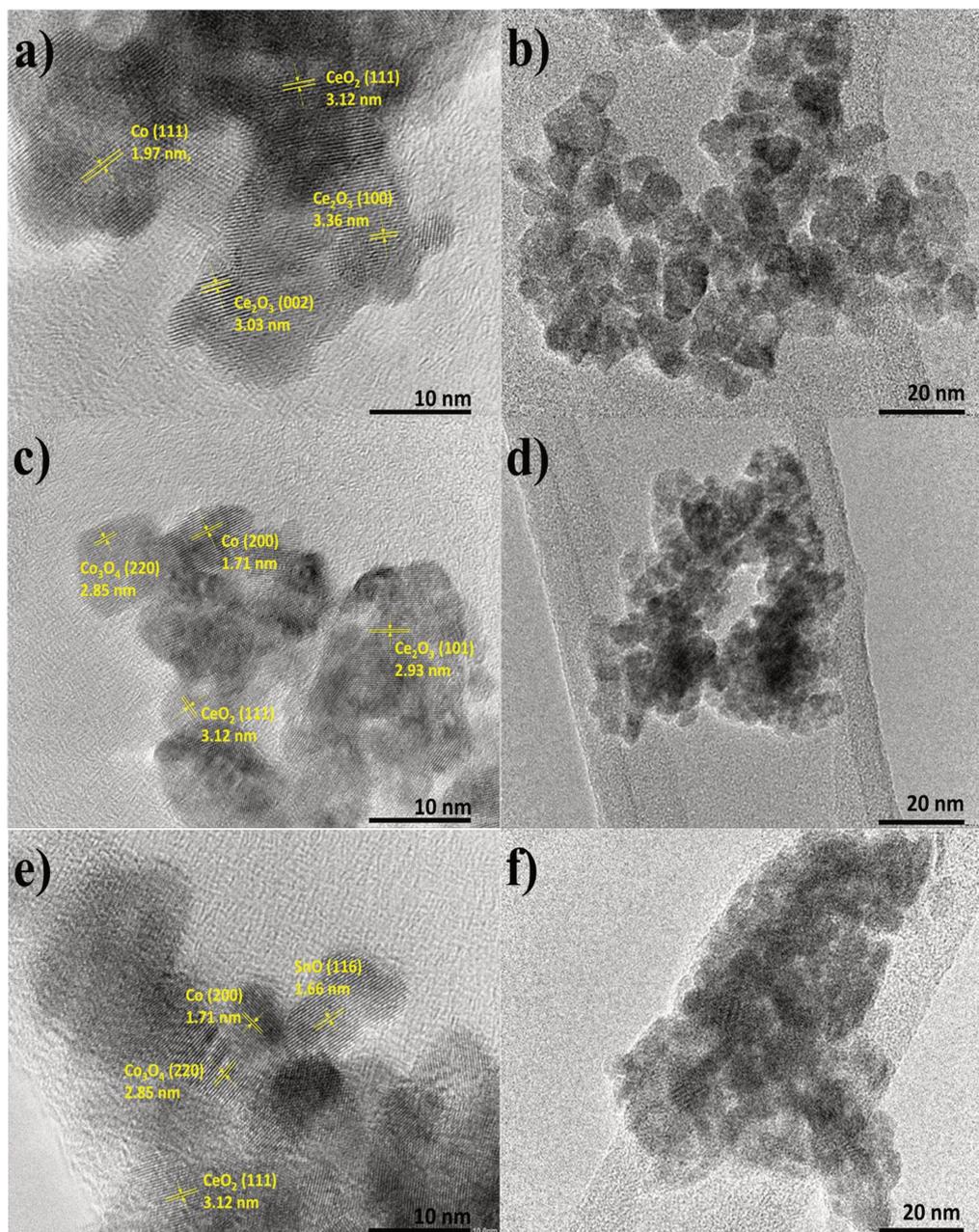


Figura 3.10. Imágenes TEM de los catalizadores reducidos.

Las imágenes de la muestra 15Co/CeSn(5%) se presentan en la Figura 3.10c y Figura 3.10d, la cual presenta los mismos planos cristalográficos expuestos por la muestra 15Co/CeO₂. No obstante, también se observó en este material los planos espaciados con distancias alrededor de 2,85 nm los cuales son característicos del plano (220) del Co₃O₄.

Finalmente, las imágenes de la Figura 3.10e y Figura 3.10f exhiben las partículas de la muestra 15Co/CeSn(30%), las cuales, no solo presentan los planos cristalográficos asociados a las fases cristalinas del CeO₂, Co₃O₄ y Co⁰, sino que también aparecen los planos asociados al SnO y SnO₂.

En general, la presencia de diferentes planos de cada fase cristalina sugiere que bajo la síntesis empleada se obtuvo un material policristalino sin una orientación preferencial de los planos. Así mismo, los materiales presentan una morfología pseudo-esférica que forman agregados hasta alcanzar tamaños superiores a 200 nm. No es posible realizar una distinción entre las partículas de Co y del soporte mediante un análisis cualitativo (por contraste), sino que es necesario recurrir al análisis de los planos cristalográficos para tal fin. No obstante, de manera general se observa a través de las micrografías que en promedio hay una disminución del tamaño promedio de las partículas de las muestras con el aumento en la carga de estaño, de tal forma que para la muestra 15Co/CeO₂, las partículas se encuentran en un rango entre 4 y 28 nm, mientras que en las muestras 15Co/CeSn(5%) y 15Co/CeSn(30%) el valor se encuentra entre 2 y 24 nm y 4 y 18 nm, respectivamente.

Diferentes autores han sintetizado soportes mixtos de Ce-Sn, y han encontrado por TEM resultados similares en cuanto a la presencia de planos cristalográficos únicamente asociados al Ce cuando se forman soluciones sólidas de Ce-Sn, así como la reducción del tamaño de partícula por la presencia del Sn. Un menor tamaño de partícula estaría relacionado con el incremento en el área superficial de los materiales CeSn(X%) respecto al CeO₂ [3,9,12]. También es importante resaltar que, pese a mostrar solo algunas imágenes para cada material, se realizó el mismo análisis sobre otras regiones de cada muestra, y se observaron planos cristalográficos correspondientes a las mismas fases.

3.2.4. Basicidad

La basicidad de las muestras de Co-Ce-Sn se analizó mediante CO₂-TPD y se presenta en la Figura 3.11, donde el perfil obtenido para los materiales es similar al perfil del CeO₂ puro. Sin embargo, la concentración relativa de sitios básicos en las muestras es de aproximadamente 74%, 71% y 42% para las muestras 15Co/CeO₂, 15Co/CeSn(5%) y 15Co/CeSn(30%) en comparación con el CeO₂, respectivamente. En este caso, la disminución en la concentración de sitios básicos en las muestras está asociada con la incorporación de cobalto, que se deposita en la superficie de los soportes, bloqueando los sitios básicos expuestos en los materiales.

En el caso de la muestra con 30% de estaño, se observó la mayor disminución en la concentración de sitios básicos, lo cual está en concordancia con la pérdida de los sitios básicos más fuertes presentes en el soporte CeSn(30%) (Figura 3.4), que está relacionada con el estaño segregado en la superficie del material.

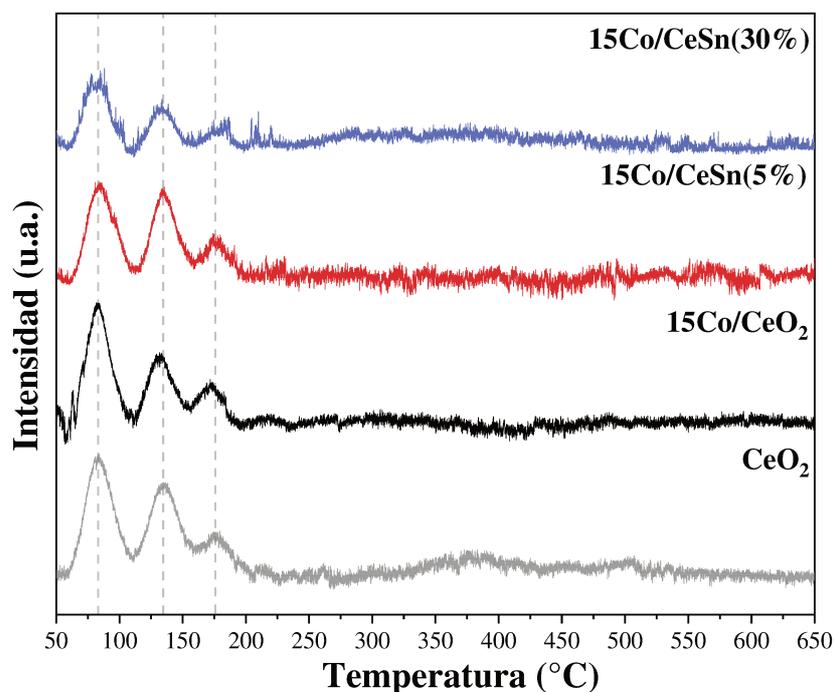


Figura 3.11. CO₂-TPD de las muestras Co-Ce-Sn.

3.2.5. Reducibilidad de las especies

Las muestras Co-Ce-Sn calcinadas se analizaron mediante H₂-TPR para determinar la reducibilidad de las especies de Co, Ce y Sn presentes en los mismos, los resultados se muestran en la Figura 3.12. Los materiales tienen en común tres picos denominados α , β y γ . Para la muestra 15Co/CeO₂ estos picos aparecen alrededor de 303 °C, 368 °C y 500 °C, los dos primeros corresponden con la reducción del Co₃O₄ a CoO, luego del CoO a Co⁰, el pico γ , que luce como un hombro del pico β , está asociado a la reducción del Ce⁴⁺ superficial a Ce³⁺ [22,23]. Cabe resaltar que la reducción de los metales no ocurre en serie, sino que en general son procesos en paralelo, donde predomina la reducción de una especie sobre otra dependiendo de la temperatura del proceso.

Ahora, en el caso de los materiales soportados en CeSn(X%), los tres picos sufren un desplazamiento a mayores temperaturas. En la muestra 15Co/CeSn(5%), el primer pico se desplaza hasta 316 °C, mientras que el segundo llega a 384 °C, lo que sugiere una disminución de la reducibilidad de las especies de Co, el tercer pico es más pronunciado que en el catalizador sin estaño, y aparece a 523 °C, y se debe a la co-reducción del Sn⁴⁺ a Sn²⁺, y Ce⁴⁺ a Ce³⁺ [24,25].

Finalmente, en el material 15Co/CeSn(30%) los tres picos aparecen alrededor de 354 °C, 414 °C y 546 °C, temperaturas casi 100 °C superiores a las del material 15Co/CeO₂. El pico γ más que un desplazamiento, podría presentar un aumento en su intensidad, y por ende la posición del pico, lo cual puede deberse a la reducción del mayor contenido de Sn en el material.

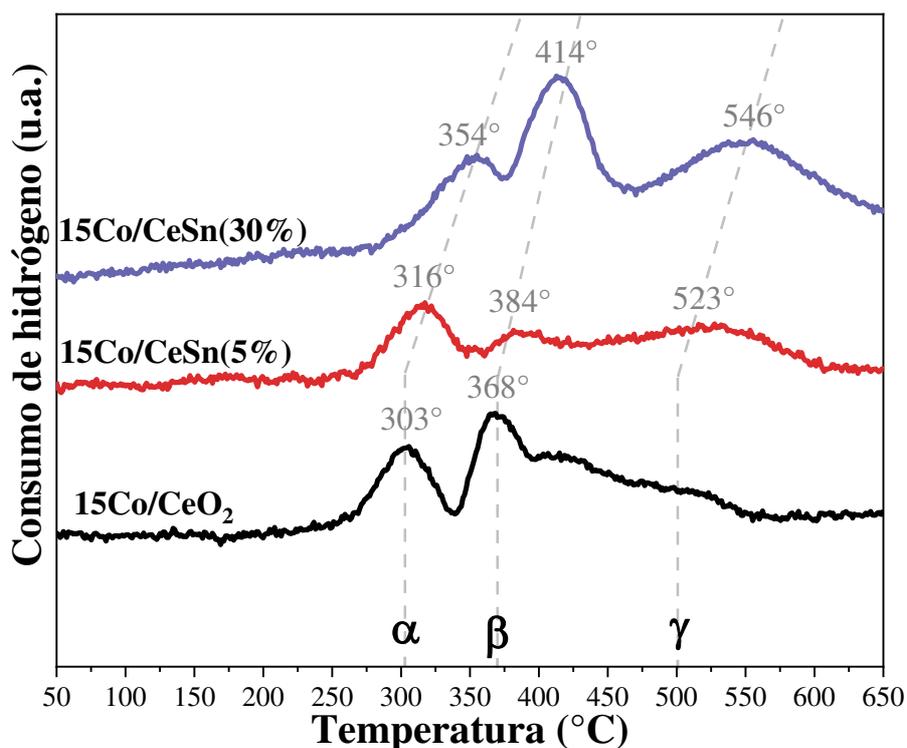


Figura 3.12. H₂-TPR de las muestras Co-Ce-Sn.

Por TEM se observó que las partículas de los materiales Co-Ce-Sn presentan un tamaño menor al de la muestra Co-Ce, en general partículas más pequeñas conducen a una mayor reducibilidad de las especies soportadas, pero en este caso se observó lo contrario, los catalizadores de 15Co/CeSn(X%) presentan tamaños menores a los del 15Co/CeO₂, sin embargo, la temperatura de reducción de las especies de Co fue superior, lo que sugiere que dicho cambio puede estar influenciado por un aumento en la interacción metal-soporte de los materiales soportados en CeSn(X%).

3.2.6. Composición elemental superficial

Mediante XPS se realizó el análisis de las especies presentes en la superficie de los catalizadores reducidos. En la Figura 3.13 se muestran los espectros en la región Ce 3d de los materiales, donde se observa, en todos los casos, los picos a 882,0 eV, 888,4 eV, 897,8 eV, 900,5 eV, 907,0 eV y 916,2 eV asociados al Ce⁴⁺, y evidenciados también en los soportes calcinados discutidos en la sección 3.1.5.

Además, en este caso aparecen los picos en energías de enlace de 880,2 eV, 884,8 eV, 899,0 eV y 903,0 eV denominados como v_0 , v' , u_0 y u' , respectivamente, los cuales se asocian al Ce^{3+} [16,26]. En la Tabla 3.4 se presenta la relación Ce^{3+}/Ce^{4+} , donde se observa que dicha relación aumenta en los materiales soportados en $CeSn(X\%)$, lo cual coincide con lo evidenciado por H_2 -TPR, donde hay un aumento en la intensidad del pico asociado con la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} .

El aumento en la reducibilidad del Ce en presencia del Sn está ligado al ciclo redox que tiene el Sn $Sn^{4+} \leftrightarrow Sn^{2+}$, los cuales, en conjunto con el ciclo redox del Ce dan paso al ciclo $Ce^{4+} + Sn^{2+} \leftrightarrow Ce^{3+} + Sn^{4+}$, la cual permite una mayor movilidad del oxígeno y de los electrones, y con ello, la capacidad de migrar entre las diferentes especies oxidadas del Ce y Sn [27]. No obstante, la diferencia en la relación Ce^{3+}/Ce^{4+} es casi constante pese al aumento en la carga de estaño del 5% al 30%, lo que implica que no todo el estaño presente favorece este fenómeno.

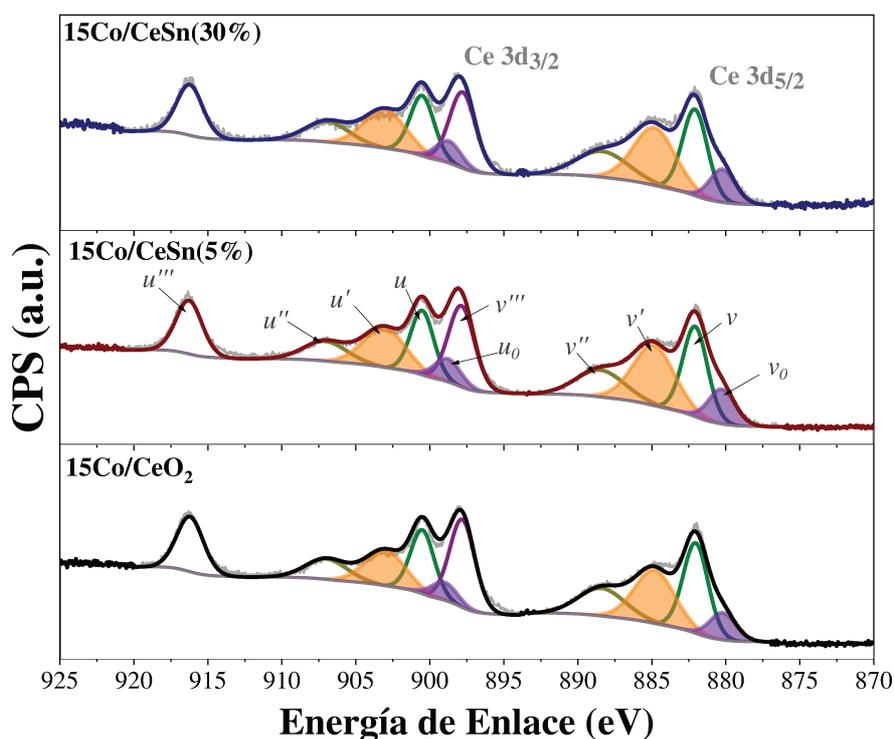


Figura 3.13. Espectro XPS de los catalizadores reducidos en la región Ce 3d.

La región Sn 3d para los catalizadores soportados en $CeSn(X\%)$ se presenta en la Figura 3.14, se observa que además de los picos en energías de enlace de 486,1 y 494,5 eV, asociados con la fase Sn^{4+} , mostrado previamente para los soportes $CeSn(X\%)$, ahora aparecen los picos en 484 y 492,5 eV correspondientes al estaño Sn^{2+} producto de la reducción parcial del Sn en el tratamiento en hidrógeno [6,25].

Tabla 3.4. Estados de oxidación de las especies superficiales en 15Co/CeO₂ y 15Co/CeSn(X%).

Muestra	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	O _V /(O _R +O _V +O _{ads})	Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺	Co ⁰ /Co ⁿ⁺	Co _{sat} /Co ⁿ⁺
15Co/CeO ₂	0,50	0,25	-	0,58	-
15Co/CeSn(5%)	0,61	0,24	0,24	0,39	0,37
15Co/CeSn(30%)	0,60	0,25	0,07	0,13	0,70

Se calculó la relación Sn²⁺/Sn⁴⁺, y se observa que el material con 30% de Sn presenta una menor cantidad de Sn²⁺ superficial, respecto al del 5%, pasando de 0,24 a 0,07, posiblemente asociado a la mayor cantidad Sn en el sólido, y la segregación del Sn como SnO₂.

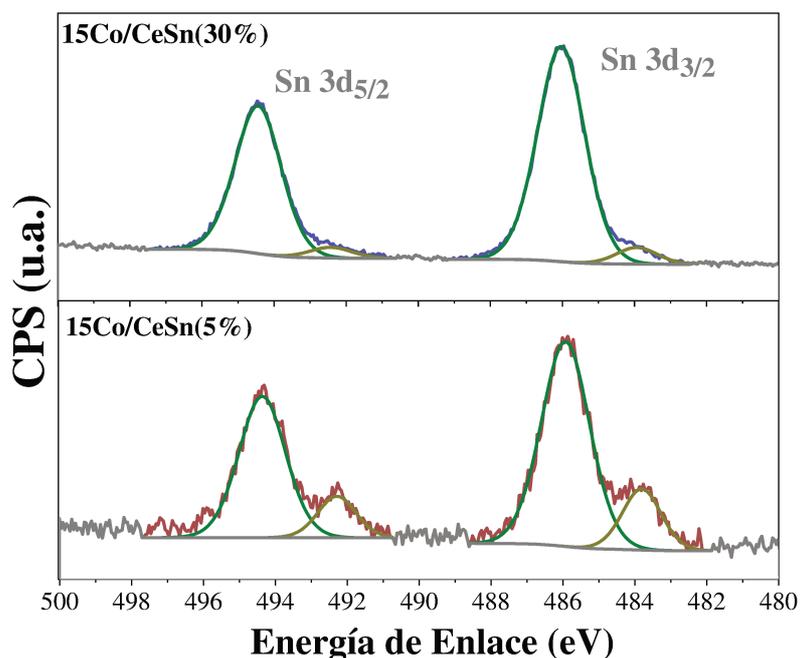


Figura 3.14. Espectro XPS de los catalizadores reducidos en la región Sn 3d.

En la Figura 3.15 se muestran los espectros de XPS en la región O 1s de los catalizadores reducidos. A diferencia de los espectros obtenidos para los soportes, mostrados en la Figura 3.7, en este caso es posible discriminar tres especies de oxígenos las cuales son los oxígenos de red (O_R) ubicados a 529,0 eV de energía de enlace, oxígenos próximos a vacancias o defectos de red (O_V) en 531,2 eV, y finalmente, los oxígenos de especies adsorbidas (O_{ads}) en 532,8 eV [28,29].

Para estos materiales se determinó la relación de oxígenos próximos a defectos de red, respecto al total de oxígenos analizados mediante la relación O_V/(O_R+O_V+O_{ads}). Dicha relación tiene un valor similar en los tres materiales, lo cual puede deberse a la movilidad de los oxígenos durante la etapa de reducción, sabiendo que hay especies de Co₃O₄ presentes en los materiales con estaño, así como una menor tasa de especies de Sn⁴⁺ reducidas en el caso del material 15Co/CeSn(30%), respecto al 15Co/CeSn(5%).

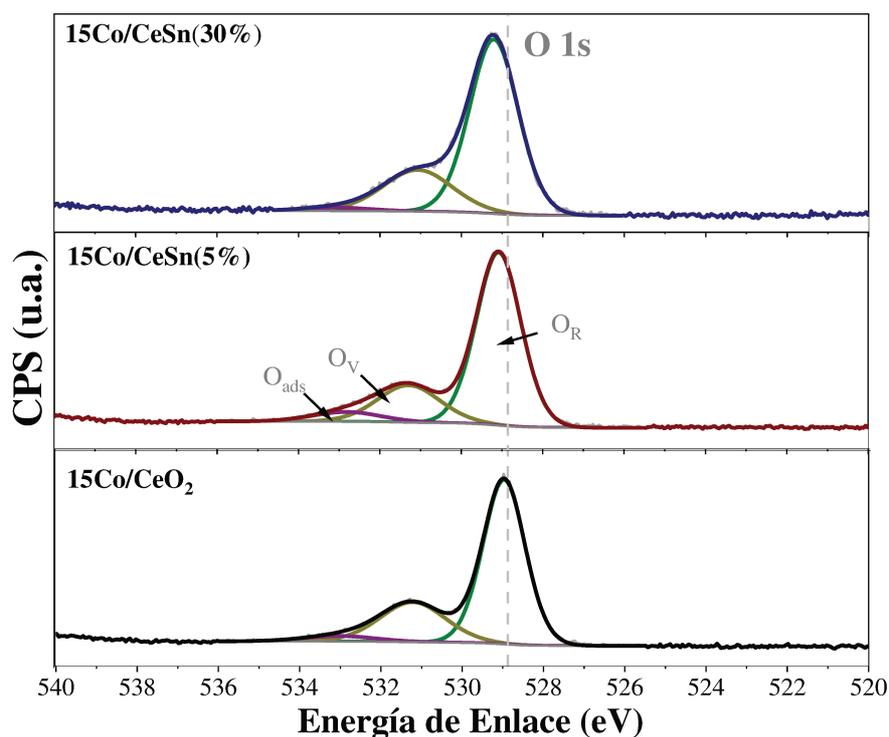


Figura 3.15. Espectro XPS de los catalizadores reducidos en la región O 1s.

La Figura 3.16 muestra la región Co $2p_{3/2}$ para los catalizadores reducidos, los cuales presentan la diferencia más clara entre el material sin estaño, y con estaño. En el caso del material 15Co/CeO₂ se aprecian los picos a 777,6 y 780,0 eV, los cuales se asocian al cobalto metálico y Coⁿ⁺, respectivamente. Al calcular la relación Co⁰/Coⁿ⁺, se obtiene un valor de 0,58, reportado en la Tabla 3.4, lo que indica que a nivel superficial todavía hay un porcentaje significativo de Co que se conserva en su estado oxidado. Los materiales que poseen Co²⁺ presentan un pico satélite alrededor de 785 eV, el cual no está presente en el espectro del material 15Co/CeO₂, lo cual sugiere que, para este catalizador las especies Coⁿ⁺ corresponden mayoritariamente a Co³⁺.

Por su parte, en los materiales 15Co/CeSn(5%) y 15Co/CeSn(30%) aparecen los tres picos mencionados previamente, siendo más intenso el pico satélite del Co²⁺ en la muestra con 30% de Sn. De manera complementaria, la relación Co⁰/Coⁿ⁺ en estos materiales es 0,39 y 0,13, respectivamente, lo que significa que a mayor contenido de Sn se alcanza una menor cantidad de Co metálico en la superficie de los catalizadores.

Estos resultados concuerdan con los reportados y discutidos mediante H₂-TPR en la sección 3.2.5, donde se concluyó que la presencia de Sn aumenta la interacción metal-soporte de los catalizadores, haciendo que disminuya la reducibilidad del Co presente.

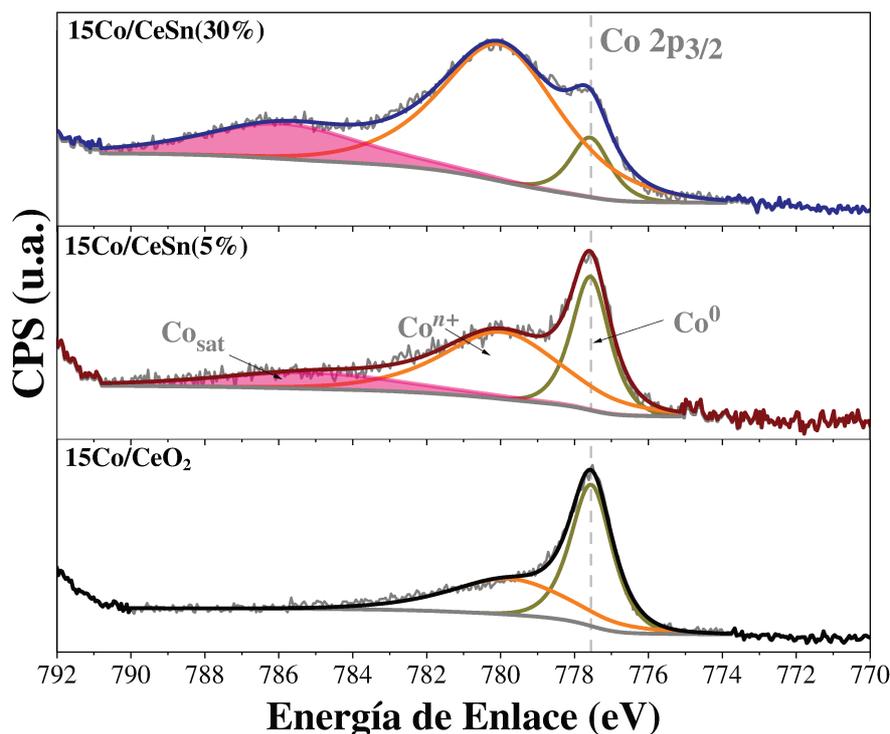


Figura 3.16. Espectro XPS de los catalizadores reducidos en la región Co 2p_{3/2}.

Por otro lado, el pico satélite se hace más intenso con el aumento de la carga de Sn, esto confirma la presencia de Co²⁺ lo cual sugiere que el Coⁿ⁺ no se reduce directamente a Co⁰, sino que se reduce primero a Co²⁺. Se sabe que el pico satélite mantiene una relación de 0,9 respecto al pico principal del Co²⁺, en materiales que poseen únicamente CoO, por lo que, es posible realizar una estimación de la cantidad de Co²⁺ presente en estos catalizadores a través de la relación Co_{sat}/Coⁿ⁺, asumiendo que en muestras que poseen únicamente Co³⁺, el área del satélite es cero [30,31].

Así, para la muestra 15Co/CeSn(5%) el valor es de 0,37, mientras que en la muestra 15Co/CeSn(30%) esta relación alcanza un valor de 0,70, lo que quiere decir que la presencia de Sn en el catalizador hace que las especies de Coⁿ⁺ no alcancen a reducirse completamente, sino que se establecen como Co²⁺, y a su vez, la cantidad de Co²⁺ aumenta con el aumento en el contenido de Sn en los catalizadores.

Diferentes autores mencionan que, en la reacción de desplazamiento del gas de agua, el cobalto metálico es la especie activa, dado que es la encargada de adsorber el CO en la superficie del catalizador, capacidad que las especies Coⁿ⁺ no poseen [32–34]. Por lo que es posible que los materiales soportados en CeSn(X%) presenten una desventaja frente al soportado en CeO₂ debido a la menor cantidad de Co⁰ en esos materiales.

En la Tabla 3.5 se presenta la composición elemental superficial de los materiales, donde se destaca el aumento de la presencia de Co con el aumento de la carga de Sn, esto se puede asociar al menor tamaño de partículas y mayor área superficial específica de las muestras con Sn, respecto al material soportado en CeO₂ puro.

Así mismo, se observó un aumento en la cantidad de Sn superficial con el aumento en la carga de Sn, la relación Ce/Sn nominal de las muestras con 5% y 30% de estaño es de 19 y 2,3, respectivamente, mientras que la relación superficial es de 4,3 y 0,6, lo que indica que el estaño se encuentra mucho más expuesto que el Ce en estos materiales. Particularmente, en el caso del material con 30% de estaño, se debe recordar que hay una proporción del Sn que se pudo haber segregado de la solución sólida, lo que implica la generación de partículas de Sn dispersas en el sólido (Figura 3.10).

Finalmente, en la Tabla 3.5 se presenta también la composición global de las diferentes especies analizadas durante la sección, los resultados muestran que, al aumentar el contenido de Sn, la cantidad total de Ce³⁺ y Co⁰ disminuye, mientras que Sn²⁺ y Co²⁺ aumentan, lo que sugiere una movilidad del oxígeno y la ocurrencia de reacciones redox durante la reducción de los catalizadores, y con ello, se explica que en los tres materiales la cantidad de O_v sea aproximadamente constante, pese a que en los soportes se observara un aumento en la cantidad de oxígeno cercano a defectos de red.

Tabla 3.5. Composición elemental superficial de las muestras 15Co/CeO₂ y 15Co/CeSn(X%).

Muestra	Composición elemental (%)				Composición de especies (%)				
	Ce	O	Co	Sn	Ce ³⁺	O _v	Sn ²⁺	Co ⁰	Co ²⁺
15Co/CeO ₂	12,0	79,0	8,0	-	4,0	15,8	0,0	2,9	0,0
15Co/CeSn(5%)	13,0	78,0	5,0	3,0	4,9	15,1	0,6	1,4	1,4
15Co/CeSn(30%)	7,0	84,0	12,0	12,0	2,6	16,8	0,8	1,4	4,9

A través de la caracterización de los materiales, se observó cómo la presencia de estaño modifica las propiedades de los soportes y catalizadores sintetizados. Dentro de los efectos más relevantes para la RDGA se encuentra que el aumento en la carga de estaño en los materiales genera una disminución en la basicidad de las muestras, el incremento en el área superficial específica y volumen de poros del material, y disminuye la cantidad de Co⁰ superficial, por la formación de su fase CoO durante la reducción del material.

3.3. Conclusiones parciales

Se sintetizaron soportes de óxidos mixtos de Ce y Sn mediante coprecipitación, y se evaluaron sus propiedades fisicoquímicas a través de diversas técnicas de caracterización. Se observó que un aumento en el contenido de estaño en los soportes produce cambios significativos en las propiedades del material. Por ejemplo, por DRX se constató que el tamaño de las cristalitas de CeO₂ disminuye con el incremento del contenido de estaño. Por espectroscopia Raman, se determinó un aumento en la concentración de vacancias de oxígeno, asociado a la distorsión de red generada por la incorporación del estaño en la red del CeO₂.

La porosidad interpartícula de los sólidos aumentó con el contenido de estaño, lo que se reflejó en un incremento en el área superficial específica determinada por el método BET. Esta observación fue corroborada por el cálculo del tamaño de partículas realizado por TEM de los catalizadores reducidos. Además, el CO₂-TPD reveló una disminución en la cantidad de sitios básicos disponibles en los soportes con el aumento del contenido de estaño, debido a la naturaleza predominantemente ácida del estaño.

Los catalizadores Co/CeO₂ y Co/CeSn(X%) fueron obtenidos por impregnación a humedad incipiente, y mediante DRX y Raman se identificó la fase cristalina de la espinela Co₃O₄ en todos los óxidos mixtos. Las imágenes TEM mostraron una reducción general del tamaño de las partículas con el aumento en la carga de estaño, coincidiendo con la reducción del tamaño de cristalita del CeO₂.

La reducibilidad de los catalizadores se analizó mediante H₂-TPR, observándose un aumento en la reducibilidad del CeO₂ con la presencia de estaño, junto con una mayor interacción metal-soporte, y un desplazamiento en la temperatura de reducción del Co en los catalizadores soportados en CeSn(X%). Por XPS se corroboró que el aumento en el contenido de estaño incrementó la cantidad de Ce³⁺ y disminuyó la cantidad de Co metálico en la superficie de los catalizadores reducidos.

Entonces, se demostró que la presencia y contenido de estaño en los materiales modifican tanto las propiedades del soporte como el comportamiento de la fase activa. Este hallazgo proporciona una base, para investigaciones posteriores sobre el desempeño catalítico de estos materiales en la reacción de desplazamiento del gas de agua.

3.4. Referencias

- [1] J.L. Ayastuy, A. Iglesias-González, M.A. Gutiérrez-Ortiz, Synthesis and characterization of low amount tin-doped ceria ($\text{Ce}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$) for catalytic CO oxidation, *Chemical Engineering Journal* 244 (2014) 372–381. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.077>.
- [2] T. Baidya, A. Gupta, P.A. Deshpandey, G. Madras, M.S. Hegde, High Oxygen Storage Capacity and High Rates of CO Oxidation and NO Reduction Catalytic Properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.78}\text{Sn}_{0.2}\text{Pd}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 4059–4068. <https://doi.org/10.1021/jp8060569>.
- [3] Y.-B. Choi, B.-G. Kim, J.-H. Son, Y.-G. Jung, Synthesis, characteristics, and redox properties of Zr/Sn-doped CeO_2 nanoparticles in H_2 gas at high temperatures, *Ceramics International* 45 (2019) 12983–12988. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.226>.
- [4] C. Wang, E. Sasmaz, C. Wen, J. Lauterbach, Pd supported on SnO_2 - MnO - CeO_2 catalysts for low temperature CO oxidation, *Catalysis Today* 258 (2015) 481–486. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.02.021>.
- [5] Z. Liu, X. Feng, Z. Zhou, Y. Feng, J. Li, Ce-Sn binary oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 , *Applied Surface Science* 428 (2018) 526–533. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.175>.
- [6] A. Iglesias-González, J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, $\text{CuO/Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts with low tin content for CO removal from H_2 -rich streams, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 5213–5224. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.143>.
- [7] V. Grover, A. Banerji, P. Sengupta, A.K. Tyagi, Raman, XRD and microscopic investigations on CeO_2 - Lu_2O_3 and CeO_2 - Sc_2O_3 systems: A sub-solidus phase evolution study, *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 1930–1935. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.04.001>.
- [8] L. Bhairi, S. Sarker, S. Ch., Improved performance of Mn ion substituted Ceria nanospheres for water gas shift reaction: Influence of preparation conditions, *Materials Research Bulletin* 103 (2018) 309–318. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.037>.
- [9] D. Mukherjee, B.G. Rao, B.M. Reddy, CO and soot oxidation activity of doped ceria: Influence of dopants, *Applied Catalysis B: Environmental* 197 (2016) 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.042>.
- [10] I. Kosacki, T. Suzuki, H.U. Anderson, P. Colomban, Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO_2 thin films, *Solid State Ionics* 149 (2002) 99–105. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00104-2).
- [11] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [12] L. Guo, Y. Tian, J. Li, D. Zhao, X. Yu, T. Ding, Z. Jiang, X. Li, Effect of Sn-rich and Ce-rich $\text{Sn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$ supports of Pd catalysts on CO oxidation, *Catalysis Today* 355 (2020) 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.063>.
- [13] F. Qin, B. Nohair, W. Shen, H. Xu, S. Kaliaguine, Promotional Effects of CeO_2 on Stability and Activity of CaO for the Glycerolysis of Triglycerides, *Catal Lett* 146 (2016) 1273–1282. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1741-6>.
- [14] X. Bian, B. Liu, X. Wang, Z. Chen, R. Gong, W. Jia, Z. Song, H. Meng, W. Yin, Z. Ren, Synergistic oxygen vacancy and Zn-doping on SnO_2 nanosheets for enhanced electrochemical CO_2 conversion, *Materials Today Energy* 29 (2022) 101104. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101104>.

- [15] Z. Zhang, Y. Tong, X. Fang, J. Xu, X. Xu, X. Wang, Interface-dependent activity and selectivity for CO₂ hydrogenation on Ni/CeO₂ and Ni/Ce_{0.9}Sn_{0.1}O_x, *Fuel* 316 (2022) 123191. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123191>.
- [16] F. Larachi, J. Pierre, A. Adnot, A. Bernis, Ce 3d XPS study of composite Ce_xMn_{1-x}O_{2-y} wet oxidation catalysts, *Applied Surface Science* (2002).
- [17] M. Škoda, M. Cabala, V. Cháb, K.C. Prince, L. Sedláček, T. Skála, F. Šutara, V. Matolín, Sn interaction with the CeO₂(111) system: Bimetallic bonding and ceria reduction, *Applied Surface Science* 254 (2008) 4375–4379. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.01.080>.
- [18] X. Yao, Y. Xiong, W. Zou, L. Zhang, S. Wu, X. Dong, F. Gao, Y. Deng, C. Tang, Z. Chen, L. Dong, Y. Chen, Correlation between the physicochemical properties and catalytic performances of Ce_xSn_{1-x}O₂ mixed oxides for NO reduction by CO, *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014) 152–165. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.06.020>.
- [19] H. Chang, X. Chen, J. Li, L. Ma, C. Wang, C. Liu, J.W. Schwank, J. Hao, Improvement of Activity and SO₂ Tolerance of Sn-Modified MnO_x-CeO₂ Catalysts for NH₃-SCR at Low Temperatures, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 5294–5301. <https://doi.org/10.1021/es304732h>.
- [20] L.E. Gómez, J.F. Múnera, B.M. Sollier, E.E. Miró, A.V. Boix, Raman in situ characterization of the species present in Co/CeO₂ and Co/ZrO₂ catalysts during the COPrOx reaction, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 4993–5002. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.099>.
- [21] D. Damma, T. Boningari, P.G. Smirniotis, High-temperature water-gas shift over Fe/Ce/Co spinel catalysts: Study of the promotional effect of Ce and Co, *Molecular Catalysis* 451 (2018) 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.10.013>.
- [22] N. Ferreira, L. Coronel, M.S. Moreno, L.M. Cornaglia, J.F. Múnera, Active and stable Co catalysts supported on La-Si binary systems for H₂ production through ethanol steam reforming, *Fuel Processing Technology* 217 (2021) 106814. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106814>.
- [23] Y.-L. Lee, K.-J. Kim, W.-J. Jang, J.-O. Shim, K.-W. Jeon, H.-S. Na, H.-M. Kim, J.W. Bae, S.C. Nam, B.-H. Jeon, H.-S. Roh, Increase in stability of BaCo/CeO₂ catalyst by optimizing the loading amount of Ba promoter for high-temperature water-gas shift reaction using waste-derived synthesis gas, *Renewable Energy* 145 (2020) 2715–2722. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.050>.
- [24] X. Li, Y. Li, S. Deng, T. A. Rong, A Ce–Sn–O catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃, *Catalysis Communications* 40 (2013) 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.05.024>.
- [25] A. Gupta, M.S. Hegde, Ce_{0.78}Sn_{0.2}Pt_{0.02}O_{2-δ}: A new non-deactivating catalyst for hydrogen production via water–gas shift reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 279–288. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.034>.
- [26] O.A. Stonkus, A.V. Zadesenets, E.M. Slavinskaya, A.I. Stadnichenko, V.A. Svetlichnyi, Y.V. Shubin, S.V. Korenev, A.I. Boronin, Pd/CeO₂-SnO₂ catalysts with varying tin content: Promotion of catalytic properties and structure modification, *Catalysis Communications* 172 (2022) 106554. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106554>.
- [27] T.B. Nguyen, J.P. Deloume, V. Perrichon, Study of the redox behaviour of high surface area CeO₂-SnO₂ solid solutions, *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 273–284. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00223-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00223-0).
- [28] J.-H. Kim, J.-E. Kim, H.-M. Kim, D.-W. Jeong, Characteristics and performance of the Co–CeO₂ catalyst as a function of the promoter (La, Pr, and Zr) used in high temperature water gas shift reaction, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 12981–12991. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.147>.

- [29] C.-H. Jeong, K.-W. Jeon, H.-J. Byeon, T.-Y. Choi, H.-M. Kim, D.-W. Jeong, Effects of niobium addition on active metal and support in Co–CeO₂ catalyst for the high temperature water gas shift reaction, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 100 (2021) 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.05.027>.
- [30] T.J. Chuang, C.R. Brundle, D.W. Rice, Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces, *Surface Science* 59 (1976) 413–429. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(76\)90026-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(76)90026-1).
- [31] D. Pietrogiaconi, S. Tuti, M.C. Campa, V. Indovina, Cobalt supported on ZrO₂: catalysts characterization and their activity for the reduction of NO with C₃H₆ in the presence of excess O₂, *Applied Catalysis B: Environmental* 28 (2000) 43–54. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00161-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00161-2).
- [32] A. Paredes-Nunez, D. Lorito, L. Burel, D. Motta-Meira, G. Agostini, N. Guilhaume, Y. Schuurman, F. Meunier, CO Hydrogenation on Cobalt-Based Catalysts: Tin Poisoning Unravels CO in Hollow Sites as a Main Surface Intermediate, *Angew. Chem.* 130 (2018) 556–559. <https://doi.org/10.1002/ange.201710301>.
- [33] A. Jha, Y.-L. Lee, W.-J. Jang, J.-O. Shim, K.-W. Jeon, H.-S. Na, H.-M. Kim, H.-S. Roh, D.-W. Jeong, S.G. Jeon, J.-G. Na, W.L. Yoon, Effect of the redox properties of support oxide over cobalt-based catalysts in high temperature water-gas shift reaction, *Molecular Catalysis* 433 (2017) 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2016.12.028>.
- [34] N.A.A. Fatah, A.A. Jalil, S. Triwahyono, N. Yusof, C.R. Mamat, S.M. Izan, M.Y.S. Hamid, I. Hussain, R.H. Adnan, T.A.T. Abdullah, W. Nabgan, Favored hydrogenation of linear carbon monoxide over cobalt loaded on fibrous silica KCC-1, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 9522–9534. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.144>.

Capítulo 4- Estudio de las propiedades catalíticas de los materiales Co-Ce-Sn en la reacción de desplazamiento del gas de agua

Introducción

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de las propiedades catalíticas de los catalizadores 15Co/CeO₂ y 15Co/CeSn(X%), en la reacción de desplazamiento del gas de agua (RDGA), donde se estudiaron diferentes condiciones enfocadas en el análisis de la conversión de monóxido de carbono, y la selectividad hacia hidrógeno. Además, se realizó una prueba de estabilidad del material con mejor desempeño en la reacción, donde se expuso el sólido por 15 h en reacción. Finalmente, se realizó un análisis de los materiales usados, de tal manera de correlacionar las propiedades catalíticas con sus propiedades fisicoquímicas.

4.1. Pruebas de actividad catalítica a 400 °C

De acuerdo con lo estudiado en el Capítulo 3, la incorporación de estaño en los materiales Co-CeO₂ genera cambios en las propiedades físicoquímicas, entre las cuales se destaca una mayor área superficial específica, menor basicidad en el soporte, y un aumento en la interacción metal-soporte. En este capítulo se relacionan dichas propiedades con las propiedades catalíticas en la reacción de desplazamiento del gas de agua (RDGA) llevada a cabo a temperaturas moderadas (300-450 °C). El efecto del estaño sobre las propiedades catalíticas se evaluará inicialmente a 400 °C, en condiciones donde la cinética de reacción se ve más favorecida.

Las primeras pruebas se realizaron durante 5 h, usando 50 mg de catalizador y un flujo total de 120 mL/min de 40% de CO diluido en Ar (H₂O/CO = 3), que corresponde a un GHSV = 112000 h⁻¹ como se mencionó en el Capítulo 2, sección 2.3, previo a la reacción se realizó el pre-tratamiento de reducción de los catalizadores a 400 °C en flujo de H₂ puro por 2 h.

4.1.1. Efecto de la carga de Sn sobre las propiedades catalíticas

Los resultados catalíticos a 400 °C se muestran en la Figura 4.1, en primera instancia se observa que todos los materiales son estables durante 300 min en reacción. La muestra 15Co/CeO₂ presentó una conversión de CO (X_{CO}) del 94%, con una selectividad hacia H₂ cercana al 96%, debido a la presencia de metano en los productos de reacción.

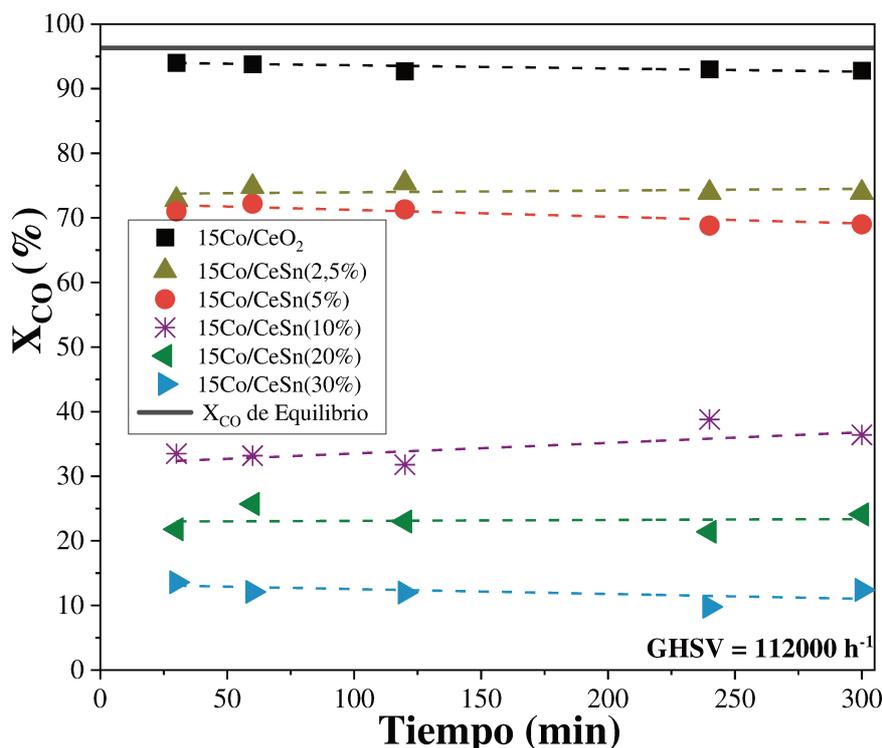


Figura 4.1. Pruebas de actividad catalítica en la RDGA de las muestras 15Co/CeO₂ y 15Co/CeSn(X%). T = 400 °C, GHSV = 112000 h⁻¹, H₂O/CO = 3. Flujo de 40% de CO en Ar.

La metanación, a partir de CO o CO₂, es una reacción no deseada en el proceso de producción de hidrógeno a través de la RDGA, dado que se estaría consumiendo parte del H₂ producido en la reacción. Como se observa en las Ec. 4.1 a 4.3, las reacciones de producción de metano partiendo de CO o CO₂ consumen entre 2 a 4 moles de H₂, por cada mol de metano formado [1–3].



Por su parte, las muestras soportadas en Ce-Sn alcanzaron una conversión menor a la del 15Co/CeO₂; no obstante, las muestras con cargas de estaño de 5%mol o superiores obtuvieron una selectividad hacia H₂ del 100%, siendo el sólido 15Co/CeSn(5%) el que presentó el mejor desempeño en términos de actividad, durante 300 min en condiciones de reacción, con una conversión del 72%, aproximadamente. Estos resultados sugieren que una carga de 5% en peso de Sn fue suficiente para inhibir la formación de metano, manteniendo una buena conversión de CO. La inhibición a la formación de CH₄ es debido a presencia del Sn, y no a la conversión de CO que presentó el catalizador 15Co/CeSn(5%), a un GHSV de 112000 h⁻¹. Se procedió a evaluar el material a la misma temperatura pero empleando un menor GHSV (56000 h⁻¹).

En estas condiciones (Figura 4.2) el catalizador alcanzó una conversión constante de 91% durante 300 min, manteniendo la selectividad de 100 % al H₂ en un rango de conversión de CO similar al obtenido previamente con el catalizador sin Sn, confirmando así que la presencia de Sn estaría inhibiendo la formación de metano bajo las condiciones de reacción empleadas.

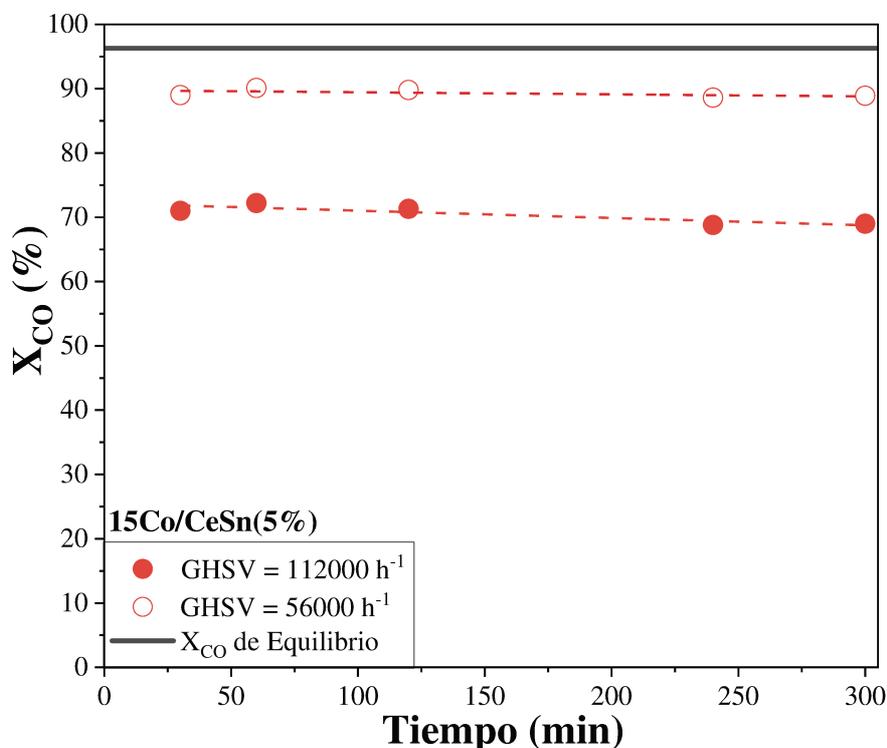


Figura 4.2. Pruebas de actividad catalítica en la RDGA de la muestra 15Co/CeSn(5%) usando diferentes GHSV. T = 400 °C, H₂O/CO = 3. Flujo de 40% de CO en Ar.

4.1.2. Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores usados

Los materiales empleados en la RDGA a 400 °C y GHSV = 112000 h⁻¹, fueron analizados mediante Raman, dado que la técnica no solo permite reconocer la formación de fases de óxidos de Co, Ce y Sn, sino que además es posible observar la presencia de carbón en el material [4,5], los espectros de las muestras se presentan en la Figura 4.3. La muestra 15Co/CeO₂ calcinada posee las bandas características de la espinela Co₃O₄ alrededor de 487, 528 y 695 cm⁻¹, las cuales se asocian a los modos vibracionales E_g, F_{2g}, y A_{1g}, respectivamente [6,7].

Por su parte, en la muestra usada en condiciones de reacción, se observan las bandas alrededor de 460 cm⁻¹ correspondiente a la fase fluorita del CeO₂, y las bandas alrededor de 1367 y 1611 cm⁻¹, las cuales se asocian con las bandas D y G del carbón desordenado y carbón gráfico, respectivamente. La relación de intensidades de las bandas D y G es cercana a 1,8, lo que sugiere que el carbón depositado sobre el sólido es mayoritariamente desordenado [5,8], confirmando la formación de depósitos carbonosos en este material.

La formación de carbón durante la RDGA podría estar relacionada a la reacción de Boudouard [9,10], en la cual el reactivo es el CO, como se muestra en la Ec. 4.4, indicando que la conversión de CO se debe a la ocurrencia de ambas reacciones. Otros autores sugieren que también se podría dar la descomposición del metano (Ec. 4.5), la cual ocurre durante reacciones como el reformado de metano y la de Fischer-Tropsch [11–13].



En relación al catalizador 15Co/CeSn(5%) tanto calcinado como usado en reacción, presenta únicamente las bandas asociadas a la espinela Co_3O_4 . La presencia de dicha banda, en el material usado, puede estar asociada a que la presencia de estaño aumenta la interacción metal soporte. Esto hace que parte del Co se mantenga como Co_3O_4 y no se reduzca completamente en el proceso, pese al pre-tratamiento realizado de reducción en H_2 puro por 2 h a 400 °C. Aun así, no se observó la presencia de las bandas D y G en el material de Co-Ce-Sn usado, sugiriendo que al emplear el material 15Co/CeSn(5%) en la RDGA bajo las condiciones establecidas no solo se inhibe la formación de metano, sino también de carbón.

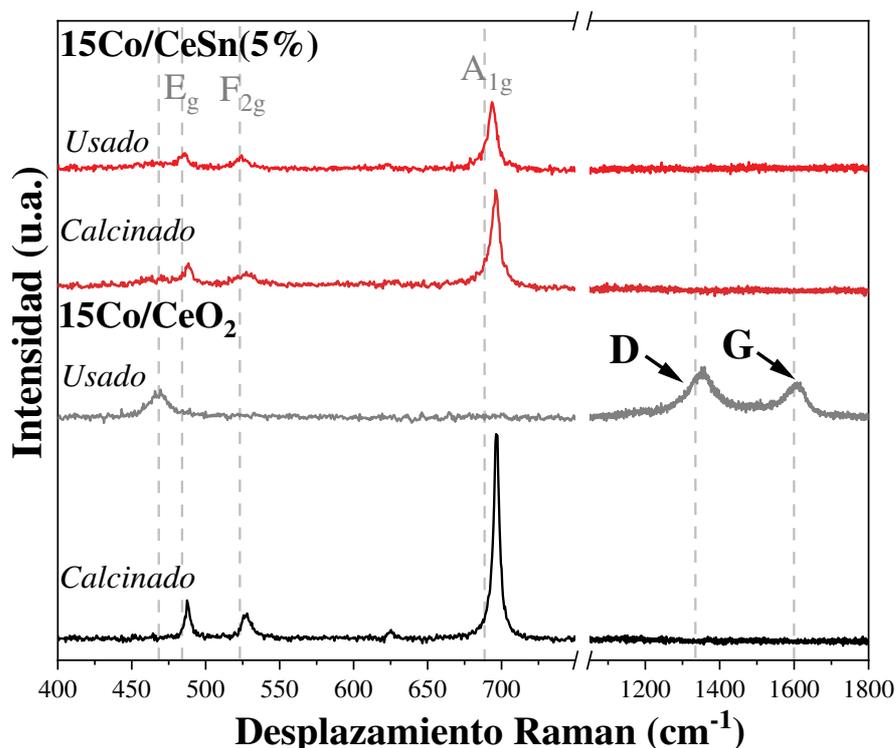


Figura 4.3. Espectros Raman de las muestras 15Co/CeO₂ y 15Co/CeSn(5%) usadas en la RDGA. GHSV = 112000 h⁻¹, T = 400 °C, t = 5 h, H₂O/CO = 3, 40% CO en Ar.

4.2. Pruebas de actividad catalítica a 350 °C

Teniendo en cuenta que la muestra 15Co/CeSn(5%) tuvo un buen desempeño en la RDGA a 400 °C, se realizaron pruebas a 350 °C, con el fin de analizar la actividad catalítica del material en condiciones donde la metanación y formación de carbón termodinámicamente se ven más favorecidas. Como referencia, se evaluó en el material Co/CeO₂ en iguales condiciones.

4.2.1. Efecto de la velocidad espacial

Se analizó el efecto de la velocidad espacial en la actividad catalítica para los catalizadores 15Co/CeO₂ y 15Co/CeSn(5%), Figura 4.4 y Figura 4.5, respectivamente. En el caso de la muestra 15Co/CeO₂, presentada en la Figura 4.4, se observa que la conversión de CO aumenta desde 79% hasta 97% con la disminución del GHSV. Sin embargo, la selectividad de estos materiales pasa de 96% a 72%, respectivamente, sugiriendo que existe una relación inversa entre la conversión y la selectividad hacia H₂, provocando una pérdida de rendimiento hacia la producción de H₂.

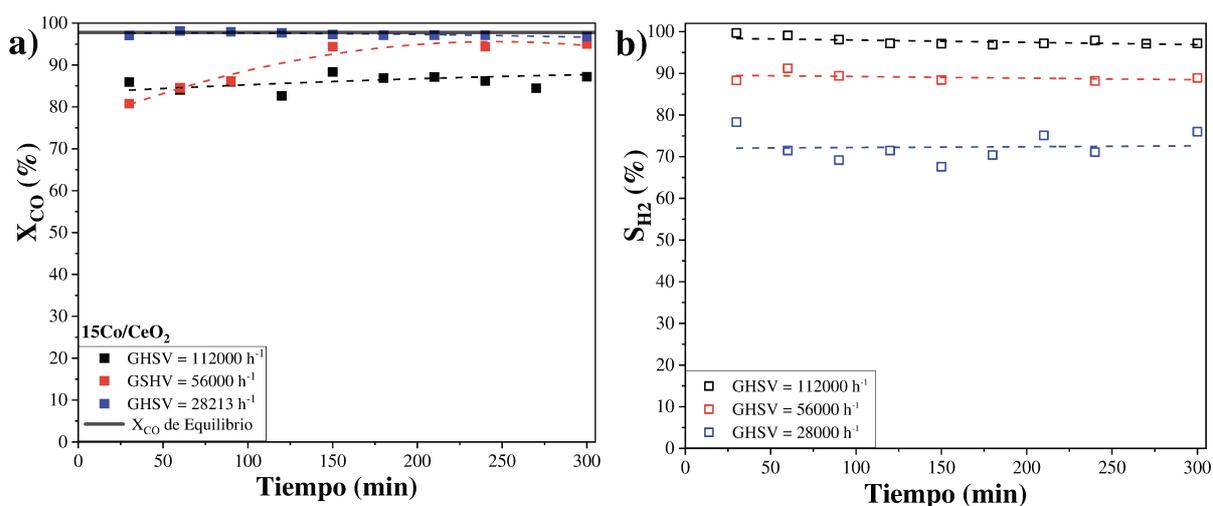


Figura 4.4. Efecto de la velocidad espacial en a) Conversión de CO, y b) Selectividad hacia H₂ en la RDGA usando 15Co/CeO₂. T = 350 °C, t = 5 h, H₂O/CO = 3, 40% CO en Ar.

En la Tabla 4.1 se presenta el resumen de los resultados de las pruebas a 350 °C, donde, además de reportarse la X_{CO} y S_{H2} al final de la prueba, se evidencia que en la muestra 15Co/CeO₂, la relación entre H₂ producido y CO consumido (H₂/CO_{cons}) tiene una disminución significativa con el incremento en la X_{CO}, sugiriendo que hay reacciones secundarias presentes, dado que, en la RDGA, la relación molar de H₂/CO_{cons} es 1 a 1.

Tabla 4.1. Resumen de las pruebas catalíticas realizadas a 350 °C.

Muestra	GHSV (h ⁻¹)	Tiempo (h)	^a X _{CO} (%)	S _{H₂} (%)	H ₂ /CO _{cons}
15Co/CeO ₂	28000	5	97	72	0,60
	56000	5	89	89	0,78
	112000	15	79	96	0,92
15Co/CeSn(5%)	28000	5	72	100	1,00
	56000	5	59	100	1,00
	112000	15	45	100	1,00

^aConversión y selectividad al final de la prueba.

Como se mencionó previamente, operando en las condiciones estudiadas en esta tesis (temperatura media) hay dos reacciones secundarias que se pueden llevar a cabo en paralelo a la RDGA, siendo éstas la formación de carbón y la metanación, donde en la primera se consume CO o CH₄, y en la segunda se consumen tanto CO como H₂, explicándose así la menor relación H₂/CO_{cons} respecto a la unidad. En general, para el catalizador de Co-Ce, se observó que la formación de carbón y metano en la RDGA a 350 °C es mayor a la observada usando estos catalizadores a 400 °C con un GHSV = 112000 h⁻¹, como se sugirió en la hipótesis inicial de la sección 4.2.

Los resultados de la actividad catalítica de la muestra 15Co/CeSn(5%) se presentan en la Figura 4.5, donde se observa que el material alcanza una conversión entre 45% y 72% pasando de un GHSV de 112000 a 28000 h⁻¹, con S_{H₂} = 100% en todos los casos. Además, en todos los casos, la relación H₂/CO_{cons} fue igual a 1, corroborando la ausencia de reacciones secundarias usando el catalizador 15Co/CeSn(5%). Estos resultados confirman la inhibición de la metanación en la RDGA con catalizadores tipo Co-Ce-Sn incluso en condiciones donde es más favorable la formación de metano.

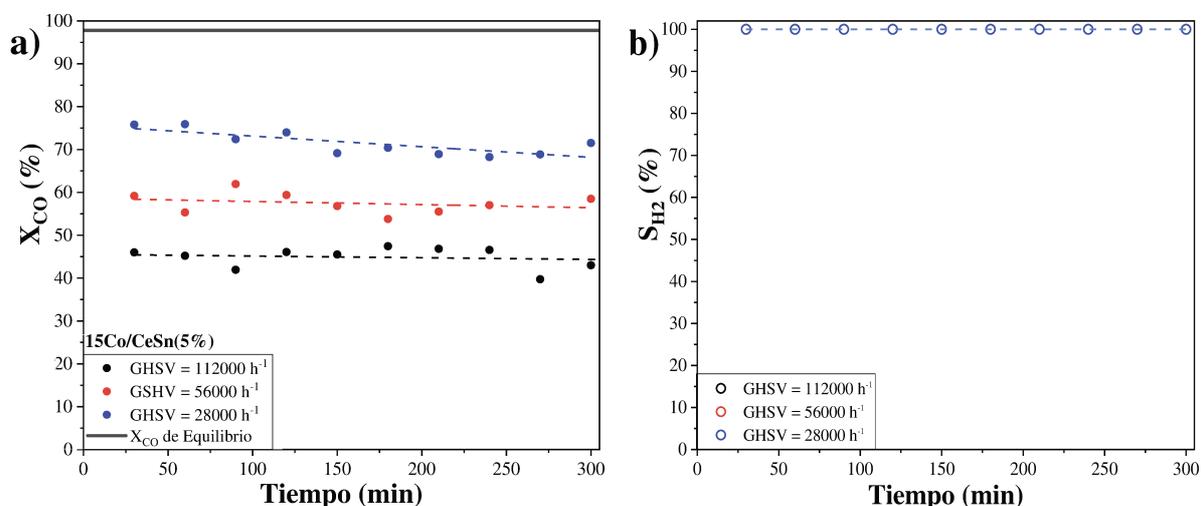


Figura 4.5. Efecto de la velocidad espacial en a) Conversión de CO, y b) Selectividad hacia H₂ en la RDGA usando 15Co/CeSn(5%). T = 350 °C, t = 5 h, H₂O/CO = 3, 40% CO en Ar.

4.2.2. Efecto de la carga de cobalto

Para continuar explorando el desempeño de los catalizadores de Co-Ce-Sn en la RDGA, se varió la carga de Co soportada en CeSn(5%), con el fin de analizar el efecto de la carga de Co en la RDGA con estos materiales. La reacción se realizó a 350 °C con GHSV = 56000 h⁻¹, y un flujo de 10%CO en N₂. En la Figura 4.6, se muestran la conversión de CO y selectividad hacia H₂ de las muestras soportadas en CeSn(5%) para dos concentraciones de Co (10 y 15% en peso). Para la muestra de 10% de Co, se alcanzó una conversión constante del 33%, mientras que la selectividad se mantuvo en 100% durante los 300 min de prueba. Por su parte, la muestra 15Co/CeSn(5%) tuvo una conversión del 72%, y la selectividad del 100% después de 300 min de reacción.

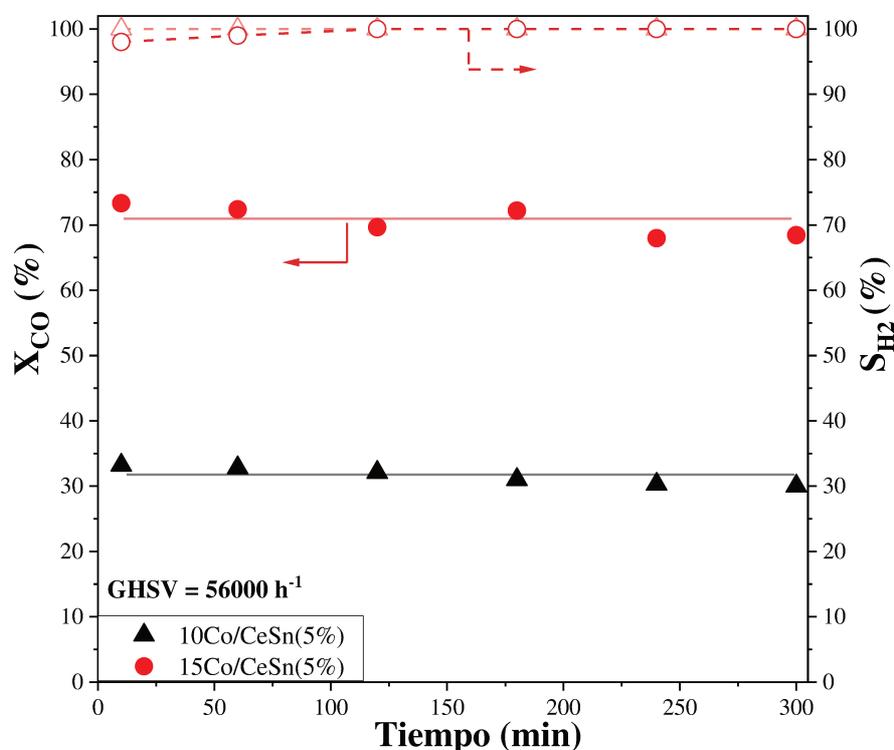


Figura 4.6. Efecto de carga de Co soportado en CeSn(5%) en la X_{CO} (símbolos llenos) y S_{H₂} (símbolos vacíos) en la RDGA. GHSV = 56000 h⁻¹, T = 350 °C, t = 5 h, H₂O/CO = 3, 10% CO en N₂.

De nuevo, se observa como en ambos casos, los materiales soportados en CeSn(5%) presentan selectividad del 100%, confirmando que la presencia de Sn en las diferentes condiciones evaluadas inhibe la formación de metano. En relación a la carga del metal, estos resultados concuerdan con los estudios realizados por Lee et al [14], donde se concluye que los catalizadores basados en Co-CeO₂ deben emplear una carga del 15% en peso de Co para alcanzar su mejor desempeño, cargas superiores al 15% no alcanzan conversiones superiores, y por el contrario, la estabilidad del material se ve afectada.

4.2.3. Test de estabilidad

Sabiendo que el material 15Co/CeSn(5%) es activo en la RDGA y selectivo hacia hidrógeno, se realizó una prueba de estabilidad, para ello, el material se usó en reacción durante 15 h continuas a 350 °C, a un GHSV = 112000 h⁻¹, en flujo de 40% de CO diluido en Ar, como referencia también se evaluó la estabilidad del material 15Co/CeO₂. Como se observa en la Figura 4.7, ambos materiales fueron estables en las 15 h de reacción, obteniendo una conversión que de 86% para la muestra 15Co/CeO₂, y del 45% para la muestra 15Co/CeSn(5%).

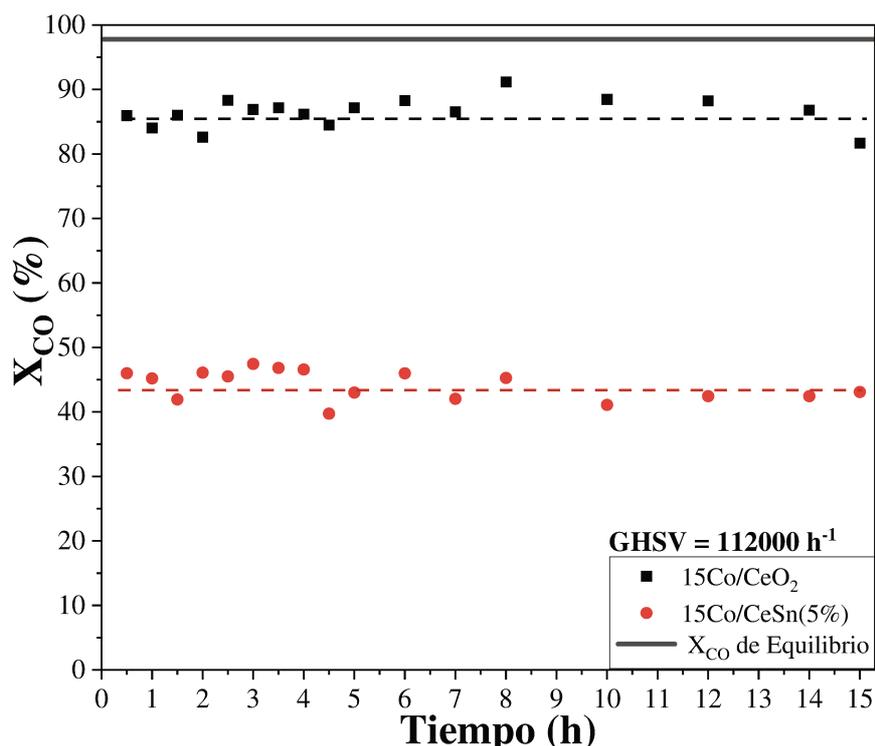


Figura 4.7. Test de estabilidad en la RDGA de las muestras 15Co/CeO₂ y 15Co/CeSn(5%). GHSV = 112000 h⁻¹, T = 350 °C, t = 15 h, H₂O/CO = 3, 40% CO en Ar.

En la Tabla 4.1 está reportado el resumen de los resultados de esta prueba, donde se observa que el material 15Co/CeO₂ posee una selectividad del 96% hacia H₂, y la muestra 15Co/CeSn(5%) es 100% selectiva hacia H₂. Tanto la conversión como la selectividad del catalizador 15Co/CeSn(5%) son constantes, lo que muestra que el material es activo, estable y selectivo en la RDGA bajo las condiciones de reacción empleadas para esta prueba.

4.2.4. Estudio de los materiales frescos vs usados

Una vez evaluados todos los materiales en las diferentes condiciones de reacción, se realizó la caracterización de éstos mediante DRX, Raman y TPO, buscando determinar los cambios en las propiedades de los materiales seleccionados, así como la presencia de depósitos de carbón generados durante las pruebas de actividad catalítica.

i. Análisis por difracción de rayos X

En la Figura 4.8a se muestra el difractograma de rayos X de la muestra 15Co/CeO₂ calcinada, reducida previo a la reacción, y usada en la prueba de estabilidad por 15 h a 350 °C. Se observa que, en su forma calcinada los patrones poseen los picos asociados tanto a la fase fluorita del CeO₂ (COD ID: 1562989), así como los picos en 31, 37, 45 y 65° asociados a la espinela Co₃O₄ (COD ID: 1526734). En su forma reducida, el material no posee los picos asociados al Co₃O₄, sino que aparece un único pico alrededor de 44 °C que se debe a la fase cristalina del Co metálico (COD ID: 4105680).

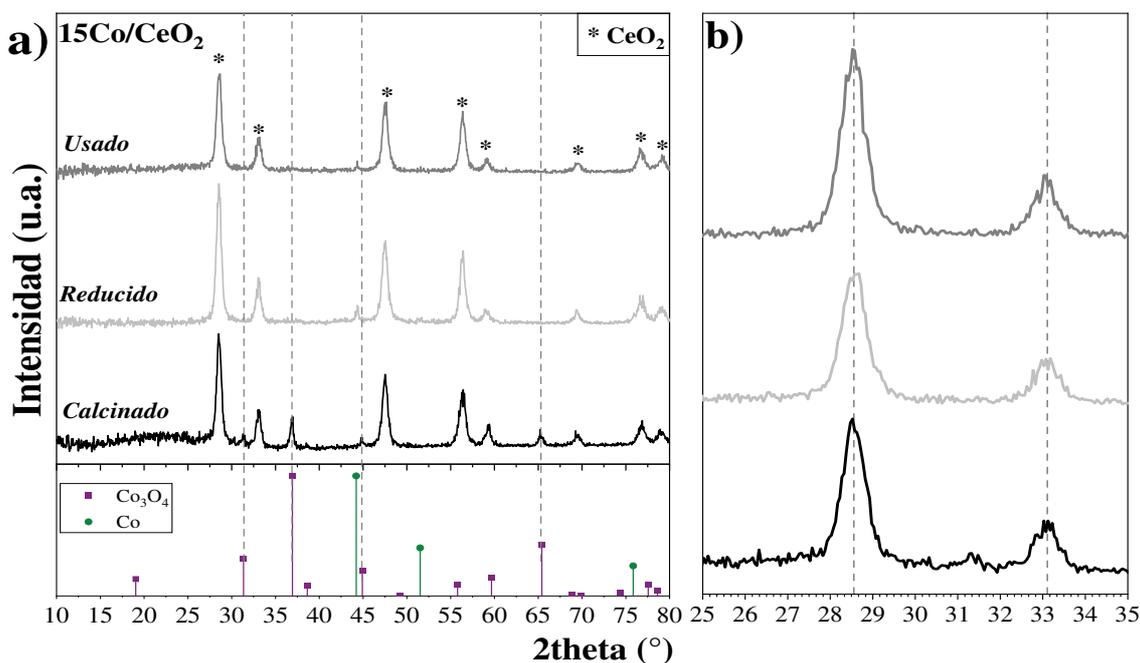


Figura 4.8. DRX de las muestras 15Co/CeO₂ calcinado, reducido y usado en la prueba de estabilidad en la RDGA. GHSV = 112000 h⁻¹, T = 350 °C, t = 15 h, H₂O/CO = 3, 40% CO en Ar.

En el caso de la muestra 15Co/CeSn(5%), presentada en la Figura 4.9, se presentó el mismo comportamiento de la muestra 15Co/CeO₂, puesto que en la muestra calcinada se observan picos asociados al Co₃O₄, en la reducida el pico a 44 °C del Co metálico, y en la muestra usada no se observan picos de ninguna fase del Co o sus óxidos. Ninguna de las muestras usadas presenta picos asociados la fase cristalina del carbono grafítico en el material, el cual puede aparecer alrededor de 7 y 24° (COD ID: 1000065).

Finalmente, se realizó el seguimiento a la posición de los picos asociados a la fase del CeO₂ en la muestra de Co-Ce (Figura 4.8b) y Co-Ce-Sn (Figura 4.9b), y no se observó un desplazamiento hacia mayor ángulo en las muestras calcinadas, reducidas o usadas, lo que indica que el Co se mantiene segregado de la red del soporte independientemente de las condiciones a las que se expone el material.

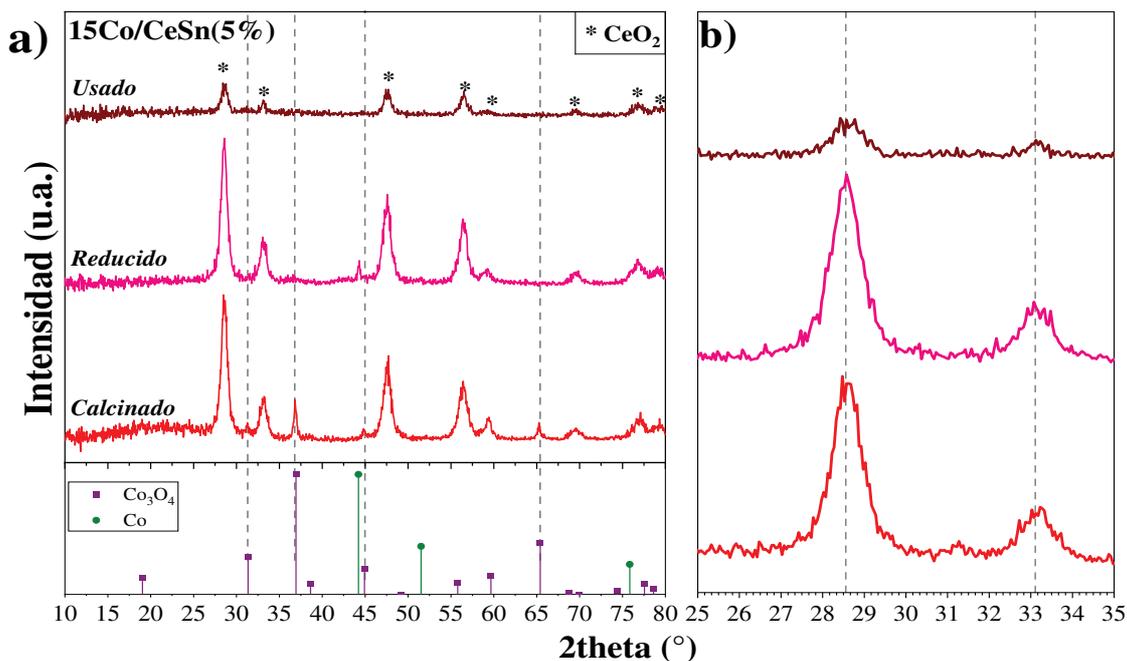


Figura 4.9. DRX de las muestras 15Co/CeSn(5%) calcinado, reducido y usado en la prueba de estabilidad en la RDGA. GHSV = 112000 h⁻¹, T = 350 °C, t = 15 h, H₂O/CO = 3, 40% CO en Ar.

ii. Análisis por espectroscopia Raman

De manera complementaria al DRX, las muestras calcinadas y usadas en la prueba de estabilidad a 350 °C se analizaron mediante espectroscopia Raman, los espectros se presentan en la Figura 4.10. Las muestras calcinadas presentan las bandas alrededor de 487, 528 y 695 cm⁻¹, las cuales corresponden a los modos vibracionales de la espinela Co₃O₄, lo cual coincide con los resultados de DRX, como se describió en el Capítulo 3, sección 3.2.2. Ahora, la muestra 15Co/CeO₂ usada en la prueba de estabilidad presenta únicamente las bandas D y G, mencionadas previamente, atribuidas a la formación de carbón.

Al realizar una relación de sus intensidades se obtuvo un valor de 1,6, lo que estaría indicando que el material presenta mayoritariamente carbón desordenado, permitiendo explicar por qué no se observó mediante DRX picos correspondientes a carbón en el material usado. Por lo tanto, bajo las condiciones en que se realizó la prueba de estabilidad se produce tanto metano, como depósitos de carbón, ya sea por la reacción de Boudouard o descomposición de CH₄.

Por su parte, en el espectro de la muestra 15Co/CeSn(5%) usada, solo se observa una banda de baja intensidad ligada al modo vibracional A_{1g} de la espinela Co₃O₄, en este caso, se debe recordar que el cobalto presente en el material, pese a reducirse durante 2 h a 400 °C en H₂ puro, no alcanza a reducirse completamente, por la mayor interacción metal-soporte que posee (Capítulo 3, Figura 3.9).

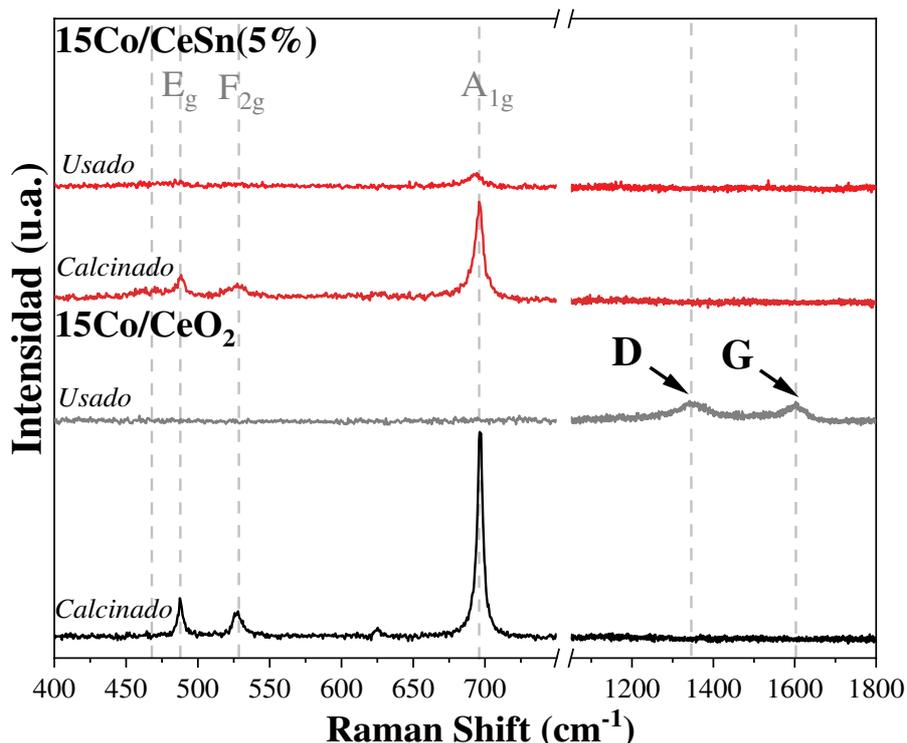


Figura 4.10. Espectros Raman de las muestras 15Co/CeO₂ y 15Co/CeSn(5%) antes y después del test de estabilidad en la RDGA. GHSV = 112000 h⁻¹, T = 350 °C, t = 15 h, H₂O/CO = 3, 40% CO en Ar.

En comparación al material usado a 400 °C, la intensidad de la banda es menor, e incluso, no se evidencian las demás bandas asociadas a la espinela de óxidos de Co, lo cual, al igual que ocurre en la muestra 15Co/CeO₂, puede explicarse por la atmósfera más oxidante que se genera por la exposición del material a vapor de agua a 400 °C, que en menor tiempo de reacción logra generar más especies oxidadas de Co. A manera de resumen, se presenta la Tabla 4.2 donde se exhiben todas las fases cristalinas observadas para las muestras de Co-Ce y Co-Ce-Sn calcinadas y usadas en reacción.

Tabla 4.2. Fases cristalinas observadas en los materiales calcinados y usados.

Muestra	Calcinada		Usada		
	DRX	Raman	T = 350 °C (15 h) DRX	T = 350 °C (15 h) Raman	T = 400 °C (5 h) Raman
15Co/CeO ₂	CeO ₂ , Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄	CeO ₂ , Co ⁰	C (Grafítico y desordenado)	CeO ₂ , C (Grafítico y desordenado)
15Co/CeSn(5%)	CeO ₂ Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄	CeO ₂	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄

iii. Oxidación a temperatura programada – Determinación de depósitos carbonosos

Las diferentes técnicas de caracterización fisicoquímicas de los materiales usados mostraron la presencia de carbón depositado sobre los materiales de 15Co/CeO₂ usados.

Sin embargo, con el fin de cuantificar la cantidad de carbón se realizaron experiencias de oxidación a temperatura programada (TPO). Los perfiles de los materiales usados en la prueba de estabilidad se presentan en la Figura 4.11, y la cantidad de carbón formada se reporta en la Tabla 4.3. La muestra 15Co/CeO₂ posee un pico alrededor de 385 °C, que corresponde a 15,9 mgC_{gcat}⁻¹h⁻¹, mientras que en la muestra 15Co/CeSn(5%) no se evidencia ningún pico, indicando que no ocurren las reacciones productoras de depósitos carbonosos en este material, en coincidencia con lo observado mediante espectroscopia Raman (Figura 4.10).

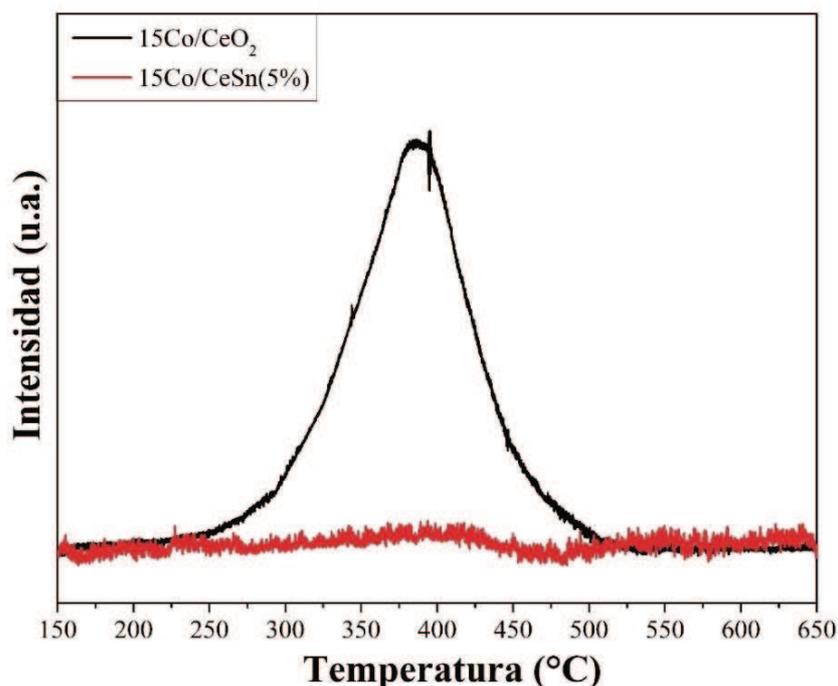


Figura 4.11. TPO de las muestras 15Co/CeO₂ y 15Co/CeSn(5%) después del test de estabilidad en la RDGA. GHSV = 112000 h⁻¹, T = 350 °C, t = 15 h, H₂O/CO = 3, 40% CO en Ar.

Tabla 4.3. Cantidad de carbón producido en los catalizadores usados en la RDGA a 350 °C.

Muestra	GHSV (h ⁻¹)	^a X _{CO} (%)	^a S _{H2} (%)	mgC _{gmat} ⁻¹ h ⁻¹
15Co/CeO ₂	28000	97	72	0,12
	56000	89	89	17,00
	112000	79	96	15,90
15Co/CeSn(5%)	28000	72	100	0,00
	56000	59	100	0,00
	112000	45	100	1,10

^aConversión y selectividad al final de cada prueba.

Los resultados de TPO para los materiales usados en diferentes GHSV a 350 °C se presentan en la Figura 4.12. Para la muestra 15Co/CeO₂ (Figura 4.12a), se observa un pico alrededor de 350 °C, para este material la cantidad de carbón depositado disminuye con el

aumento en la conversión de CO (Tabla 4.3), lo cual sugiere que, en condiciones más cercanas al equilibrio, la metanación se ve más favorecida que la formación de carbón.

Por otra parte, en los perfiles de TPO de la muestra 15Co/CeSn(5%) (Figura 4.12b), no se detecta la generación significativa de depósitos de carbón, lo cual indica que el Sn en el catalizador no solo inhibe la metanación, sino también la de carbón.

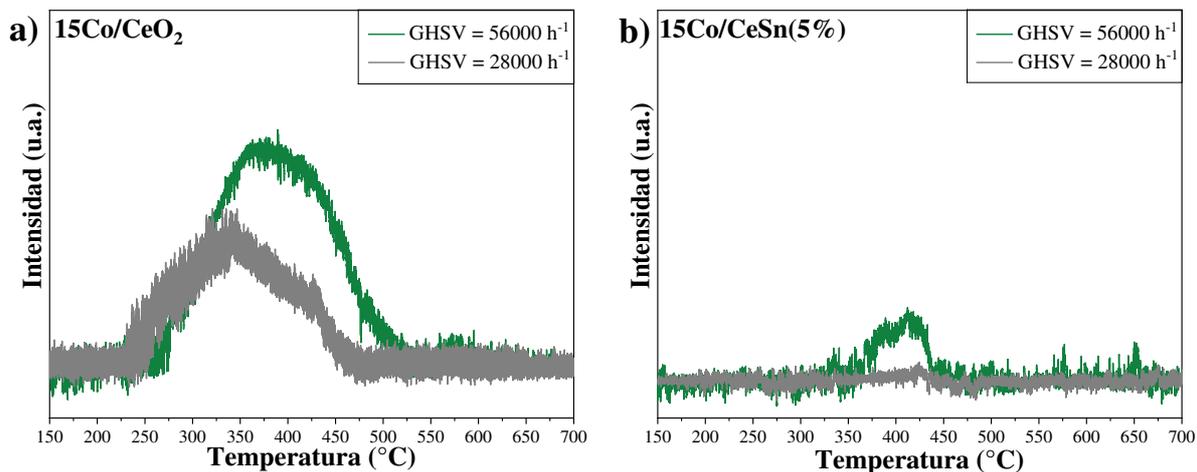


Figura 4.12. TPO de las muestras a) 15Co/CeO₂ y b) 15Co/CeSn(5%) usadas en la RDGA a diferentes GHSV. T = 350 °C, t = 5 h, H₂O/CO = 3, 40% CO en Ar.

Si bien en el material 15Co/CeO₂ se evidencia la formación de carbón, en la prueba de estabilidad no se observó una pérdida de conversión significativa durante las 15 h del proceso, y esto está relacionado con el tipo de carbón depositado en el material. Entonces, para determinar la morfología y disposición del carbón depositado sobre los catalizadores usados en la prueba de estabilidad, se realizó un análisis mediante microscopía TEM (Figura 4.13). Para el caso de la muestra de Co-Ce se observa la presencia de carbón tipo filamentos, el cual se señaló con los recuadros rojos y flechas en la Figura 4.13a y Figura 4.13b, filamento que crece desde los soportes hacia el exterior.

La desactivación de los catalizadores por presencia de depósitos de carbón es causada por el bloqueo de los sitios activos del material, donde la especie de carbón que se deposita preferencialmente en estos sitios es el carbón gráfico [13,15]. Sin embargo, como se observó por DRX y Raman, en el material se detectó la presencia de carbón desordenado o amorfo. Lo que, sumado a la morfología filamentos del carbón, explicaría la estabilidad de los catalizadores de Co-Ce. Por su parte, en la muestra de Co-Ce-Sn (Figura 4.13(c-d)) no se observó ninguna partícula carbonácea, lo cual se corresponde con lo observado mediante Raman y TPO, donde la cantidad de carbón producida es despreciable.

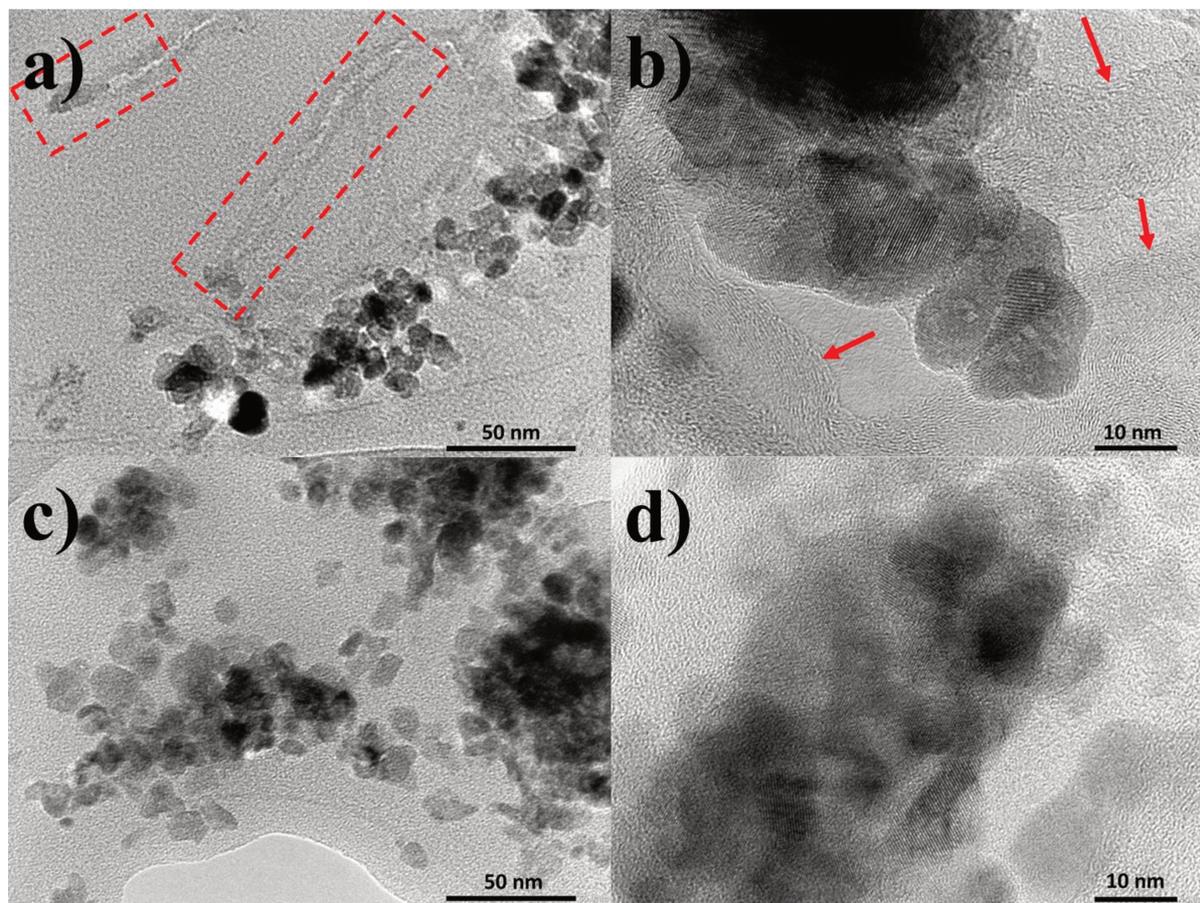


Figura 4.13. Imágenes TEM de las muestras 15Co/CeO₂ (a-b) y 15Co/CeSn(5%) (c-d) usadas en la prueba de estabilidad. GHSV = 112000 h⁻¹, T = 350 °C, t = 15 h, H₂O/CO = 3, 40% CO en Ar.

Como se mencionó previamente, el carbón se puede producir a través de diferentes reacciones, como el consumo de CO o CO₂ en la reacción de Boudouard, y la descomposición de metano. En el caso de la reacción de Boudouard, se asocia con la fuerte quimisorción del CO y/o CO₂, como han concluido diferentes autores [16–19]. En ese mismo sentido, se ha reportado que el uso de estaño como promotor en reacciones de reformado seco, usando catalizadores basados en níquel contribuye a disminuir la formación de carbón, particularmente asociado a la disminución de CO₂ quimisorbido en el catalizador [20,21].

Por otro lado, se observó que catalizadores de cobalto conducen a la formación de metano, que podría producir depósitos de carbono a través de su descomposición como concluyen Wang et al [22] utilizando catalizadores basados en Co en la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua, Smal et al [13] usando catalizadores de Ni en el reformado en seco de metano, y Tojira et al [11] con materiales de Ni-CeO₂ en la RDGA.

Con el fin de entender el desempeño del catalizador 15Co/CeSn(5%) en la RDGA, es importante remarcar el rol de las diferentes especies de los elementos presentes e involucradas en la reacción.

Globalmente, el CeO₂ provee las vacancias de oxígeno y su movilidad [1,2,23], al mismo tiempo que puede disociar las moléculas de agua durante la reacción [14,24]. Por otra parte, es bien sabido que el Co metálico puede adsorber el monóxido de carbono [25], una etapa necesaria para que se lleve a cabo la RDGA. En ese orden de ideas, es importante recordar que el Sn presente en el material disminuye la cantidad de Co metálico del catalizador 15Co/CeSn(5%), debido a una mayor interacción metal-soporte, lo cual puede explicar su menor conversión de CO. Ahora, en relación con la selectividad hacia H₂ de los materiales con y sin Sn, se debe tener presente que el CeO₂ tiene una naturaleza básica, es decir, presenta sitios básicos superficiales, los cuales pueden interactuar con el CO y CO₂, mediante la quimisorción de estas moléculas, un parámetro importante para reacciones de formación de metano y carbón, como se muestra en las Ec. 4.1 a Ec. 4.4.

Zhang et al [2] estudiaron catalizadores de Ni-Sn-CeO₂ en la hidrogenación de CO₂, y encontraron que es necesaria una fuerte quimisorción del CO₂ para dar lugar a la formación de metano, la cual se logra con superficies ricas en sitios básicos. Un enlace estable entre el CO₂ y el soporte deriva en la formación de especies como el HCO₃^{*}, el cual actúa como un precursor del metano. En los catalizadores de Co-Ce-Sn de este trabajo se demostró que la presencia de Sn en el sólido disminuye la basicidad del soporte.

Por su parte, Paredes-Nunez et al [26] evaluaron el efecto del Sn en catalizadores de Co (15%*m/m*) soportado en Al₂O₃, empleados en la reacción de hidrogenación de CO, y observaron que el estaño en cantidades incluso menores al 1%*m/m* reduce la capacidad del Co metálico de disociar hidrógeno. A su vez, discriminaron las especies de CO adsorbido en lineal y puente o multi-enlazado, referido a si el CO se adsorbe formando un enlace coordinado con un átomo de Co, o varios átomos de Co, respectivamente. El CO puente tiene mayor facilidad de hidrogenarse a menores temperaturas que el lineal, para dar paso a la formación de metano. Entonces, el estaño presente en estos materiales disminuyó la cantidad de CO adsorbido en el material, por su selectividad hacia la adsorción de CO meramente lineal.

En resumen, el Co metálico es activo para la RDGA, pero a su vez, la adsorción de CO en forma de puente y la disociación de hidrógeno en estas partículas, puede derivar en la formación de metano, que, a su vez, puede producir carbón a través de su descomposición.

Así, se sugiere que la inhibición de la formación de metano en los materiales con estaño está ligada a dos factores: La menor basicidad del material respecto al CeO₂ puro, y la menor cantidad de CO adsorbido en el Co metálico en forma de puente, que a su vez puede ser la razón de la menor conversión de CO en reacción.

En la Tabla 4.4 se presentan algunos catalizadores basados en CeO₂ para la RDGA en temperaturas entre 300-450 °C, y se exhiben también las condiciones de operación empleadas en cada caso, similares a las usadas en esta tesis.

Gupta et al [27] y Palma et al [28] estudiaron el efecto del estaño en catalizadores de 2%Pt-CeO₂ en la RDGA a temperaturas menores a 400 °C, evidenciando una selectividad hacia hidrógeno del 100% mediante la adición de estaño en cargas entre 1-20%*m/m*. Sin embargo, como se mencionó previamente, el uso de metales nobles como catalizadores limita su escalado a nivel industrial, dados los altos costes de estos metales, un problema similar al que se presenta al dopar el CeO₂ con metales como el La, Zr o Mn, los cuales han demostrado mejorar el desempeño de los catalizadores en la RDGA.

Los catalizadores de Co-Ce-Sn estudiados en este trabajo, particularmente el material 15Co/CeSn(5%), se muestra como un material con potencial uso en la RDGA en temperaturas intermedias. La síntesis de este material es simple y económica, a comparación con otros de los materiales listados en la Tabla 4.4; además, posee la capacidad de inhibir la formación de metano y carbón. Siendo un catalizador activo, estable y 100% selectivo hacia hidrógeno en las condiciones analizadas en este capítulo.

Tabla 4.4. Tabla comparativa de diferentes catalizadores reportados en la literatura para la RDGA.

Catalizador	Composición del flujo	Temperatura (°C)	GHSV (h⁻¹)	X_{CO} (%)	S_{H2} (%)	Referencia
1%Pt/1%Sn/CeZrO ₄	8%CO/30%H ₂ O/N ₂	350	10000	100	100	[28]
Ce _{0,8} Mn _{0,2} O ₂	^a 0,2%CO/Ar	350	21000	~65	100	[29]
15%Co/CeSn(5%)	18%CO/54%H ₂ O/N ₂	350	28000	72	100	Tesis
2%Pt/Ce _{0,8} Sn _{0,2} O ₂	10%CO/25%H ₂ O/36%H ₂ /N ₂	350	43000	75	100	[27]
15%Co/CeSn(5%)	18%CO/54%H ₂ O/N ₂	400	56000	89	100	Tesis
2%Ba/15%Co/CeO ₂	17%CO/10%CO ₂ /1%CH ₄ /13%H ₂ /55%H ₂ O/N ₂	350	143000	~68	~95	[30]
5 % Cu-Ni/CeLa5	8%CO/24%H ₂ O/45%H ₂ /N ₂	300	~354000	~45	~65	[31]
15%Co/Ce _{0,95} Zr _{0,05} O ₄	17%CO/10%CO ₂ /1%CH ₄ /13%H ₂ /55%H ₂ O/N ₂	350	637320	~10	100	[32]

^aAgua añadida mediante un burbujeador.

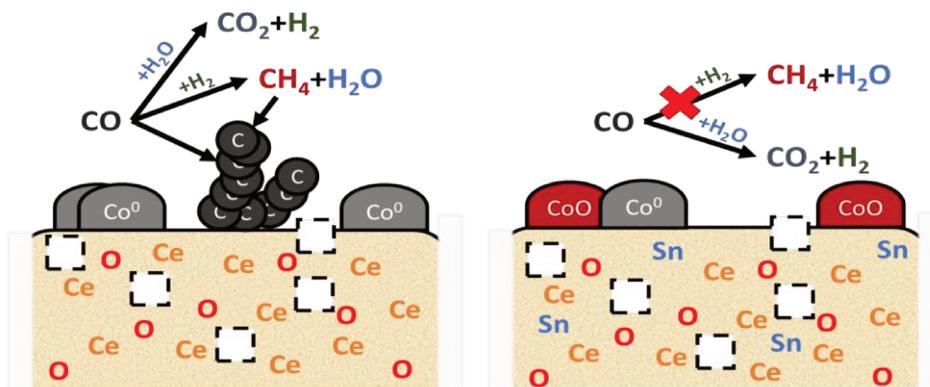
4.3. Conclusiones parciales

Los catalizadores de Co soportados en CeO_2 y $\text{CeSn}(X\%)$ se evaluaron en la reacción de desplazamiento del gas de agua, empleando diferentes condiciones de operación para estudiar los cambios en el desempeño de los catalizadores.

Los catalizadores de Co-Ce alcanzaron conversiones entre el 70-95%, en todas las condiciones de operación en que se probaron. Sin embargo, estos materiales dieron paso a la formación de metano y depósitos de carbón. En condiciones de reacción más cercanas al equilibrio se observó que la formación de metano se ve favorecida, y se disminuye la producción de carbón. El carbón es de naturaleza desordenada, y se forma en estructuras fibrilares, lo que explica por qué el material es estable hasta por 15 h de reacción continuas.

Por su parte, los catalizadores de Co-Ce-Sn presentan conversiones de CO entre 40-90% en las condiciones de operación empleadas. No obstante, estos materiales no presentaron indicios de la formación tanto de metano como de depósitos carbonosos. Además de ser activos en la reacción, los materiales son estables y 100% selectivos hacia hidrógeno proveniente de la RDGA. La razón por la cual la conversión de estos materiales es menor, se atribuye a una menor cantidad de Co metálico superficial, el cual es la especie activa de cobalto en la reacción.

Finalmente, se sugiere que el estaño disminuye la basicidad del CeO_2 y reduce la cantidad de H_2 disociado en el Co metálico, evitando así una fuerte quimisorción de CO o CO_2 en el catalizador, con lo que se disminuye la posibilidad de que se presenten reacciones secundarias durante la RDGA. Sin embargo, la presencia de estaño también aumenta la interacción metal-soporte, y la cantidad de CO adsorbido en el Co metálico disponible, lo que puede limitar la conversión del CO. En resumen, se demostró que con una carga de Sn del 5% es posible inhibir la formación de metano y carbón durante la RDGA, haciendo que la muestra 15Co/CeSn(5%) sea activa, selectiva y estable en todas las condiciones estudiadas, como se muestra en el Esquema 1, en comparación con la muestra 15Co/ CeO_2 .



Esquema 1. Representación de los catalizadores y reacciones presentes durante el proceso.

4.4. Referencias

- [1] L. Atzori, E. Rombi, D. Meloni, M.F. Sini, R. Monaci, M.G. Cutrufello, CO and CO₂ Co-Methanation on Ni/CeO₂-ZrO₂ Soft-Templated Catalysts, *Catalysts* 9 (2019) 415. <https://doi.org/10.3390/catal9050415>.
- [2] Z. Zhang, Y. Tong, X. Fang, J. Xu, X. Xu, X. Wang, Interface-dependent activity and selectivity for CO₂ hydrogenation on Ni/CeO₂ and Ni/Ce_{0.9}Sn_{0.1}O_x, *Fuel* 316 (2022) 123191. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123191>.
- [3] T.R. Mignoli, T.L.R. Hewer, R.M.B. Alves, M. Schmal, Reduced graphene oxide (rGO) as new support of cobalt/lanthanum oxide for the water gas shift reaction (WGS), *Applied Catalysis A: General* 635 (2022) 118553. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118553>.
- [4] L.M. Cornaglia, J. Múnera, S. Irusta, E.A. Lombardo, Raman studies of Rh and Pt on La₂O₃ catalysts used in a membrane reactor for hydrogen production, *Applied Catalysis A: General* 263 (2004) 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.003>.
- [5] K. Li, Q. Liu, H. Cheng, M. Hu, S. Zhang, Classification and carbon structural transformation from anthracite to natural coaly graphite by XRD, Raman spectroscopy, and HRTEM, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 249 (2021) 119286. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119286>.
- [6] L.E. Gómez, J.F. Múnera, B.M. Sollier, E.E. Miró, A.V. Boix, Raman in situ characterization of the species present in Co/CeO₂ and Co/ZrO₂ catalysts during the COPrO_x reaction, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 4993–5002. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.099>.
- [7] D. Damma, T. Boningari, P.G. Smirniotis, High-temperature water-gas shift over Fe/Ce/Co spinel catalysts: Study of the promotional effect of Ce and Co, *Molecular Catalysis* 451 (2018) 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.10.013>.
- [8] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- [9] O. Arbeláez, T.R. Reina, S. Ivanova, F. Bustamante, A.L. Villa, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Mono and bimetallic Cu-Ni structured catalysts for the water gas shift reaction, *Applied Catalysis A: General* 497 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.041>.
- [10] H.A. Gabbar, D. Lisi, M. Aboughaly, V. Damideh, I. Hassen, Modeling of a Plasma-Based Waste Gasification System for Solid Waste Generated Onboard of Typical Cruiser Vessels Used as a Feedstock, *Designs* 4 (2020) 33. <https://doi.org/10.3390/designs4030033>.
- [11] O. Tojira, P. Tepamatr, Catalytic Activity of Ni Based Materials Prepared by Different Methods for Hydrogen Production via the Water Gas Shift Reaction, *Catalysts* 13 (2023) 176. <https://doi.org/10.3390/catal13010176>.
- [12] P. Pinheiro, M.C. Schouler, P. Gadelle, M. Mermoux, E. Dooryhée, Effect of hydrogen on the orientation of carbon layers in deposits from the carbon monoxide disproportionation reaction over Co/Al₂O₃ catalysts, *Carbon* 38 (2000) 1469–1479. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00002-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00002-6).
- [13] E. Smal, Y. Bepalko, M. Arapova, V. Fedorova, K. Valeev, N. Ereemeev, E. Sadovskaya, T. Krieger, T. Glazneva, V. Sadykov, M. Simonov, Carbon Formation during Methane Dry Reforming over Ni-Containing Ceria-Zirconia Catalysts, *Nanomaterials* 12 (2022) 3676. <https://doi.org/10.3390/nano12203676>.

- [14] Y.-L. Lee, A. Jha, W.-J. Jang, J.-O. Shim, K.-W. Jeon, H.-S. Na, H.-M. Kim, D.-W. Lee, S.-Y. Yoo, B.-H. Jeon, J.W. Bae, H.-S. Roh, Optimization of Cobalt Loading in Co–CeO₂ Catalyst for the High Temperature Water–Gas Shift Reaction, *Top Catal* 60 (2017) 721–726. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0776-2>.
- [15] O. Goerke, P. Pfeifer, K. Schubert, Water gas shift reaction and selective oxidation of CO in microreactors, *Applied Catalysis A: General* 263 (2004) 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.11.036>.
- [16] E.V. Matus, I.Z. Ismagilov, S.A. Yashnik, V.A. Ushakov, I.P. Prosvirin, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, Hydrogen production through autothermal reforming of CH₄: Efficiency and action mode of noble (M = Pt, Pd) and non-noble (M = Re, Mo, Sn) metal additives in the composition of Ni-M/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 33352–33369. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.011>.
- [17] L. Foppa, M.-C. Silaghi, K. Larmier, A. Comas-Vives, Intrinsic reactivity of Ni, Pd and Pt surfaces in dry reforming and competitive reactions: Insights from first principles calculations and microkinetic modeling simulations, *Journal of Catalysis* 343 (2016) 196–207. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.030>.
- [18] C. Liang, H. Tian, G. Gao, S. Zhang, Q. Liu, D. Dong, X. Hu, Methanation of CO₂ over alumina supported nickel or cobalt catalysts: Effects of the coordination between metal and support on formation of the reaction intermediates, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 531–543. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.195>.
- [19] P. Riani, G. Garbarino, T. Cavattoni, F. Canepa, G. Busca, Unsupported cobalt nanoparticles as catalysts: Effect of preparation method on catalytic activity in CO₂ methanation and ethanol steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019) 27319–27328. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.228>.
- [20] T. Stroud, T.J. Smith, E. Le Saché, J.L. Santos, M.A. Centeno, H. Arellano-Garcia, J.A. Odriozola, T.R. Reina, Chemical CO₂ recycling via dry and bi reforming of methane using Ni-Sn/Al₂O₃ and Ni-Sn/CeO₂-Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 224 (2018) 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.047>.
- [21] G. Pantaleo, V.L. Parola, M.L. Testa, A.M. Venezia, CO₂ Reforming of CH₄ over SiO₂-Supported Ni Catalyst: Effect of Sn as Support and Metal Promoter, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 18684–18694. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02193>.
- [22] L. Wang, H. Liu, Y. Chen, S. Yang, Reverse water–gas shift reaction over co-precipitated Co–CeO₂ catalysts: Effect of Co content on selectivity and carbon formation, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 3682–3689. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.048>.
- [23] G. Varvoutis, M. Lykaki, E. Papista, S.A.C. Carabineiro, A.C. Psarras, G.E. Marnellos, M. Konsolakis, Effect of alkali (Cs) doping on the surface chemistry and CO₂ hydrogenation performance of CuO/CeO₂ catalysts, *Journal of CO₂ Utilization* 44 (2021) 101408. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101408>.
- [24] Y.-L. Lee, K.-J. Kim, G.-R. Hong, H.-S. Roh, Target-oriented water–gas shift reactions with customized reaction conditions and catalysts, *Chemical Engineering Journal* 458 (2023) 141422. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141422>.
- [25] X.-C. Sun, K. Yuan, W.-D. Hua, Z.-R. Gao, Q. Zhang, C.-Y. Yuan, H.-C. Liu, Y.-W. Zhang, Weakening the Metal–Support Interactions of M/CeO₂ (M = Co, Fe, Ni) Using a NH₃-Treated CeO₂ Support for an Enhanced Water–Gas Shift Reaction, *ACS Catal.* 12 (2022) 11942–11954. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03664>.

- [26] A. Paredes-Nunez, D. Lorito, L. Burel, D. Motta-Meira, G. Agostini, N. Guilhaume, Y. Schuurman, F. Meunier, CO Hydrogenation on Cobalt-Based Catalysts: Tin Poisoning Unravels CO in Hollow Sites as a Main Surface Intermediate, *Angew. Chem.* 130 (2018) 556–559. <https://doi.org/10.1002/ange.201710301>.
- [27] A. Gupta, M.S. Hegde, Ce_{0.78}Sn_{0.2}Pt_{0.02}O_{2-δ}: A new non-deactivating catalyst for hydrogen production via water-gas shift reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 279–288. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.034>.
- [28] V. Palma, M. Martino, D. Pisano, P. Ciambelli, Catalytic activities of bimetallic catalysts for low temperature water gas shift reaction, *Chemical Engineering Transactions* 52 (2016) 481–486. <https://doi.org/10.3303/CET1652081>.
- [29] L. Bhairi, S. Sarker, S. Ch., Improved performance of Mn ion substituted Ceria nanospheres for water gas shift reaction: Influence of preparation conditions, *Materials Research Bulletin* 103 (2018) 309–318. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.037>.
- [30] Y.L. Lee, A. Jha, W.J. Jang, J.O. Shim, C.V. Rode, B.H. Jeon, J.W. Bae, H.S. Roh, Effect of alkali and alkaline earth metal on Co/CeO₂ catalyst for the water-gas shift reaction of waste derived synthesis gas, *Applied Catalysis A: General* 551 (2018) 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.12.009>.
- [31] E. Poggio-Fraccari, A. Rozenblit, F. Mariño, Low-Cost Catalysts for the Water Gas Shift Reaction Based on Cu–Ni on La-Promoted Ceria, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2018 (2018) 2865–2873. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800048>.
- [32] J.-H. Kim, J.-E. Kim, H.-M. Kim, D.-W. Jeong, Characteristics and performance of the Co–CeO₂ catalyst as a function of the promoter (La, Pr, and Zr) used in high temperature water gas shift reaction, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 12981–12991. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.147>.

Capítulo 5 - Síntesis, modificación del MgO y su desempeño en la captura de CO₂

Introducción

En este capítulo se presenta el desarrollo de materiales basados en MgO para la captura de CO₂ a temperaturas intermedias. Inicialmente, se sintetizó el MgO usado como material de referencia mediante la precipitación de su precursor; posteriormente, se realizó la modificación del óxido a través de la metodología de hidratación y deshidratación secuencial, con la cual se buscó obtener una variación de las propiedades fisicoquímicas del MgO involucradas en la captura de CO₂. Además, se estudió el efecto del agregado de ácidos orgánicos al medio empleado en la hidratación. Para el uso del MgO, y MgO modificado en la captura de CO₂, se realizó la impregnación con sales de sodio, las cuales actúan como catalizadores de transferencia de fase entre el CO₂ y MgO mejorando así su capacidad de captura. Los materiales se caracterizaron mediante diferentes técnicas, y posteriormente, se evaluaron en un ciclo de captura de CO₂ para determinar el efecto de las modificaciones sobre las propiedades de captura.

5.1. Efecto de las condiciones de hidratación sobre las propiedades fisicoquímicas del MgO

Como se mencionó en el Capítulo 1, sección 1.3.1, la modificación del MgO se realiza a través de la hidratación del sólido en agua, la cual da paso a la obtención de hidróxido de magnesio, que al deshidratarse nuevamente recupera la fase de MgO con diferentes propiedades (Tamaño de cristalita, volumen de poros, basicidad, etc.) a la del material de partida. Sin embargo, para mejorar las propiedades del MgO es necesario realizar un análisis de la influencia de las condiciones de operación, tanto de hidratación como de deshidratación sobre las propiedades del material.

De esta manera, primero se realizó un análisis de las condiciones de **hidratación**, específicamente, la temperatura de hidratación del proceso, manteniendo las condiciones de deshidratación constantes. El estudio se enfocó en la temperatura de hidratación, por lo que se realizó la modificación en agua desionizada a 30 °C, 45 °C y 80 °C, donde el MgO se dispersó durante 5 h a la temperatura seleccionada, luego el material se filtró y se secó a 110 °C.

La deshidratación se realizó bajo calcinación a 400 °C por 1 h, con una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Estas muestras llevan por nombre MxC, donde la x representa la temperatura de hidratación, y posteriormente, se guardaron en un desecador hasta su uso.

Finalmente, para determinar el desempeño en la captura de CO₂ de los materiales de MgO modificados es necesario realizar la impregnación de sales de metales alcalinos, que, como se mencionó en el Capítulo 1, sección 1.3.2, con el fin de eliminar las limitaciones difusionales del MgO y mejorar el contacto entre el CO₂ con el MgO a través de la formación de la interfase de las sales fundidas en la superficie del sorbente. Particularmente, para esta tesis se empleó la mezcla de nitrato y nitrito de Sodio en relación 0,07:0,04:1 respecto al MgO, las cuales forman una mezcla eutéctica, lo que facilita su fusión a la temperatura de operación de la captura de CO₂. Cabe resaltar que esta impregnación se realizó previo a la etapa de captura.

5.1.1. Cambios en la fase cristalina de los materiales

Los cambios de la fase cristalina de los materiales, durante las etapas de hidratación y deshidratación se determinaron a través de la difracción de rayos X. La Figura 5.1(a) se observa que la muestra MgO presenta los picos asociados a la fase periclase del MgO (COD ID: 1000053), mientras que las muestras MxC hidratadas, y posteriormente secadas a 110 °C por 14 h, presentan picos correspondientes a la fase brucita del hidróxido de magnesio (COD ID: 1010484); además, no se observan picos correspondientes al MgO, lo que indica que hubo una transición completa de fases del MgO hacia Mg(OH)₂ bajo las condiciones del tratamiento.

En la Figura 5.1b, se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras MxC deshidratadas, así mismo se presenta la muestra MgO como referencia, donde se observa que todos los materiales poseen la fase periclase del MgO, aunque la intensidad y ancho de los picos no es la misma en todos los casos, debido a que, con el aumento en la temperatura del tratamiento, se obtienen picos más esbeltos e intensos.

En la Tabla 5.1 se muestra el tamaño de cristalita para todos los materiales deshidratados, donde se aprecia una reducción de hasta 3 nm en los materiales MxC respecto al MgO de partida. Asimismo, se evidencia una relación directa entre la temperatura del tratamiento y el tamaño de la cristalita, pues, la muestra M30C tiene un tamaño de 4,0 nm, mientras que la M80C alcanza valores de 4,6 nm. Si bien la diferencia no es significativa, es pertinente notificar dicha relación.

Según los resultados reportados en la literatura, la disminución general del tamaño de la cristalita puede estar ligado a la ruptura de los cristales por la tensión de las partículas de Mg(OH)₂ durante su descomposición [1,2], lo cual es coherente con la evolución de la fase cristalina del material durante las etapas de hidratación y deshidratación, teniendo en cuenta que el tamaño de cristalita de los materiales hidratados, es decir, mientras poseen la fase cristalina del hidróxido de magnesio, es similar a la del MgO inicial, teniendo un valor de 7,1 nm, para la muestra M45C, que posteriormente disminuye hasta 4,3 nm después de su calcinación a 400 °C.

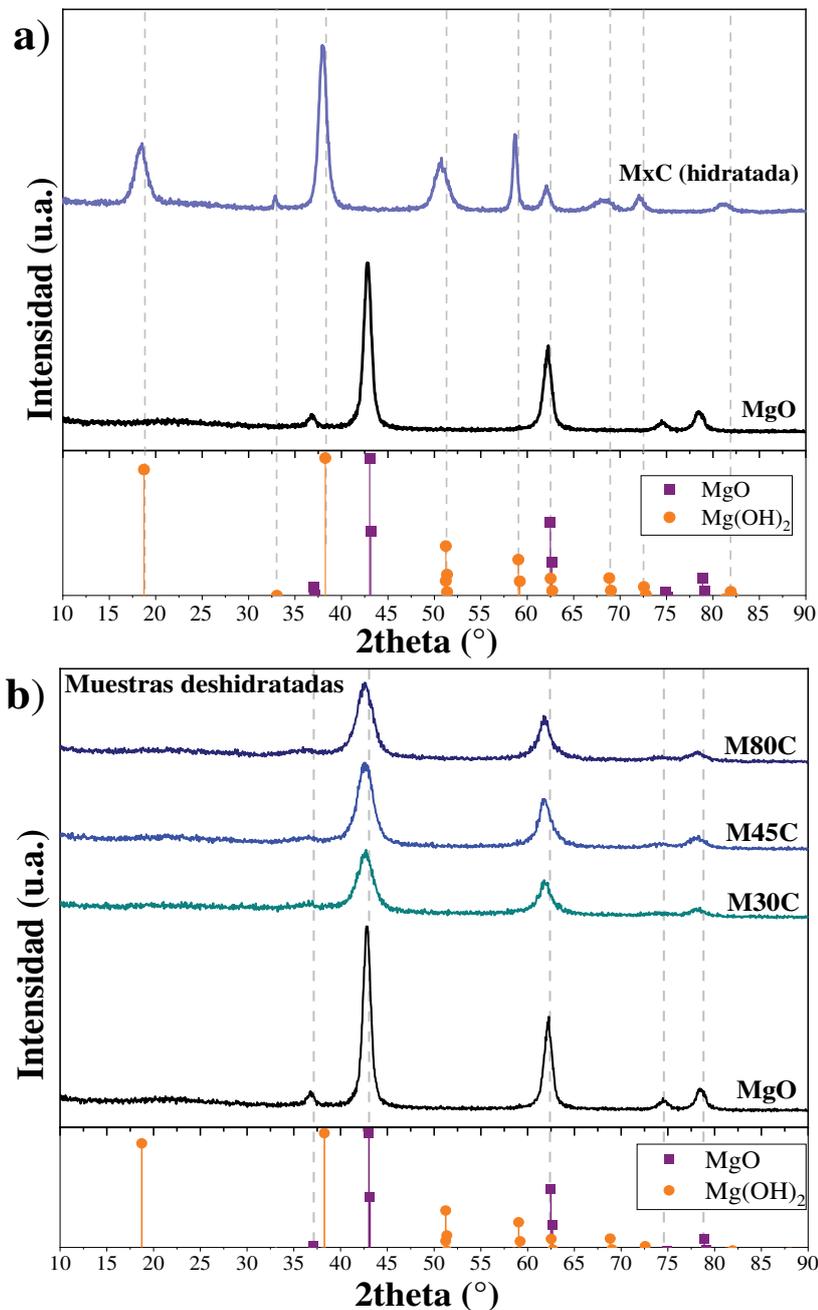


Figura 5.1. Difractograma de rayos X del MgO a) MxC hidratada a 45 °C y b) MxC deshidratadas.

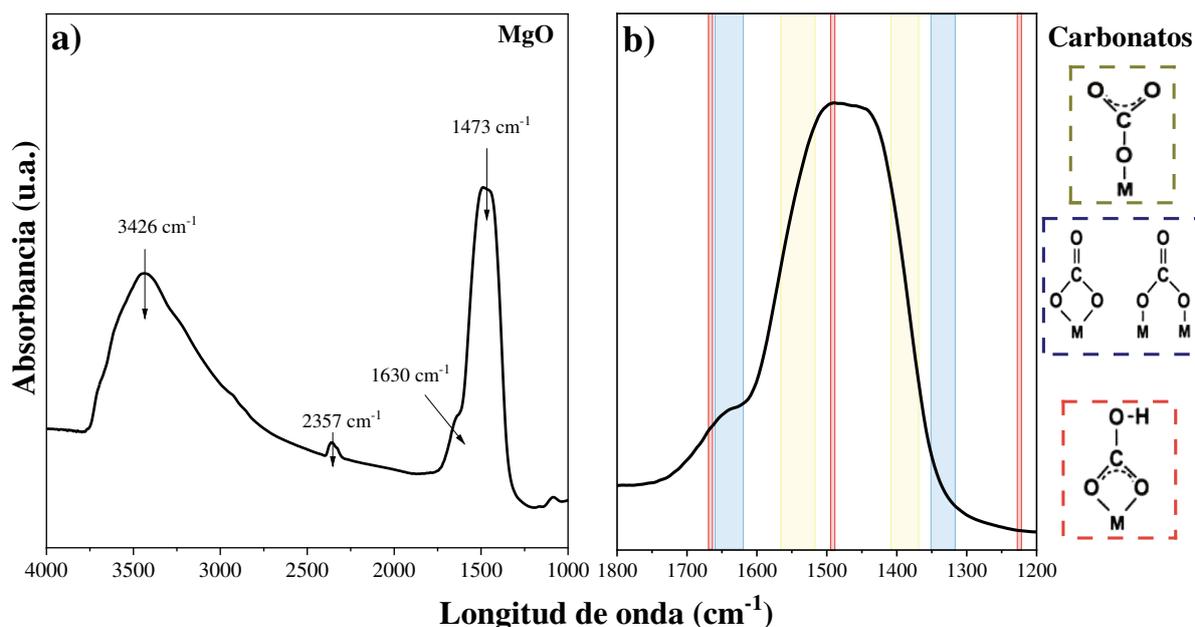
Tabla 5.1. Tamaño de cristalita y propiedades texturales de las muestras MgO y MxC deshidratados.

Muestra	d_{Sch} (nm)	S_{BET} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	V_{IP} (cm ³ /g)	V_{total} (cm ³ /g)	Basicidad (mmolCO ₂ /g)
MgO	7,5	20	0,00	0,01	0,04	0,05	0,58
M30C	4,0	110	0,00	0,14	0,06	0,20	0,77
M45C	4,3	110	0,00	0,07	0,43	0,50	0,87
M80C	4,6	150	0,00	0,09	0,51	0,60	1,21

5.1.2. Análisis por espectroscopia infrarroja

Con el fin de complementar el análisis realizado por DRX, y comprender lo que sucede durante la etapa de hidratación del MgO, se realizó un análisis mediante Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) de las muestras hidratadas y deshidratadas. Inicialmente, se analizó el MgO original, como se presenta en la Figura 5.2a, donde se observan dos bandas alrededor de 3426 cm⁻¹ y 2357 cm⁻¹, las cuales se asocian con el agua y el CO₂ fisisorbido del ambiente, respectivamente [3,4].

En la Figura 5.2b se presenta la región 1800-1200 cm⁻¹ del mismo espectro, donde se observa una banda ancha y pronunciada alrededor de 1473 cm⁻¹, y un hombro alrededor de 1630 cm⁻¹. La banda en 1630 cm⁻¹ se asocia principalmente con el agua fisisorbida (*bending* del grupo OH), la cual se corresponde con la banda de 3426 cm⁻¹ mencionada previamente [4,5]. Por otro lado, la banda alrededor de 1450 cm⁻¹ puede asociarse con el solapamiento de bandas ligadas a los modos vibracionales de diferentes carbonatos depositados sobre la superficie del MgO, como sugieren diversos autores [5–7].

Figura 5.2. Espectro FTIR de la muestra MgO en el rango a) 4000-1000 cm⁻¹ y b) 1800-1200 cm⁻¹.

Profundizando en el análisis de los carbonatos, se sabe que en la superficie del MgO se pueden formar, de manera espontánea y por exposición al ambiente, carbonatos monodentados, bidentados y bicarbonatos, los cuales se posicionan en el espectro alrededor de 1560-1510 cm^{-1} y 1400-1360 cm^{-1} para los carbonatos monodentados [8,9], 1650-1610 y 1340-1320 cm^{-1} en el caso de los carbonatos bidentados [8,10,11], y finalmente en 1650, 1480 y 1220 cm^{-1} para los bicarbonatos [8,11,12]. Cabe resaltar que estos rangos, al igual que la posición específica de otras bandas asociadas a grupos funcionales, presentes en el MgO, pueden desplazarse a mayor o menor número de onda por factores como la humedad relativa del ambiente [13,14].

En la Figura 5.3 se presenta el espectro FTIR de la muestra M45C hidratada y deshidratada, donde, a diferencia de la muestra MgO, el material hidratado exhibe las bandas en 3702 y 3641 cm^{-1} , algunos autores mencionan de manera general que es trata de las vibraciones tipo *stretching* asimétrico y simétrico, respectivamente [10,15], mientras que otros mencionan la posibilidad de clasificar las bandas según si se trata de un OH posicionado en las esquinas y bordes o el OH interlamilar [16–18]. Por lo que de manera general se atribuye a la vibración de los oxhidrilos, lo cual concuerda con lo observado previamente por DRX, donde se observó que la muestra hidratada posee la fase brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) lo que explica la presencia de estos grupos OH de red. Así mismo, la muestra posee las bandas en 3426 y 1637 cm^{-1} , asociada al agua adsorbida, como se mencionó previamente para el MgO.

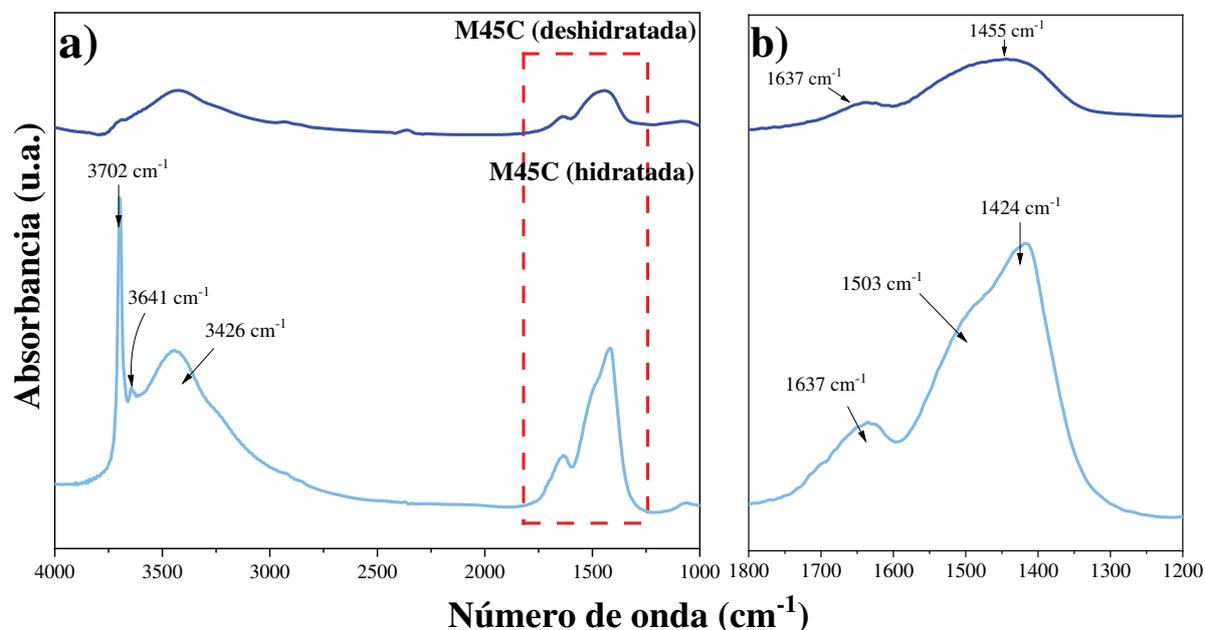


Figura 5.3. Espectro FTIR de la muestra M45C en el rango a) 4000-1000 cm^{-1} y b) 1800-1200 cm^{-1} .

Adicionalmente, en el espectro se observa una banda pronunciada alrededor de 1424 cm⁻¹, con un hombro en 1503 cm⁻¹, la cual es diferente a la banda en 1455 cm⁻¹ evidenciada en la muestra MgO, lo que sugiere una redistribución en la relación de los carbonatos superficiales de la muestra con el tratamiento realizado, dado que el MgCO₃ es insoluble en agua [19].

Finalmente, para la muestra M45C deshidratada se observa, de manera general el mismo espectro de la muestra MgO, lo cual sugiere una completa deshidratación del material, como se concluyó a través del análisis realizado por DRX, donde el material presenta únicamente picos asociados a la fase periclasa del MgO. Añadiendo que, se mantienen las bandas en 1637 y 1455 cm⁻¹, observadas en el MgO, de carbonatos formados de manera espontánea por el contacto del sólido con el ambiente.

5.1.3. Propiedades texturales

En la Figura 5.4a se presentan las isotermas de nitrógeno de los materiales MgO y MxC, donde se puede apreciar que la muestra MgO presenta una capacidad de adsorción de N₂ mucho menor a la de las muestras MxC. La isoterma de la muestra MgO es tipo II, y presenta un bucle de histéresis tipo H3, asociado a poros tipo rendija, lo que indica que es un material no poroso, y de baja área superficial específica. Por otra parte, los materiales MxC presentan perfiles diferentes, acorde a la temperatura empleada, pues, la muestra M30C conserva la isoterma tipo II y la histéresis tipo H3 del MgO, alcanzando un mayor volumen de N₂ adsorbido. Por su parte, las muestras M45C y M80C poseen isotermas tipo IVa con histéresis tipo H3, lo cual indica que son materiales con un mayor volumen de poro al de las muestras MgO y M30C [20,21].

Ahora, al analizar la distribución de tamaño de poros de la Figura 5.4b, se observa que, en el caso del MgO no hay ningún pico relevante, por su parte las muestras MxC poseen distribuciones que tienden a ser bimodales. En la muestra M30C los picos están alrededor de 1,7 y 4,8 nm, por su parte las muestras M45C y M80C comparten los picos alrededor de 12 y 26 nm, teniendo una mayor altura los picos de la muestra M80C.

Las propiedades texturales de los materiales obtenidas a partir de las isotermas de nitrógeno se presentan en la Tabla 5.1, donde se observa que la muestra MgO posee un área superficial específica determinada por el método BET (S_{BET}) de 20 m²/g, y un volumen total de poros de 0,05 cm³/g; por su parte, las muestras MxC poseen áreas superiores a los 100 m²/g, así como un incremento en el volumen total de poros.

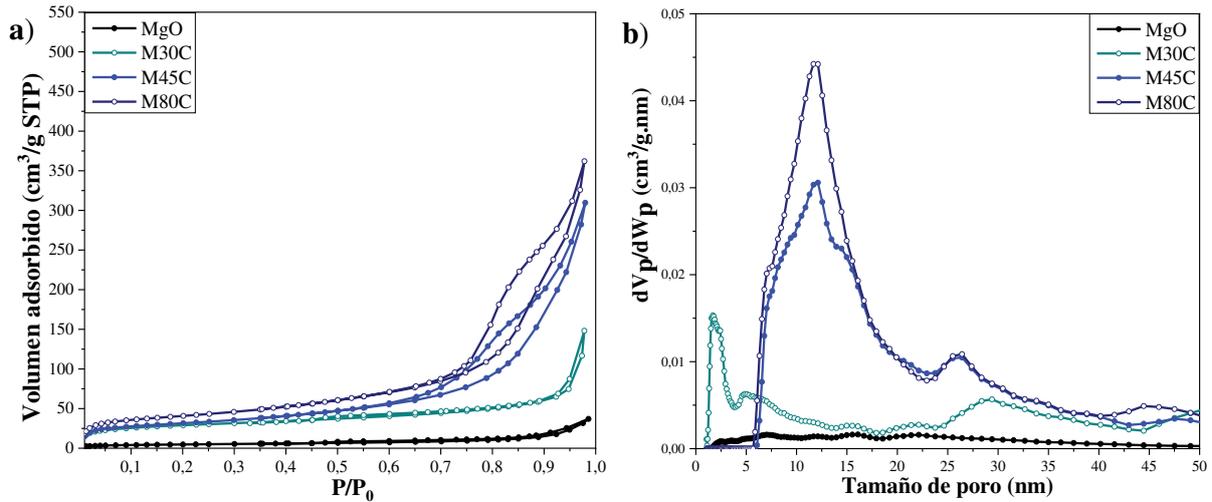


Figura 5.4. a) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y b) Distribución de tamaño de poro de las muestras MgO y MxC.

Es importante resaltar que los poros principalmente son interpartícula, es decir, los materiales tienen poros, canales o hendiduras que se generan por el agregado de las partículas, y que ninguno de los materiales posee microporos. Particularmente, las propiedades obtenidas por el material M30C, son similares a las del MgO modificado por Fan et al [22] al exponer el MgO en agua desionizada durante 14 h. Sin embargo, en el caso de la muestra M30C, no es necesaria la exposición por tanto tiempo para lograr hidratar completamente el MgO, sino que 5 h de hidratación son suficientes para la transformación del MgO en estas condiciones, ahorrando los costes energéticos y económicos del proceso.

5.1.4. Basicidad

La basicidad de un material es importante para su aplicación en la captura de CO₂ en temperaturas medias-altas, dado que éste es un gas de naturaleza ácida, por lo que su primera interacción con el sólido se da a través de estos sitios [22,23]. En los materiales de óxido de magnesio, los sitios básicos y su fuerza básica está definida por los oxígenos y su estado de coordinación, así como por los defectos de red [1,24]. De tal forma que, los oxígenos de red con menor número de coordinaciones son mucho más reactivos, y, por ende, poseen mayor fuerza básica, mientras que los sitios de mayor cantidad de enlaces coordinados son más estables, y por ello, forman sitios básicos débiles.

Los átomos de oxígeno de baja coordinación generalmente se encuentran en defectos de la red, así como en bordes y esquinas de los cristales [25,26]. Lo cual sugiere que MgO con partículas más pequeñas puedan tener una mayor cantidad de oxígenos terminales expuestos, y con ello, mayor cantidad de sitios básicos fuertes [6,22,23].

Mediante los tratamientos de hidratación-deshidratación se busca generar o exponer más de estos sitios básicos en el material, ya sea a través del incremento del área superficial de los sólidos, o por la generación de suficientes defectos en la red [27–29]. En la Figura 5.5 se presentan los perfiles de TPD-CO₂ de las muestras MgO y MxC, donde se puede observar en todos los casos, que los materiales comparten dos picos de intensidad similar alrededor de 82 °C y 130 °C. Ahora, la muestra MgO posee un pico alrededor de 305 °C, de mayor intensidad que los dos de menor temperatura, y en el caso de las muestras MxC, este pico aumenta en intensidad y se desplaza hacia mayores temperaturas de manera proporcional a la temperatura de la hidratación, alcanzando una posición a 347 °C, 348 °C y 384 °C, para las muestras M30C, M45C y M80C, respectivamente.

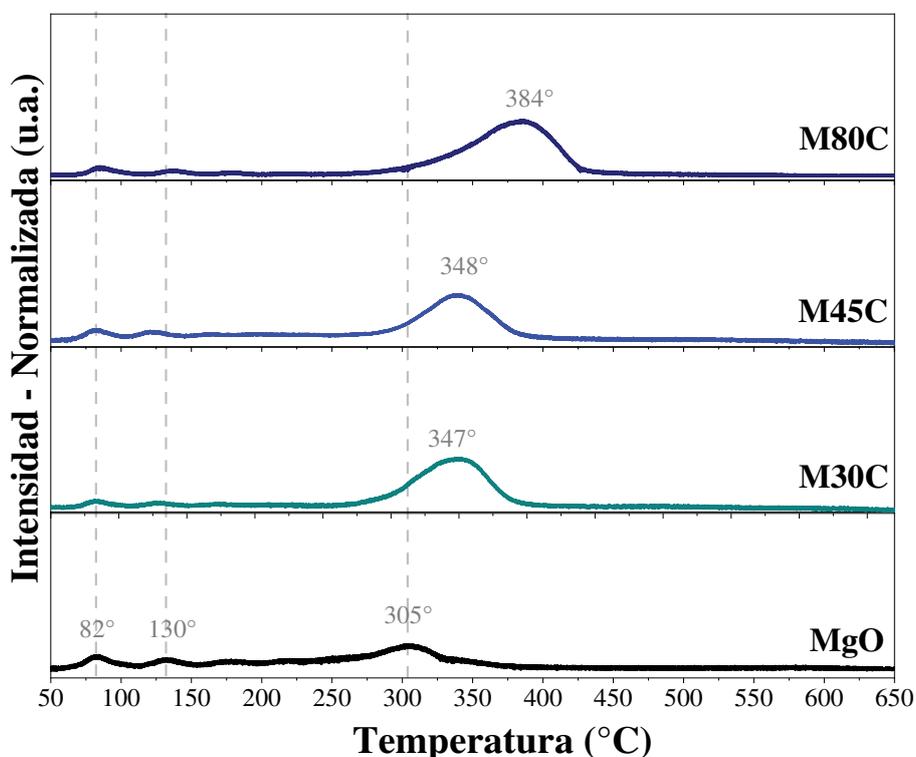


Figura 5.5. TPD-CO₂ de las muestras MgO y MxC.

En la Tabla 5.1 se presentan los valores de la concentración de sitios básicos y se puede apreciar que las muestras MxC poseen una concentración mayor a la de la muestra MgO, la cual aumenta con el aumento en la temperatura de la hidratación. En el caso de las muestras M30C y M45C, tanto el perfil como la concentración total son similares, pero la muestra M80C posee una mayor temperatura de desorción, así como mayor concentración de sitios total, alcanzando un aumento aproximado entre 25-30% para las muestras M30C y M45C, y del 100% para la muestra M80C, respecto a la muestra MgO.

Este aumento, como se mencionó previamente, puede estar ligado en primera instancia a un aumento significativo en el área superficial específica y el volumen de poros de los materiales MxC, lo que permitiría tener una mayor exposición de sitios básicos del MgO. Así mismo, la reducción del tamaño de cristalita evidenciada por DRX puede haber generado defectos de red que exponen nuevos oxígenos menos coordinados en los sólidos deshidratados, lo que no solo aumenta la concentración de sitios básicos, sino también la fuerza básica de los materiales modificados bajo este tratamiento.

Los reportes de la literatura asociados a la activación del MgO, para su uso como catalizador básico en reacciones de isomerización y condensación aldólica, a través de la hidratación-deshidratación, han mostrado, tanto un aumento en el área superficial específica de los materiales, como de su concentración de sitios, atribuyendo este cambio a cambios morfológicos, formación de partículas más pequeñas, y la exposición de nuevos átomos de oxígeno en red de los diferentes tipos mencionados previamente [6,22,23]. Aunque, claramente, en este caso se ve favorecida la presencia de oxígenos de bajo número de coordinación, que poseen la mayor fuerza básica entre los diferentes oxígenos en la red cristalina.

5.1.5. Morfología

En la Figura 5.6 se presentan las micrografías de las muestras MgO y MxC, donde, se puede observar un cambio significativo en su morfología. La muestra MgO (Figura 5.6a) está conformada por microbastones de diámetros entre 0,5 – 1,0 μm , y longitudes con valores en un rango mucho más amplio. El MgO es altamente sensible a cambios en su morfología, la cual está dictaminada por la fase metaestable que se forma durante su síntesis, influenciada tanto por el agente precipitante [30], como pH, temperatura y tiempo de síntesis [26], teniendo en común todas las fases intermedias su crecimiento anisotrópico [31,32]. Bajo las condiciones de síntesis empleadas, es más probable que la fase metaestable en la síntesis del MgO sea el carbonato hidratado de magnesio ($\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), como sugieren Jin et al [23] y Tuan et al [33], los cuales mencionan que la estructura laminar del sólido puede estar ligada a la fase hidromagnesita ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), mientras que los bastones se forman al tener un carbonato hidratado de magnesio, donde la velocidad de crecimiento de cristales es superior a la de la nucleación.

Por su parte, las muestras MxC poseen una morfología similar entre ellas, puesto que las partículas de los materiales son agregados de láminas con espesores entre 30 - 40 nm para las muestras M30C (Figura 5.6b) y M45C (Figura 5.6c), y espesores entre 60 - 70 nm para la muestra M80C (Figura 5.6d), aproximadamente.

Además del espesor, algo que difiere entre los agregados laminares de las muestras MxC es el grado de compactación de las láminas, el cual aumenta con el aumento en la temperatura de la etapa de hidratación. A través del análisis de la morfología de las muestras puede explicarse, por lo menos de forma parcial, los valores obtenidos para las propiedades texturales de los sólidos.

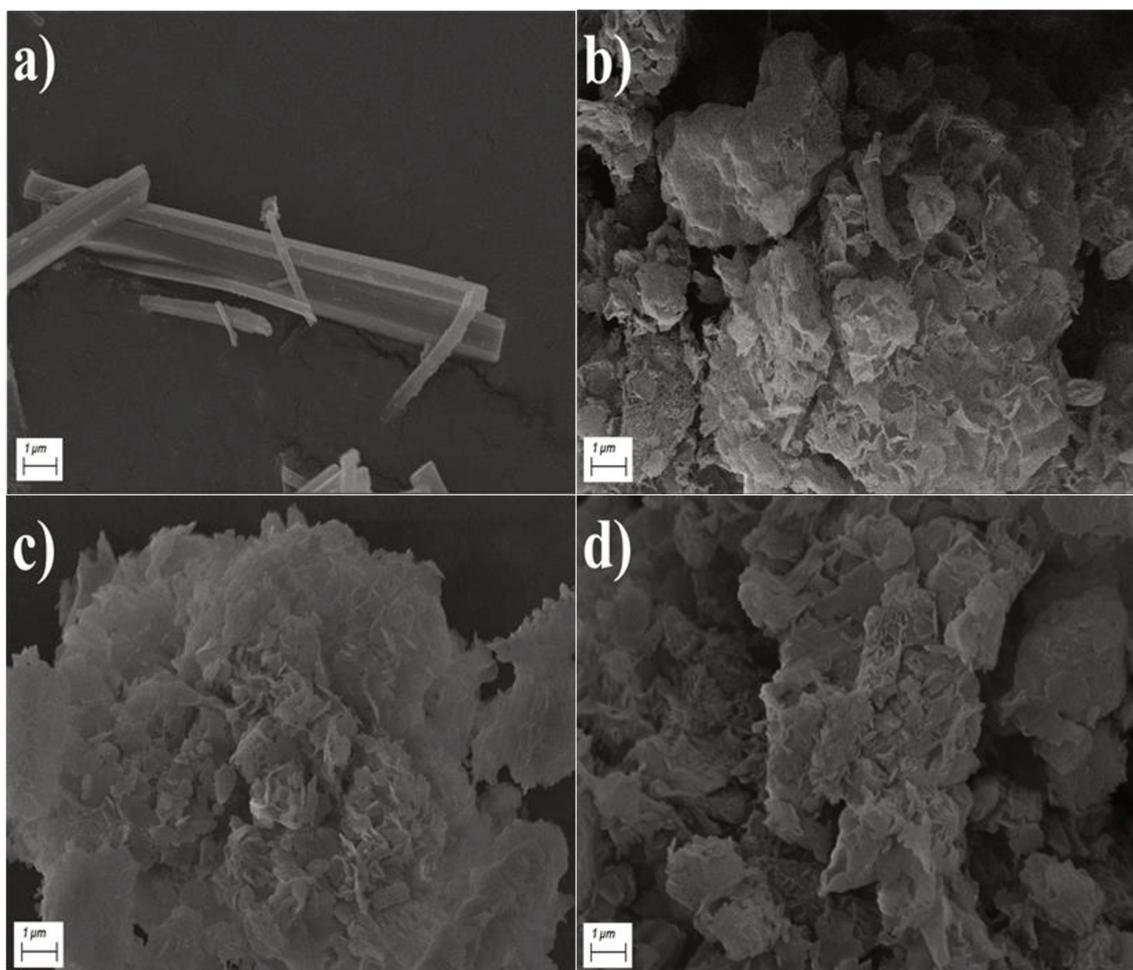


Figura 5.6. Micrográficas SEM de las muestras a) MgO, b) M30C, c) M45C y d) M80C.

De manera general, la morfología presentada por las muestras MxC es similar a la reportada por otros autores que sintetizaron Mg(OH)₂ mediante la hidratación del MgO [2,27], o que sintetizaron MgO partiendo del Mg(OH)₂ como fase metaestable [1,32], los cuales sugieren que al calentar el material para deshidratarlo y formar el óxido, se conserva la estructura de agregado de láminas característica de la brucita.

La muestra MgO, al ser agregados de bastones (o agujas), no presenta porosidad o área superficial significativa respecto a los materiales modificados. Las muestras MxC, dispuestas como agregados laminares, dan paso a la formación de más hendiduras y canales interpartícula en el *bulk* del material. Particularmente, la muestra M80C, al tener un mayor grado de compactación, posee la mayor área superficial y volumen de poro de este grupo de muestras.

A través de las caracterizaciones realizadas sobre los materiales MgO y MxC, se puede evidenciar cómo con la hidratación-deshidratación del MgO es posible modificar las propiedades fisicoquímicas del mismo, permitiendo obtener una reducción del tamaño de cristalita, aumento en el área superficial específica y volumen de poros de los materiales, así como un aumento en la concentración de sitios básicos del material. Mediante DRX y FTIR se evidenció la formación de la fase brucita (Mg(OH)₂) después de la hidratación del MgO, la cual desaparece y se recupera la fase periclasa del MgO posterior a la deshidratación del material. Como consecuencia de la transición de las fases periclasa-brucita-periclase se obtienen los diversos cambios morfológicos, que dan paso a los cambios en las propiedades del MgO después de los tratamientos.

Diversos autores que han usado esta técnica sobre el MgO, usado en esos casos como catalizador heterogéneo en reacciones de química fina, y han obtenido resultados similares, teniendo como principal diferencia el óxido de magnesio usado como material de partida, puesto que, la naturaleza inicial del mismo también condiciona las propiedades finales del MgO modificado [2,22,23]. En general se ha observado el aumento del área superficial, la concentración y fuerza de los sitios básicos, mientras que la morfología final de las partículas es similar a la evidenciada en esta Tesis, donde el MgO fue sintetizado por precipitación, teniendo ligeras diferencias en las dimensiones de las láminas del MgO modificado.

Particularmente, Fan et al [22] realizaron la modificación del MgO con esta técnica para la captura de CO₂, emplearon H₂O₂ como agente hidratante, obteniendo cambios significativos en las propiedades del MgO; sin embargo, en su caso el tratamiento requería la exposición de MgO a 40 °C por 14 h, lo cual requiere un elevado consumo energético, y mayor cuidado al utilizar peróxido de hidrógeno, dificultando su escalado a nivel industrial, como mencionaron los mismos autores.

5.1.6. Desempeño de las muestras MxC como sorbentes de CO₂

Como se mencionó en el Capítulo 1, sección 1.3.2, el agregado de sales de metales alcalinos estaría favoreciendo el contacto entre el MgO y CO₂, y con ello la formación del MgCO₃. Así que una vez analizadas las propiedades del MgO modificado, se realizó la impregnación de las sales fundidas de sodio, en una carga final de 18 %m/m, usando una relación molar 0,07:0,04:1 NaNO₃:NaNO₂:MgO, mediante impregnación a humedad incipiente, y posterior calcinación a 350 °C por 1 h en flujo de N₂, obteniendo así los materiales AMS-MgO y AMS-MxC.

Los materiales fueron evaluados en la captura de dióxido de carbono a 325 °C en un flujo de 40 mL/min de CO₂ puro, el seguimiento a los sorbentes se realizó mediante análisis termogravimétrico. Los resultados de la prueba se presentan en la Figura 5.7, donde se observa que el material AMS-MgO tiene una capacidad de captura, después de 80 min de exposición al CO₂, de 11,8 mmolCO₂/g. Por su parte, los materiales AMS-MxC poseen capacidades superiores a 14,0 mmolCO₂/g, para el caso del material AMS-M30C es de 14,9 mmolCO₂/g, las muestras AMS-M45C y AMS-M80C poseen capacidades de 16,9 mmolCO₂/g y 17,1 mmolCO₂/g, respectivamente.

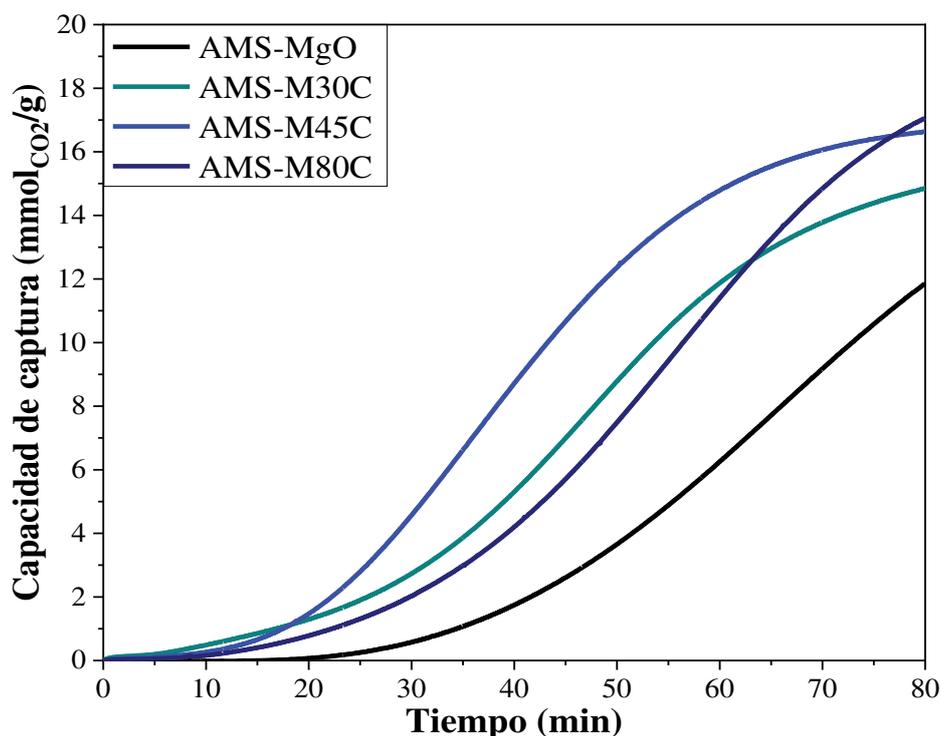


Figura 5.7. Pruebas de captura de los materiales AMS-MgO y AMS-MxC. Prueba realizada a 325 °C y 40 mL/min de CO₂ puro, seguimiento de la capacidad realizado mediante TGA.

No obstante, la muestra AMS-M45C posee una mayor velocidad de captura, dado que alrededor de 60 min la curva de la captura se acerca a una meseta, lo cual indica la proximidad que tiene el material a su máxima capacidad de captura. La muestra AMS-M30C también se acercó a la formación de la meseta cerca de los 70 min, salvo que a menor capacidad de captura de CO₂. La curva de la muestra AMS-M80C presenta un ligero cambio en la pendiente cerca de los 80 min, lo cual indica que posiblemente pueda alcanzar su máxima capacidad de captura en un tiempo mayor de exposición al flujo de CO₂.

Sin embargo, como se mencionó en el Capítulo 1, el desempeño de un sorbente no solo se basa en su capacidad máxima de captura, sino también en la velocidad de captura, la cual es crucial en procesos acoplados.

Lo que hace que, en este grupo de muestras, el material AMS-M45C sea el que presente el mejor desempeño como sorbente de CO₂ en las condiciones empleadas. Esta prueba muestra cómo a través de la modificación del MgO, y la subsiguiente incorporación de sales fundidas de sodio, se logró mejorar la capacidad de captura del sorbente en un 45%, aproximadamente, respecto a la muestra AMS-MgO, donde la temperatura del proceso de hidratación juega un papel importante tanto en las propiedades de los sorbentes como en la capacidad y velocidad de captura de CO₂ de los materiales.

De manera complementaria, el material con mayor área superficial y volumen de poros fue el AMS-M80C; aun así, la muestra de mejor desempeño fue el AMS-M45C, lo cual puede estar ligado a un equilibrio tanto en el área expuesta al flujo de CO₂, como a la distribución de la fuerza de los sitios básicos presentes en cada material. No es posible atribuir el mejor o peor desempeño de un material a una única propiedad de los sorbentes, sino a la sinergia de dichas propiedades, siendo las más influyentes la basicidad y área superficial de los sólidos.

Finalmente, la combinación de la metodología de hidratación-deshidratación del MgO y su posterior impregnación con sales fundidas de sodio es algo que no se ha reportado hasta la fecha en la literatura, lo que muestra la novedad detrás del estudio de las muestras AMS-MxC.

5.2. Efecto de las condiciones de deshidratación de MgO

Una vez analizadas las mejores condiciones de la hidratación del material, se procedió a realizar el análisis de los parámetros involucrados en la **deshidratación**, es decir, las condiciones de la calcinación. De tal forma que, se realizó la síntesis del MgO, luego la hidratación se realizó bajo las mismas condiciones en todas las pruebas, es decir, se hidrató el MgO a 45 °C por 5 h en agua desionizada, cuyos resultados fueron los más destacados de la sección 5.1 del presente capítulo, y se realizó la deshidratación de los diferentes materiales a temperaturas entre 400 y 600 °C, por tiempos de calcinación entre 1 y 5 h, con rampas de calentamiento entre 1 y 5 °C/min.

Para determinar el efecto del cambio en estas condiciones en la captura de CO₂, se realizó la impregnación de las sales de sodio (NaNO₃:NaNO₂ en relación molar 0,07:0,04) alcanzando una carga del 18 %m/m sobre el MgO sin modificar y modificado, y se realizaron pruebas de captura de CO₂ a 325 °C, por 2 h, en un flujo de 40 mL/min de CO₂ puro. Los resultados de dichas pruebas se muestran en la Figura 5.8, donde se observa que el AMS-MgO presenta una capacidad de captura de 12,3 mmolCO₂/g. Además, cabe resaltar que los parámetros se evaluaron uno a uno, manteniendo los otros constantes.

Primero se varió el tiempo de calcinación entre 1 y 5 h, manteniendo la temperatura de calcinación en 500 °C, y la rampa de calentamiento en 1 °C/min, donde la mayor capacidad de captura se logró calcinando por 1 h el material, alcanzando una capacidad de 15,3 mmolCO₂/g, un 23% superior a la de la muestra AMS-MgO. Luego, se modificó la temperatura de calcinación, ajustando el tiempo de calcinación en 1 h, donde se observó que con 400 °C como temperatura de deshidratación se alcanzó una capacidad de 16,0 mmolCO₂/g, 29% más capacidad que el AMS-MgO. Finalmente, calcinando a 400 °C por 1 h, se varió la rampa de calentamiento entre 1 y 5 °C/min, y se encontró que era necesario un calentamiento lento para alcanzar mayores capacidades de captura, es decir, 1 °C/min.

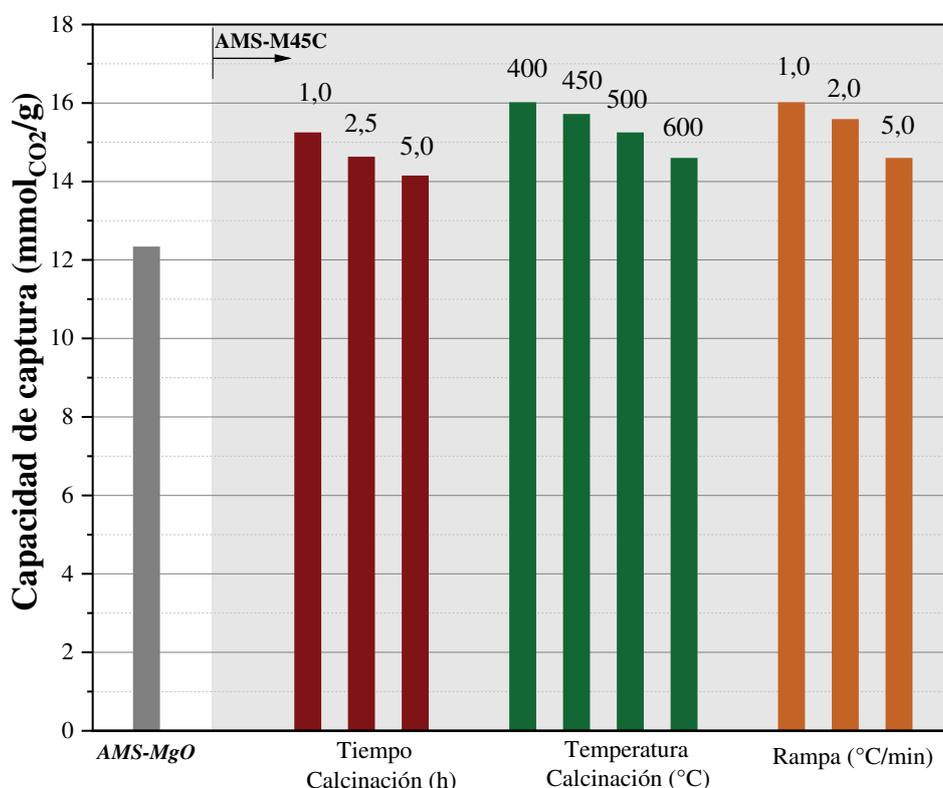


Figura 5.8. Efecto de las condiciones de calcinación (deshidratación) en la captura de CO₂ de los sorbentes basados en MgO hidratados a 45 °C por 5 h.

Con esta prueba, se observó que las mejores condiciones de deshidratación son 400 °C por 1 h, con una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Acorde a los estudios realizados previamente por otros autores, se sugiere que se requieren condiciones suaves en la deshidratación para conservar las modificaciones de red y estructurales logradas durante la etapa de hidratación, de lo contrario, condiciones de calcinación severas pueden revertir los cambios generados, debido a la sinterización del material, perdiendo porosidad y sitios básicos [6,25,34].

De la misma manera, se observa en primera instancia que, la modificación del MgO mediante la hidratación-deshidratación, seguida de la incorporación de las sales de sodio, logró aumentar la capacidad de captura hasta un 45% respecto al AMS-MgO de referencia, lo cual es un buen indicio del potencial de la técnica sobre el desempeño del MgO modificado en la captura de CO₂. Además, es importante resaltar que mediante este trabajo se realizó un análisis de parámetros como temperatura de la hidratación, y la rampa de calentamiento usada durante la etapa de deshidratación, los cuales no habían tenido en cuenta en los trabajos reportados en la literatura hasta la fecha, y se analizó la influencia que pueden tener sobre las propiedades del MgO.

5.3. Hidratación del MgO en presencia de ácidos orgánicos

Una vez comprobada la eficacia de la hidratación en agua desionizada del MgO, tanto en el cambio de las propiedades fisicoquímicas del material, como en su desempeño como sorbente de CO₂ a temperaturas intermedias, se estudió el efecto de la adición de diferentes ácidos orgánicos durante la hidratación del MgO a 45 °C por 5 h, para este caso se seleccionaron el ácido acético (AA), ácido oxálico (AO) y ácido cítrico (AC). La iniciativa está asociada al trabajo realizado por Fedorocková et al [35] quien demostró, mediante análisis cinéticos, que el MgO se disuelve más fácilmente en pH ácido, en su caso empleó ácidos inorgánicos como HCl, HNO₃ y H₂SO₄.

Así que, la hipótesis que surge es que los ácidos orgánicos también pueden acelerar la ruptura de los enlaces Mg-O, aumentando la disolución de Mg²⁺ en el medio acuoso, y con ello, la formación del Mg(OH)₂, siguiendo la lógica de las reacciones planteadas en el Capítulo 1, sección 1.3.1(iii). Además, la presencia de ácidos orgánicos en el medio de hidratación puede dar paso a la formación de especies tipo carboxilato de magnesio, que al descomponerse podrían modificar las propiedades del MgO.

La elección de los ácidos radica en que los ácidos oxálico y cítrico pueden formar quelatos monodentados y bidentados con el Mg, respectivamente; mientras que el ácido acético no, lo que permite no solo estudiar el efecto del pH ácido, sino también la formación de otro tipo de compuestos de Mg durante la hidratación del MgO, puesto que en la disolución del Mg²⁺ durante la hidratación [15], los ácidos pueden competir con el agua para formar carboxilatos de magnesio en vez de hidróxidos de magnesio [4,36].

5.3.1. Cambios en la fase cristalina de los materiales

Una vez realizada la hidratación-deshidratación del MgO en presencia de los diferentes ácidos, se analizaron las muestras por DRX cuyos resultados se muestran en la Figura 5.9a. Todas las muestras deshidratadas poseen la fase cristalina del MgO y M45C, pero, al igual que se observó para las muestras MxC, los picos de estas muestras poseen una menor intensidad y un mayor ancho que los del MgO. Por otra parte, en la Figura 5.9b se presentan los difractogramas de las muestras MAX hidratadas, donde se añadió como referencia la muestra M45C, recordando que esta muestra presenta la fase Mg(OH)₂.

Ahora, los materiales MAX hidratados poseen los mismos picos que los de la muestra M45C hidratada; sin embargo, en los tres casos, los picos son achatados y de menor intensidad. En la Tabla 5.2 se presenta el tamaño de cristalita de los materiales deshidratados, y se observa una disminución similar a la de las muestras MxC. Adicionalmente, en ángulos menores a 20° se observa que, las muestras modificadas con cada ácido presentan un patrón diferente. Para la muestra MAO el pico alrededor de 18° posee un ancho de la altura media de 3.7°, aproximadamente. En el caso de la muestra MAC, todos los picos son mucho más anchos y menos intensos, el pico alrededor de 18° no aparece, por el contrario, aparece uno a 12°.

Finalmente, en la muestra MAA el pico de 18° se desplazó hacia 16° y posee un hombro en 20°. A través de estos análisis, se observa que cada ácido posee una interacción diferente con el Mg, dado que no se observa el mismo patrón de difracción, sino que cada uno posee variaciones respecto al M45C. Cabe resaltar que la hidratación de las muestras MAX se da en soluciones diluidas de los ácidos (0,05 M), lo que hace que la relación molar MgO:Ácido sea superior a 20, por lo que solo una proporción del MgO puede reaccionar con los ácidos.

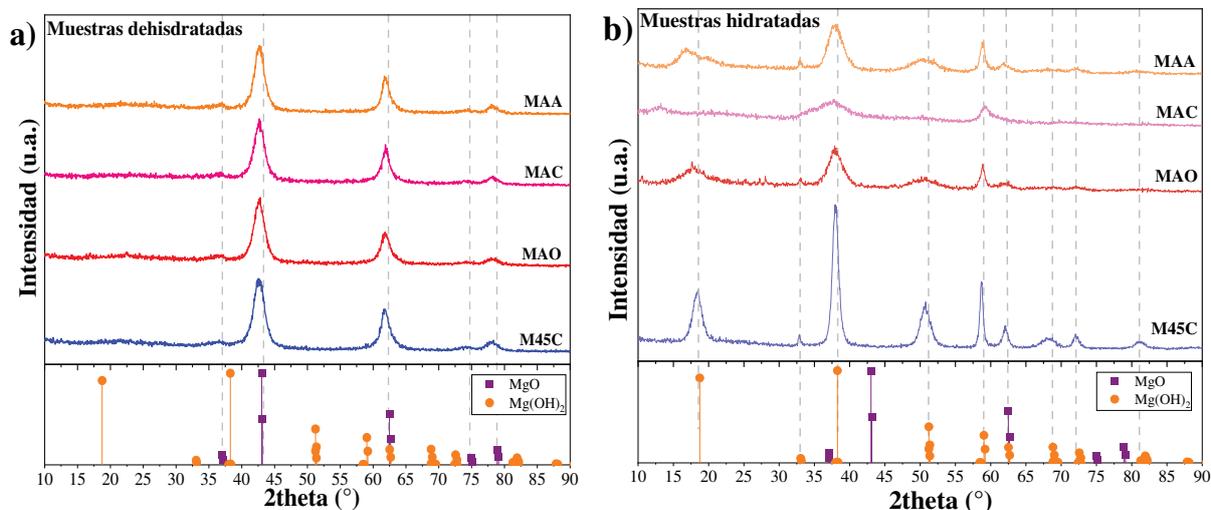


Figura 5.9. Difractogramas de rayos X de las muestras MgO y MAX a) deshidratadas, y b) hidratadas.

Tabla 5.2. Tamaño de cristalita y propiedades texturales de las muestras MgO y MAX.

Muestra	d_{Sch} (nm)	S_{BET} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	V_{IP} (cm ³ /g)	V_{total} (cm ³ /g)	Basicidad (mmolCO ₂ /g)
MgO	7,5	20	0,00	0,01	0,04	0,05	0,58
MAO	4,2	240	0,00	0,60	0,20	0,80	1,95
MAC	4,3	80	0,01	0,45	0,05	0,50	1,12
MAA	4,0	40	0,00	0,17	0,03	0,20	0,69

A partir de estos resultados, no se descarta la posibilidad de que haya una fase cristalina o amorfa producto de la interacción de los ácidos con el MgO, la cual se encuentra mezclada con el Mg(OH)₂, y que no es posible observar mediante DRX. Por otra parte, todas las muestras hidratadas en presencia de ácidos recuperan la fase MgO posterior a la deshidratación a 400 °C realizada por 1 h.

5.3.2. Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los materiales MAX se analizaron, y los resultados se presentan en la Figura 5.10. En primera instancia, la Figura 5.10a presenta las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los sólidos, además se muestran las isothermas de las muestras MgO y M45C con fines comparativos. El material MAA posee una isoterma tipo II con bucle de histéresis tipo H3, similar a la de las muestras MxC, pero con un menor volumen adsorbido de N₂. Por su parte, la muestra MAC posee una isoterma tipo IVa con histéresis tipo H3 al igual que la muestra MAA, además, en ambas muestras el bucle de histéresis inicial aparece después de presiones relativas de 0,8, lo que sugiere que el nitrógeno adsorbido detectado se debe al llenado parcial de macroporos.

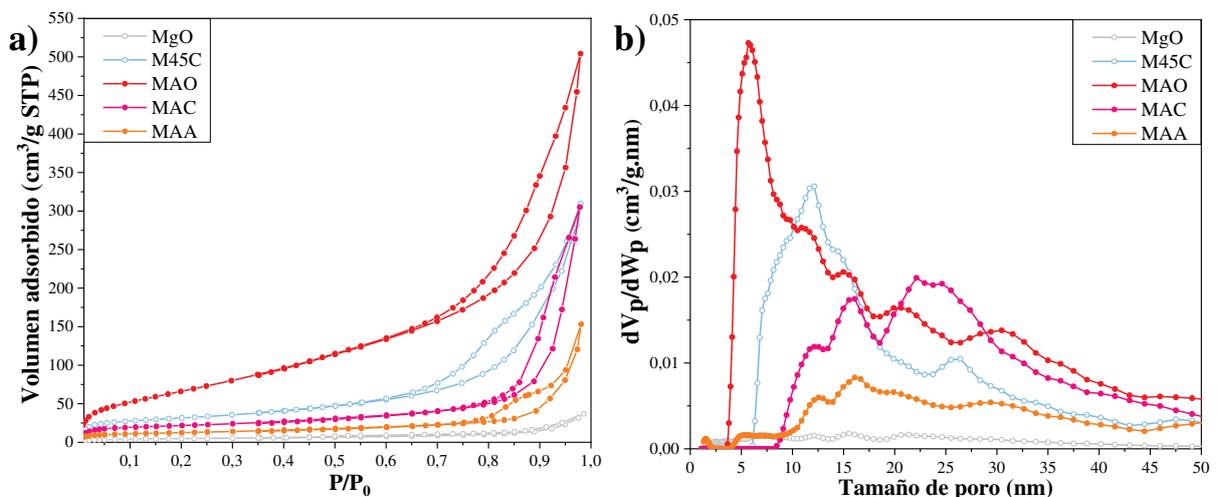


Figura 5.10. a) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y b) Distribución de tamaño de poro de las muestras MgO y MAX.

En paralelo, la muestra MAO también tiene una isoterma tipo IVa con histéresis tipo H3, no obstante, ésta posee el mayor volumen adsorbido, el bucle inicia alrededor de $P/P_0 = 0,60$, y a su vez presenta una inclinación más pronunciada de la línea de adsorción que las demás isotermas, sugiriendo una presencia significativa de mesoporos heterogéneos en el material y de menor tamaño que en las muestras MAA y MAC.

Al analizar la distribución de tamaño de poros de la Figura 5.10b, se observa que los materiales MAA y MAC presentan distribuciones similares, principalmente, por los picos centrados alrededor de 12,5 nm y 16 nm, presentes también en la muestra M45C. Particularmente, la muestra MAC posee un pico ancho alrededor de los 25 nm, el cual también coincide con la muestra M45C, siendo en esta última mucho más esbelto. Por su parte, la muestra MAO posee un pico significativo alrededor de 6 nm, y hombros en 12, 16, 20 y 30 nm, aproximadamente; lo cual indica una amplia distribución de tamaño de poros, y concuerda con lo observado en la isoterma de esta misma muestra. En general los tres materiales MAX poseen contribuciones de poros en el orden de los mesoporos, siendo la más significativa la de la muestra MAO.

Dado que las isotermas y las distribuciones de tamaño de poro de las muestras MAX son diferentes a lo observado para la muestra M45C, se sugiere que los ácidos orgánicos generan diferentes interacciones con el MgO, lo cual deriva en diferencias en las propiedades texturales. La Tabla 5.2 presenta la cuantificación de las propiedades texturales derivada de las isotermas, donde se puede observar que la muestra MAO posee un aumento de 12 veces el área superficial específica comparado al MgO, mientras que las muestras MAC y MAA tuvieron un aumento de cuatro y dos veces, respectivamente.

Además, la muestra MAO posee un volumen de poro de $0,80 \text{ cm}^3/\text{g}$, la muestra MAC posee un volumen de poros de $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$, y la muestra MAA posee un volumen de $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$. Además, como se observó para las muestras MxC, ningún material presenta contribuciones de volumen asociadas a microporos. Así, se evidencia que la muestra MAO posee la mayor área superficial específica, y el mayor volumen total de poros entre las muestras MAX y MxC.

Adicionalmente, pese a que las muestras MAC y MAA poseen un área superficial menor a la reportada para las muestras MxC, estas tienen una contribución similar de mesoporos, al igual que la muestra MAO, lo cual indica que la presencia de ácidos en el medio de hidratación tiende a generar poros en el MgO modificado, algo que no ocurre en el medio acuoso sin compuestos ácidos.

Algunos autores han reportado la formación de mesoporos intrapartícula, ya sea al usar precursores tipo carboxilatos de Mg, o adicionando ácidos como el oxálico, tartárico o acético al medio de síntesis del MgO [3,37]. Con ello, han logrado generar redes de poros en el interior de las partículas del material, lo cual mejora su desempeño en las diferentes aplicaciones en que se ha estudiado. Cabe resaltar, que no necesariamente se tratan de poros ordenados o uniformes, sino canales generados en las partículas, lo cual hace que se obtenga MgO de alta área superficial. Esto quiere decir que, durante la hidratación del MgO en presencia de ácidos orgánicos, es posible que éstas actúen como agentes directores de poros por la complejización del Mg, creando redes que, al deshidratar el material, dan paso a la formación de poros intrapartícula. En el caso del ácido acético y cítrico se observó también un aumento del volumen de poro, pese a tener un área superficial específica menor a la de las muestras Mx C.

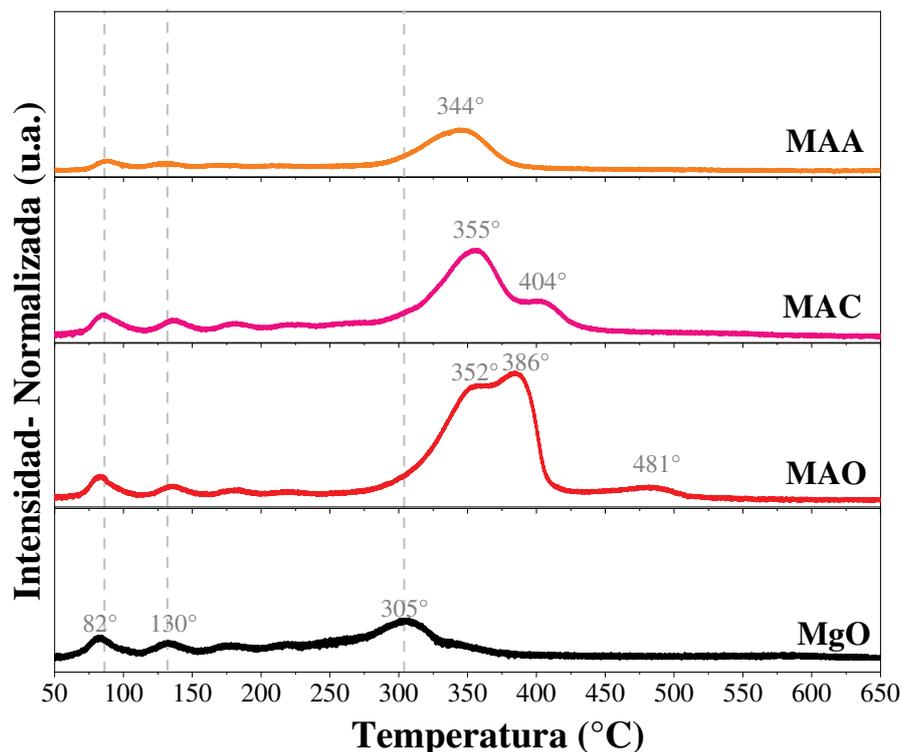
Una hipótesis que rodea este fenómeno puede estar ligada a la solubilidad de las especies que se estarían formando entre los ácidos orgánicos y el Mg, como por ejemplo oxalatos, citratos y acetatos de magnesio. El oxalato de magnesio es insoluble en agua, lo cual hace que de ser formado durante la hidratación, éste precipita y se fija en el material hasta descomponerse en la deshidratación; mientras que el citrato y acetato de magnesio son solubles en agua [38].

Así que, es posible que si se producen carboxilatos de Mg durante la hidratación del MgO, tanto el citrato como el acetato pueden ser extraídas del sólido durante la etapa de lavado posterior a la hidratación [39], lo que hace que tanto el área específica como el volumen de poros sean menores en las muestras MAA y MAC, respecto al MAO.

Consecuentemente, la formación de mesoporos de los materiales MAx puede estar ligada al ácido y carboxilatos remanentes en el sólido posterior al lavado, que al deshidratarse logra generar dichos canales.

5.3.3. Basicidad

En la Figura 5.11 se observan los perfiles de TPD para las muestras MAx y el MgO usado como referencia, donde se observa en primera instancia que, las muestras MAx presentan los picos en 82 °C y 130 °C igual que la muestra MgO. Sin embargo, el perfil a mayores temperaturas es diferente en cada muestra. En el caso de la muestra MAO, el perfil tiene un pico en 386 °C con un hombro en 353 °C, además, posee un pequeño pico alrededor de 481 °C; por su parte la muestra MAC posee un pico alrededor de 355 °C y un hombro a 404 °C. Finalmente, la muestra MAA posee un perfil en general similar al de la muestra M45C (Figura 5.5), salvo que en este caso el pico aparece en 344 °C, 4 °C menos que la muestra M45C.

Figura 5.11. TPD-CO₂ de las muestras MgO y MAx.

En la Tabla 5.2 se presenta la cuantificación derivada de este análisis, donde se evidencia el aumento significativo de la basicidad total en la muestra MAO y MAC, mientras que la muestra MAA tuvo un aumento en menor medida comparado con las otras muestras.

No es posible atribuir o correlacionar directamente el aumento en la concentración de sitios básicos de las muestras al área superficial específica o volumen de poros, dado que, contrastando los resultados de las muestras MAx con las muestras MxC, no hay una tendencia clara que indique una proporcionalidad entre las propiedades texturales mencionadas y la basicidad. No obstante, sí puede haber una relación entre el volumen de los poros y la basicidad, puesto que las muestras M30C y MAA poseen volúmenes totales de poro similares al igual que la basicidad total. Similarmente, esto ocurre con las muestras M80C y MAC, donde la muestra MAC posee un área superficial específica menor, pero el mismo volumen de poros.

Finalmente, la muestra MAO posee el mayor volumen total de poros, y con ello la mayor concentración de sitios básicos. Resulta en una posibilidad pensar que un material con mayor número de poros, principalmente intrapartícula pueda tener una mayor cantidad de sitios básicos, dado que la presencia de poros en una partícula indica un mayor número de terminaciones en esquinas, bordes y defectos de red en general, los cuales son responsables de la aparición de sitios básicos.

5.3.4. Morfología

En la Figura 5.12 se presentan las micrografías obtenidas por SEM de las muestras MAx. Para la muestra MAO en las Figura 5.12(a-b), se observan agregados de láminas, pero, a diferencia de lo observado en las muestras MxC (Figura 5.6), donde las láminas son abiertas, en este caso, las láminas parecen estar compactadas formando cavidades.

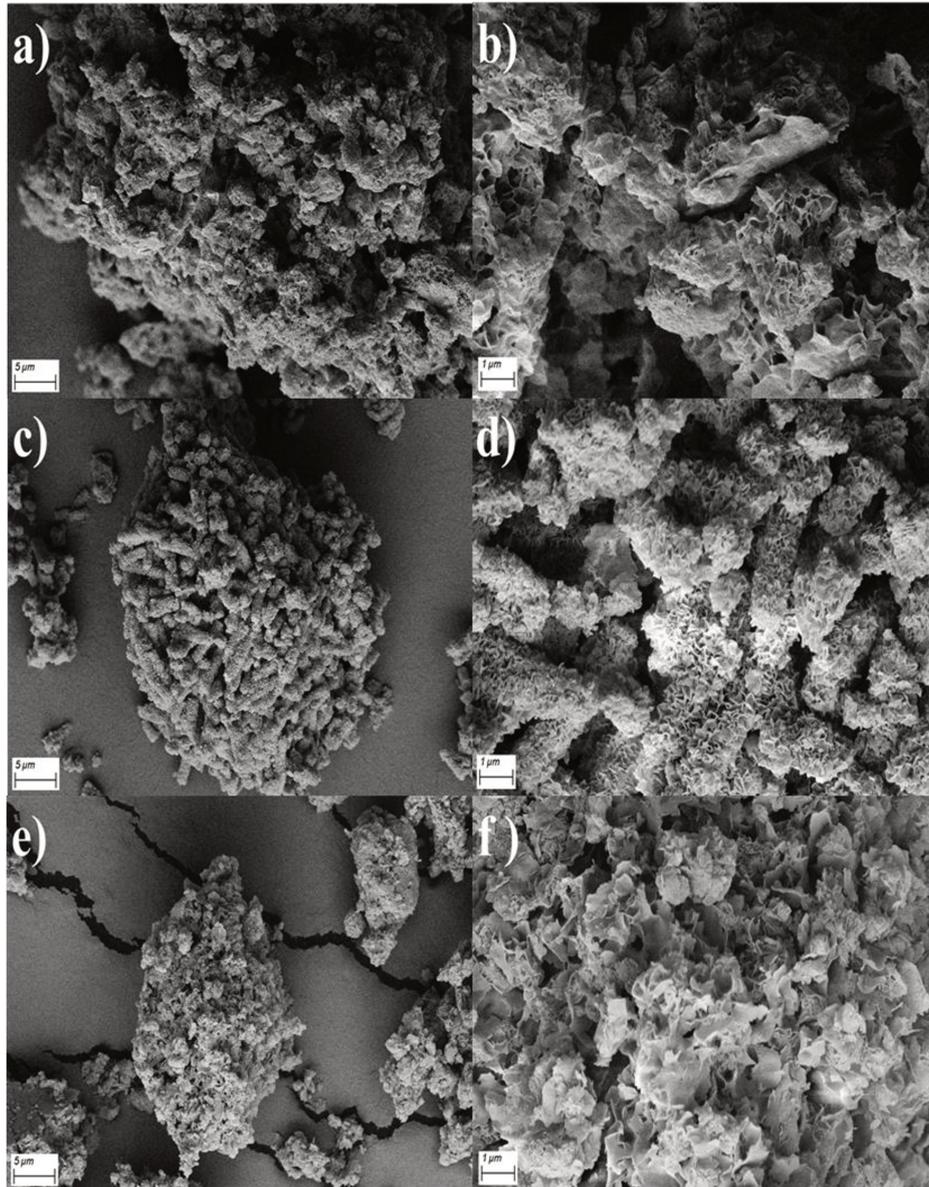


Figura 5.12. Imágenes SEM de las muestras MAO (a y b), MAC (c y d), y MAA (e y f).

Por su parte, en la Figura 5.12(c-d) se presenta la muestra MAC, la cual posee una morfología diferente a las muestras MAO y MxC, pues en este caso, las partículas conservaron la orientación preferencial en forma de bastones de la muestra MgO. Aun así, las partículas no son bastones lisos y macizos, sino que están formados por láminas que tienden a ser paralelas entre sí, salvo en los bordes.

Esta morfología fue obtenida también, al igual que similares propiedades texturales, por Mitsuhashi et al [32] y Wang et al [40] mediante la modificación del MgO precipitado, ajustando el pH y temperatura, logrando la disolución parcial de los bastones del MgO.

Finalmente, la muestra MAA, exhibida en la Figura 5.12(e-f) posee las mismas características de las muestras M45C (Figura 5.6), dado que se trata de agregado de láminas abiertas y orientadas aleatoriamente. La razón por la cual se obtienen morfologías diferentes para cada muestra, hidratada en presencia de un ácido diferente, no son totalmente claras, pero sí se observa que hay una interacción entre el ácido y el MgO que da lugar a formación de los diferentes agregados presentes en las muestras MAX, teniendo hasta el momento, solo indicios de la formación de otras fases amorfas o cristalinas, debido a la presencia de los ácidos orgánicos, según lo observado por DRX.

5.3.5. Especies intermedias formadas en las muestras MAX

A manera de resumen, por DRX, sortometría de N₂, TPD-CO₂ y SEM se observó que los materiales MAX poseen diferencias significativas en todas sus propiedades fisicoquímicas. Por DRX se observó diferencia en los difractogramas de los materiales en ángulos menores a 20°, sugiriendo que hay diferentes fases formadas en los materiales. Para profundizar el estudio de la modificación con ácidos se realizó un análisis más detallado de la presencia de las posibles fases intermedias que se forman por la adición de los distintos ácidos orgánicos, mediante un análisis por FTIR de los materiales MAX hidratados.

Para la muestra MAA hidratada, presentada en la Figura 5.13, se observan las mismas bandas que en la muestra M45C, es decir, aparecen las bandas en 3702 y 3641 cm⁻¹ asociadas a la vibración de los oxhidrilos, en 3426 y 1645 cm⁻¹ ligadas al *stretching* y *bending* del OH del agua fisisorbida en el material, respectivamente, corroborando la fase Mg(OH)₂ evidenciada por DRX. Finalmente, las bandas en 1503 y 1424 cm⁻¹ se asocian con el solapamiento de bandas relacionadas con los carbonatos superficiales del MgO, los cuales, como se mencionó previamente, son insolubles en agua, lo que sugiere que permanecen en el material aun después de la hidratación del sólido.

Se esperaría que, de formarse el acetato de magnesio, aparezcan bandas en el espectro alrededor de 1370-1390 cm⁻¹ por la vibración tipo *bending*, 1410-1470 cm⁻¹ asociada a la deformación y 2930 cm⁻¹ por el *stretching* simétrico del grupo CH₃ [39], pero éstas no aparecen en el espectro.

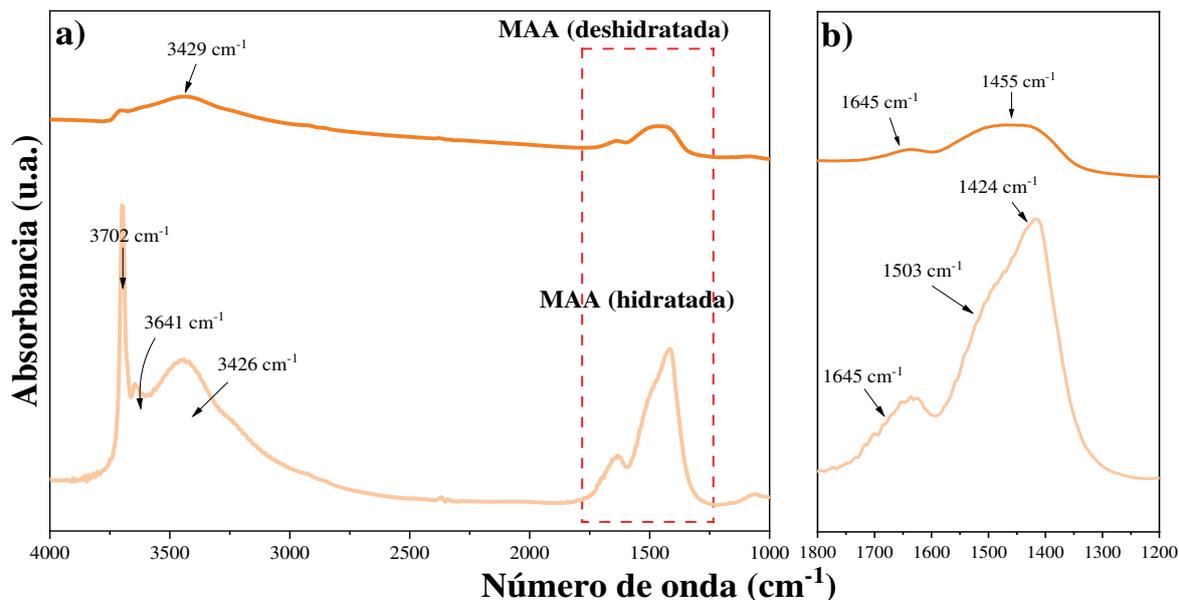


Figura 5.13. Espectro FTIR de la muestra MAA en el rango a) 4000-1000 cm⁻¹ y b) 1800-1200 cm⁻¹.

Además, de formarse el acetato, deberían aparecer bandas por *stretching* simétrico y asimétrico del grupo OCO del carboxilato formado, en el rango de 1525 a 1625 cm⁻¹ y 1350 a 1500 cm⁻¹, respectivamente [4,14,41]. Pero en este caso, dichas bandas pueden solaparse con las de los carbonatos de magnesio, que se evidenciaron en la muestra M45C. De tal manera que no se puede asegurar que, por lo menos en el MAA hidratado hay especies presentes de acetato de magnesio. Por otra parte, la muestra MAA deshidratada, posee un espectro similar al de la muestra MgO, lo que indica que después de la deshidratación el material recupera la fase MgO y no hay otras especies remanentes en el sólido; sin embargo, sí se conservan las bandas en 1645 y 1455 cm⁻¹, correspondiente a los carbonatos de MgO.

En el caso de la muestra MAC, el espectro de IR se presenta en la Figura 5.14, donde se observa que la muestra hidratada posee las bandas 3702 cm⁻¹ y 3630 cm⁻¹ de los grupos oxhidrilo de la red. En este caso la banda en 3702 cm⁻¹ presenta una menor intensidad respecto a las otras muestras. Por DRX se observó que la muestra MAC hidratada posee la fase cristalina del Mg(OH)₂, sin embargo, los picos del difractograma eran menos intensos que en los otros materiales; de ahí que, a partir del DRX y el análisis de las bandas en FTIR para el rango entre 3500 y 3700 cm⁻¹, se sugiere que el material presenta una menor cantidad de oxhidrilos.

Continuando con el análisis, en la región 1800-1200 cm⁻¹ se observan bandas diferentes a las de las muestras M45C y MAA hidratadas, en este caso se aprecian las bandas en 1610, 1500, 1412 y 1258 cm⁻¹, además de un hombro en 1705 cm⁻¹. El hombro en 1705 y 1258 cm⁻¹ se trata de la contribución del modo vibracional tipo *stretching* del C=O, y el *stretching* del C-OH de ácidos orgánicos libres [4,39,42].

Por otra parte, la banda en 1610 cm⁻¹ corresponde al solapamiento de la vibración tipo *bending* del OH del agua fisisorbida y el *stretching* asimétrico de los carboxilatos (OCO) presentes en el sólido, en este caso, citratos de magnesio [43,44]. No se descarta que también pueden estar presentes, y solapándose en esta región, las bandas asociadas a los carbonatos de magnesio, ya que una de ellas todavía se observa alrededor de 1500 cm⁻¹. La aparición de las bandas asociadas a grupos carboxilato en el material hidratado, sugiere que durante la hidratación se esté formando citrato de magnesio, y que parte del ácido cítrico libre se haya mantenido adsorbido en el sólido después del tratamiento.

En la sección 5.3.2 también se mencionó que tanto el citrato de magnesio como el acetato de magnesio son altamente solubles en agua; sin embargo, en la muestra MAA hidratada no se observaron bandas asociadas a los grupos carboxilato libres, o un aumento en la intensidad de las bandas en la región 1400-1600 cm⁻¹, asociada a los grupos carbonato. Este análisis sugiere que en el caso de la muestra MAA, una vez formado el acetato de magnesio, éste logra liberarse hacia el medio acuoso, mientras que en el caso de la muestra MAC, el citrato de magnesio formado se mantiene retenido en el sólido dado que su tamaño es mayor al del acetato de magnesio, lo cual impide su difusión en el medio.

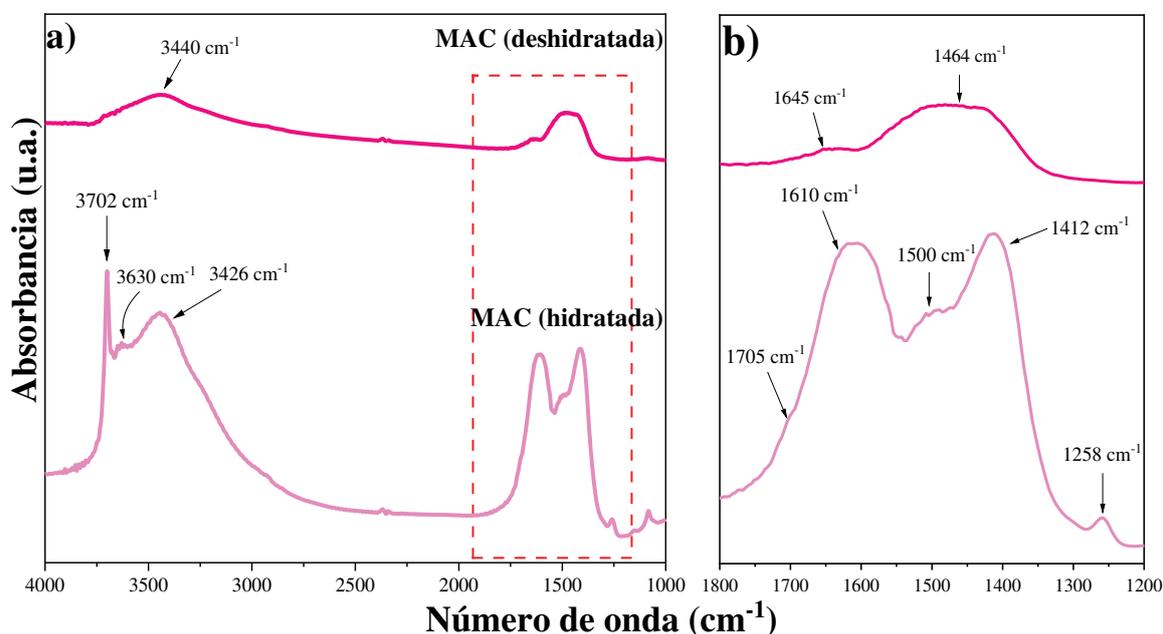


Figura 5.14. Espectro FTIR de la muestra MAC en el rango a) 4000-1000 cm⁻¹ y b) 1800-1200 cm⁻¹.

Finalmente, en la muestra MAC deshidratada se obtuvo el mismo espectro de la muestra MgO, lo cual indica que, durante la etapa de deshidratación se logran descomponer las especies derivadas de la interacción del ácido cítrico y el óxido de magnesio, y a su vez, se eliminan los oxhidrilos de red, tal como se determinó mediante los DRX en la Figura 5.9.

De manera complementaria, se comprueba mediante el análisis en conjunto de FTIR y DRX que las fases Mg(OH)₂ y el citrato de magnesio coexisten en la muestra hidratada.

Por último, el espectro FTIR de la muestra MAO se presenta en la Figura 5.15, donde se observa que el espectro de la muestra hidratada es similar al espectro de la muestra M45C hidratada. Sin embargo, además de las bandas en 3695, 3642, 1650, 1510 y 1425 cm⁻¹, descritas previamente, también se observa la banda en 1320 cm⁻¹, la cual se corresponde con la vibración *stretching* simétrica del C-O, y la deformación del enlace OCO, asignados a carboxilatos en red [44–46]. Lo cual sugiere la presencia de oxalato de magnesio, donde los demás modos vibracionales asociados al oxalato se encuentran solapados con las de los carbonatos de Mg.

Cabe resaltar que en esta muestra no se observaron bandas asociadas a ácidos libres, como ocurrió en la muestra MAC hidratada. También se debe recordar que el oxalato de magnesio es insoluble en agua, es decir, que los iones oxalato que reaccionen con el Mg podrán precipitar en la superficie el sólido.

La muestra MAO deshidratada, al igual que las muestras MAA y MAC presenta el mismo espectro de la muestra MgO, lo que quiere decir que los carboxilatos de magnesio, y demás especies orgánicas remanentes en el sólido, se logran descomponer y liberar durante su deshidratación. No obstante, la muestra conserva la banda alrededor de 1330 cm⁻¹, lo que indica que, en este caso, se mantiene remanente en una pequeña proporción la fase de oxalato de magnesio aun después de la deshidratación.

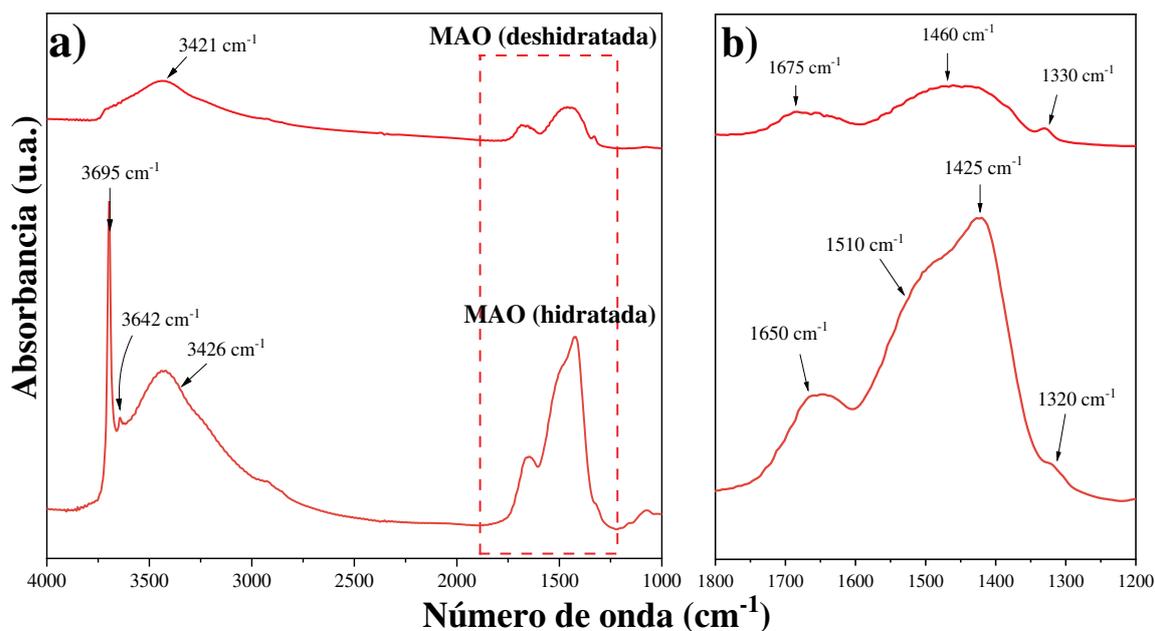


Figura 5.15. Espectro FTIR de la muestra MAO en el rango a) 4000-1000 cm⁻¹ y b) 1800-1200 cm⁻¹.

Una forma de corroborar la presencia de especies orgánicas en los materiales MAX hidratados es haciendo un seguimiento de su peso durante deshidratación de los sólidos, esto es, a través de un análisis termogravimétrico.

En la Figura 5.16 se presentan las curvas de TGA de las muestras M45C y MAX, en general todas las muestras tienen un perfil similar en cuanto a la disminución de la masa durante el calentamiento. Inicialmente, las muestras pierden entre un 5-10% de su masa debido a la evaporación del agua retenida en el sólido, lo cual ocurre hasta los 200 °C. Luego, entre 275 y 450 °C se da la caída más significativa de la masa, recordando que al tratarse de muestras compuestas principalmente por hidróxido de magnesio, éste tiene una temperatura de descomposición alrededor de 375 °C, dependiendo de las condiciones empleadas para la deshidratación [28,29]. Consecutivamente, alrededor de 400 °C se da la descomposición de los carbonatos superficiales de magnesio formados de manera espontánea por el contacto entre el MgO y el ambiente.

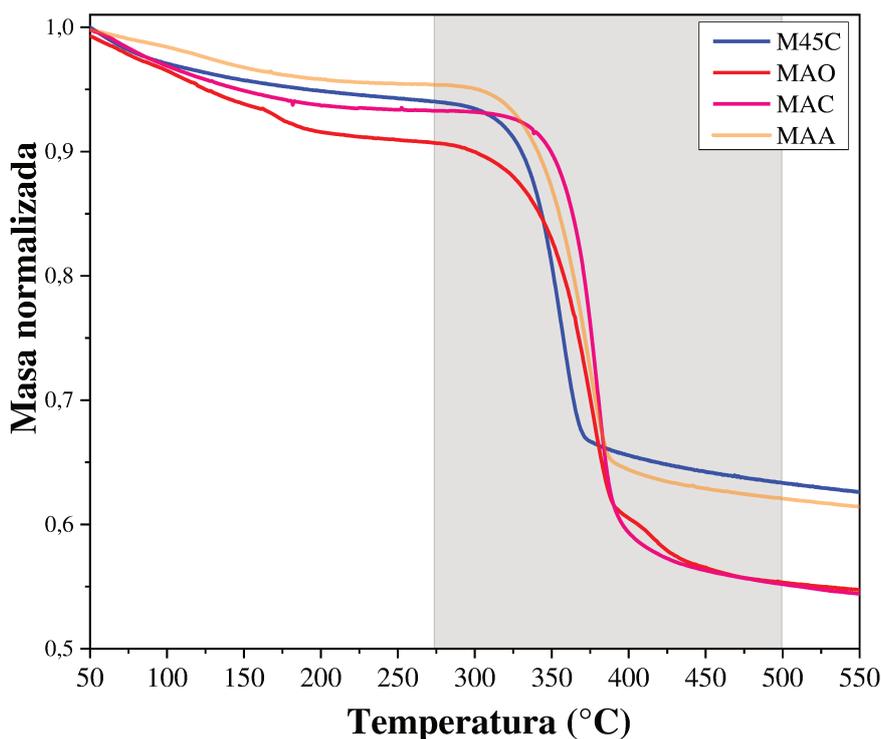


Figura 5.16. Análisis termogravimétrico de las muestras hidratadas M45C y MAX en flujo de 40 mL/min de aire, calentamiento a 10 °C/min.

Finalmente, por encima de 450 °C se da una pérdida de masa, que puede estar ligada a la evacuación de las especies remanentes en el sólido generadas durante la descomposición, como vapor de agua, debido a la descomposición del hidróxido de magnesio, y CO₂, producto de la descomposición de los carbonatos superficiales del MgO y/o la combustión de los compuestos orgánicos derivados de los ácidos [47].

Es conveniente mencionar que la masa perdida en el rango de 275-500 °C es diferente para cada material. Se observa que la muestra M45C tiene una pérdida de masa del 31%, la muestra MAA alcanza una pérdida del 33%, y las muestras MAO y MAC del 36% y 38%, respectivamente, ligeramente superiores al de la muestra M45C, posiblemente asociados al peso de los ácidos presentes en las muestras MAX hidratadas. Además, la muestra MAO posee un primer punto de inflexión alrededor de 160 °C, indicando una pérdida de masa, y posteriormente, dos pérdidas de masa en la región entre 275 y 500 °C, una que coincide con la caída presente en las demás muestras, entre 275 y 375 °C, y otra en menor medida, de aproximadamente un 10% de su masa marcada por un cambio en la pendiente de la curva entre 394 y 435 °C, la cual puede estar asociada a especies a la descomposición del MgC₂O₄.

De manera complementaria al análisis realizado por TGA, se hizo seguimiento a la desorción de CO₂ en las muestras M45C y MAO hidratadas, para ello, se empleó el equipo descrito en la sección 2.2.4(ii) del Capítulo 2. Se tomaron 20 mg de cada material y se realizó el calentamiento en flujo de N₂ desde temperatura ambiente hasta los 600 °C, el efluente se analizó en el cromatógrafo de gases, los resultados se muestran en la Figura 5.17.

En la muestra M45C se observa un pico alrededor de 385 °C, lo que concuerda con lo observado por FTIR, donde aparecen bandas asociadas a carbonatos de magnesio superficiales en la muestra hidratada. Por su parte, la muestra MAO hidratada, presenta también un pico con un valor máximo alrededor de 402 °C, el cual es más ancho e intenso que para la muestra M45C.

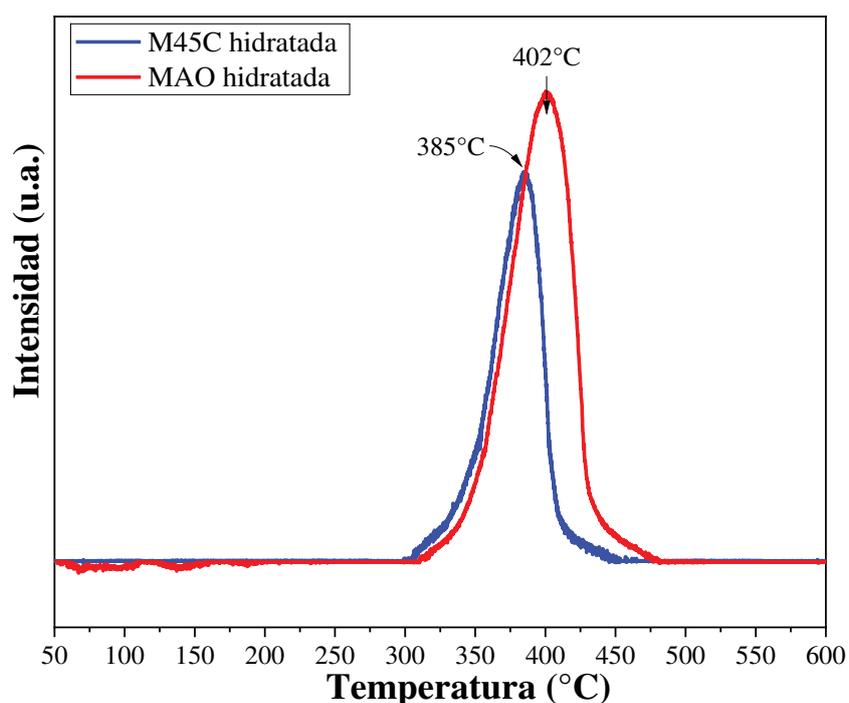


Figura 5.17. TPD-N₂ de las muestras M45C y MAO hidratadas.

Desafortunadamente la sensibilidad del cromatógrafo no permite cuantificar el CO₂, en este caso fue necesario multiplicar por 100 para poder visualizar el perfil de TPD de la Figura 5.17, respecto a los termogramas presentados en las Figura 5.5 y Figura 5.11. Sin embargo, haciendo una comparación a través del área bajo la curva de ambos perfiles, se determinó que la muestra MAO hidratada desorbió un 54% más de CO₂ que la muestra M45C. Esta es una evidencia indirecta de la presencia de especies orgánicas presentes en el material, y que no aparecen en la muestra M45C, y que coincide con la pérdida de masa observada por TGA en la muestra MAO entre 394 y 435 °C.

Otra prueba que se realizó para verificar y corroborar que el MgO puede reaccionar con los ácidos carboxílicos formando carboxilatos de magnesio en el medio acuoso fue a través de la hidratación del MgO, añadiendo al medio acuoso cada ácido en relación molar 1 a 1 respecto al MgO, manteniendo constantes las otras condiciones. Las muestras fueron **denominadas** MAAF, MACF y MAOF según se usó ácido acético, cítrico u oxálico, respectivamente en una cantidad equimolar respecto al MgO, recordando que las muestras MAx presentan una concentración constante de 0,05 M del ácido, lo que hace que la relación molar sea superior a 20. Al realizar la dispersión del MgO en el medio acuoso donde se había disuelto previamente cada ácido, se observaron cambios cualitativos en cada uno de los casos.

Tanto las muestras MAAF y MAOF conservaron la apariencia de un líquido blancuzco y turbio como se observa en la Figura 5.18a y Figura 5.18b, respectivamente; mientras que la muestra MACF se disolvió completamente en el medio como se aprecia en la Figura 5.18c, para lograr recuperar el material, se realizó la cristalización de la muestra MACF, inicialmente reduciendo el volumen del líquido hasta un 50% a 80 °C en agitación continua, y posteriormente en estufa a 120 °C durante 12 h, donde se obtuvo un sólido quebradizo.

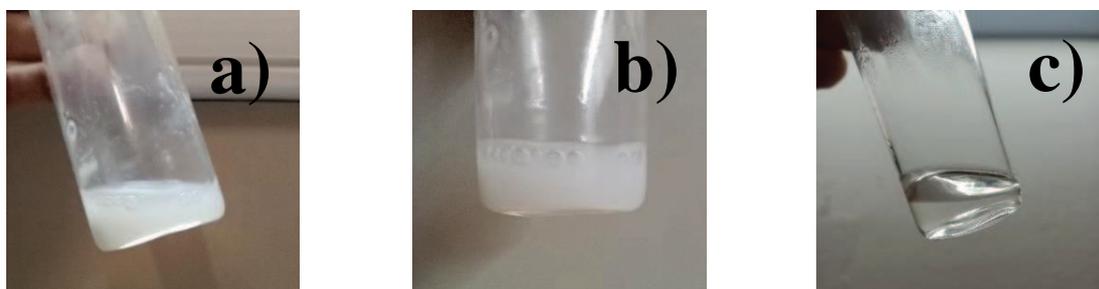


Figura 5.18. Muestras a) MAAF, b) MAOF y c) MACF hidratadas sin filtrar.

Después del lavado, filtrado y secado de las muestras a 110 °C por 14 h, se pesaron las muestras, para la muestra MAOF, presentando un aumento de más del doble de su masa respecto al MgO inicial. En el caso de la muestra MAAF, ésta perdió la mitad de su masa, y la muestra MACF conservó casi completamente su masa.

De tal forma que, acorde a la hipótesis y lógica mencionadas previamente, la muestra MAOF presenta un aumento en su masa por la formación del oxalato hidratado de magnesio, el cual posee un mayor peso molecular que el MgO. Por otro lado, la muestra MAAF presentó una pérdida de más de la mitad de su masa inicial, lo cual tiene sentido, dado que el acetato de magnesio es soluble en agua, y a su vez, la reacción para formar acetato de magnesio requiere dos moles de ácido acético, y no una. Finalmente, la muestra MAAC se disolvió completamente lo que se atribuye a la formación del citrato de magnesio altamente soluble en agua, con lo que se formó una única fase líquida en este caso.

Por otro lado, las muestras MAxF se analizaron por DRX, y los difractogramas se presentan en la Figura 5.19, donde se aprecia la formación del oxalato de magnesio en la muestra MAOF, cuyo pico de mayor intensidad se encuentra alrededor de 18°, y que en la muestra MAO hidratada puede estar solapando con el pico que aparece en 19° de la fase brucita que coexiste en ese material. Por su parte, la muestra MAAF, al observarse únicamente la fase del hidróxido de magnesio, anidado a la pérdida de masa recuperada posterior al tratamiento, sugiere que, si bien se formó el acetato de magnesio, dichas especies lograron difundirse en el medio acuoso, evacuando el sólido.

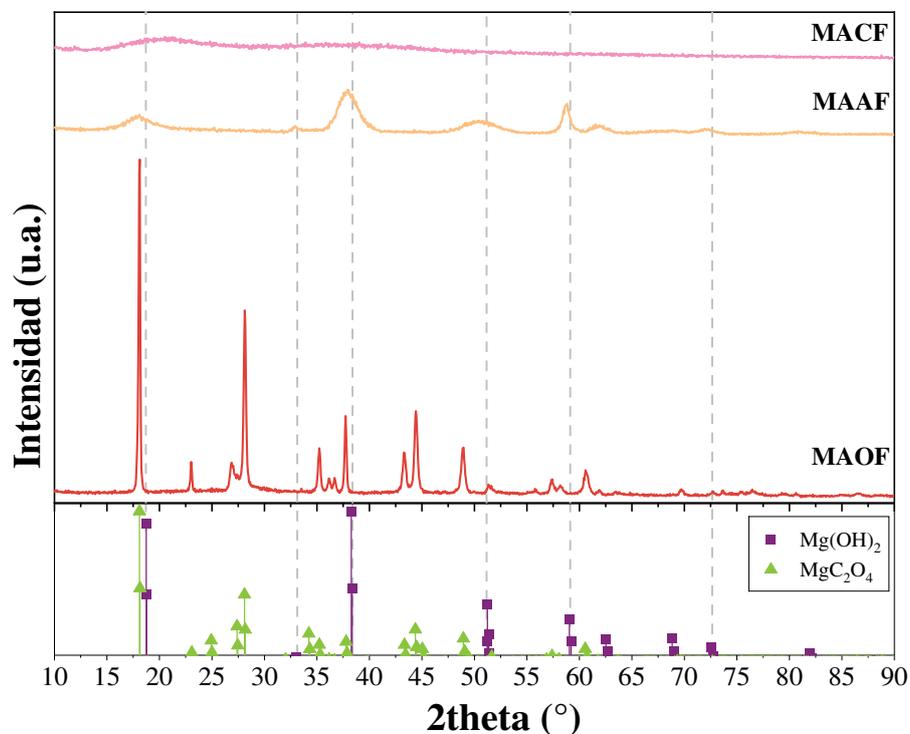


Figura 5.19. Difractogramas de rayos X de las muestras MAxF hidratadas.

Por último, la muestra MACF, que se disolvió completamente y recristalizó, obteniendo un patrón sin picos significativos de ninguna fase, sugiere que se dio la formación completa de citrato de magnesio que se disolvió en el agua completamente. Según el reporte de Luong et al [48], es posible obtener citrato de magnesio cristalino, pero requiere de un proceso controlado de secado para obtenerlo, o el uso de técnicas como secado por aspersión o rotoevaporación, técnicas de secado que no se emplearon para la cristalización de este material.

De manera complementaria, se realizó un análisis por FTIR de las muestras MAx F hidratadas, cuyos espectros se exhiben en la Figura 5.20. En primera instancia, el espectro de la muestra MACF no exhibe las bandas en 3700 o 3650 cm⁻¹, asociadas a los grupos hidroxilo en red, sugiriendo la formación de una única fase sin la presencia de hidróxido de magnesio, como ya se observó por DRX. Aun así, en la región de 1800-1200 cm⁻¹ se evidencian diferentes bandas que en su conjunto pueden estar relacionadas con el citrato de magnesio; esto es, la banda en 1640 cm⁻¹ se atribuye al solapamiento del modo *bending* del OH del agua fisisorbida, y la vibración tipo *stretching* asimétrica del carboxilato en red (OCO).

La banda en 1430 cm⁻¹ posee un hombro en 1390 cm⁻¹, lo cual corresponde al solapamiento de las contribuciones de la vibración *stretching* simétrico del carboxilato en red (OCO) y la deformación del grupo CH₂. Finalmente, las bandas en 1715 cm⁻¹ y 1250 cm⁻¹ corresponden a la vibración *stretching* del C=O y C-OH del ácido cítrico libre, las cuales se observaron también en la muestra MAC hidratada de la Figura 5.14. Lo cual indica que, efectivamente, el sólido recuperado y recristalizado corresponde con citrato de magnesio.

En el caso de la muestra MAAF hidratada, se observan las bandas en 3694 y 3640 cm⁻¹ asociadas a los grupos hidróxido en red, además, en la región de 1800 a 1200 cm⁻¹ solo se aprecian las bandas en 1645, 1515 y 1420 cm⁻¹, correspondientes a los carbonatos de magnesio superficiales, lo que difiere de la muestra MACF, donde se definen bandas típicas del carboxilato derivado del ácido empleado.

Para terminar, en el caso de la muestra MAOF no se observan las bandas en 3700 y 3650 cm⁻¹, asociadas a la vibración de oxhidrilos de red, sino que aparecen las bandas en 3402 cm⁻¹ y 1610 cm⁻¹ del agua fisisorbida. Luego, en la región de 1800-1200 cm⁻¹, se observan las bandas en 1665 y 1640 cm⁻¹ que corresponden al doblete de vibración *stretching* asimétrico y simétrico del grupo OCO, respectivamente [13,46,49]. Las bandas en 1370 y 1325 cm⁻¹, conforman otro doblete que corresponde a la contribución de la vibración *stretching* simétrico del C-O, y la deformación del enlace OCO, del grupo carboxilato en red con el Mg [13]. La banda en 1325 cm⁻¹ fue la que se pudo observar en el FTIR de la muestra MAO hidratada de la Figura 5.15.

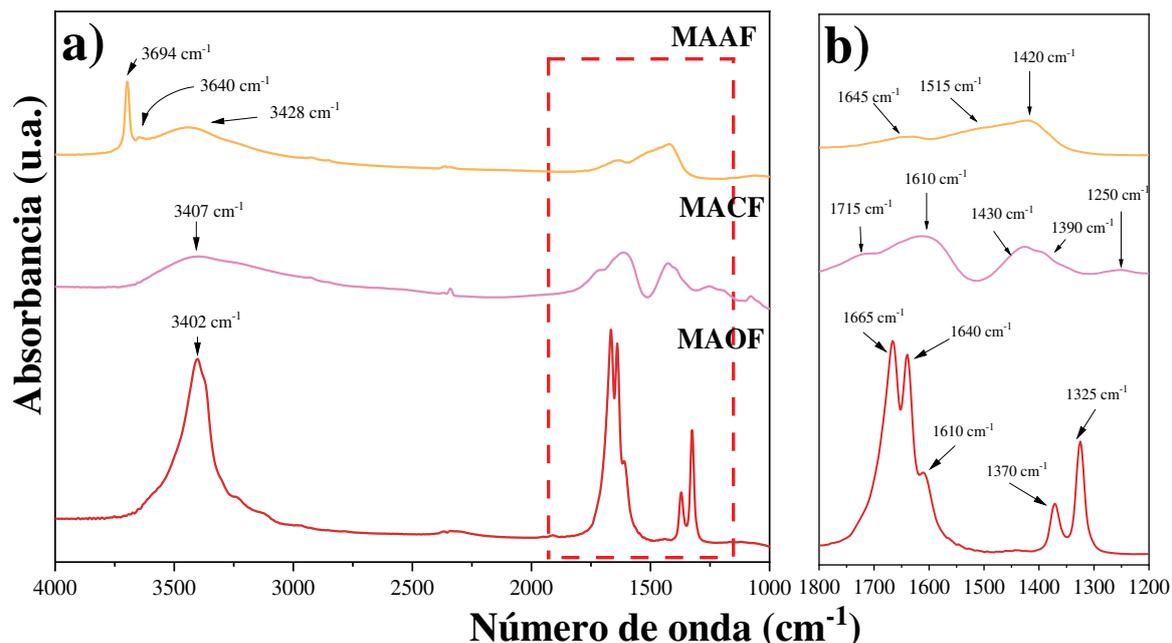


Figura 5.20. Espectros FTIR de las muestras MAxF en la región a) 4000-1000 cm⁻¹ y b) 1800-1200 cm⁻¹.

Para corroborar la coexistencia de las fases hidróxido de magnesio y oxalato de magnesio, se realizó la hidratación de MgO en una dilución de ácido oxálico en relación molar MgO:Ácido de 2 a 1, por lo que, de coexistir las fases en el sólido, éstas deberían poder apreciarse tanto por DRX como por FTIR. La muestra se hidrató bajo las mismas condiciones que en los casos anteriores, tomando por **nombre** MAOM, y su espectro de FTIR se presenta en la Figura 5.21. El espectro de la muestra MAOM posee la banda en 3699 cm⁻¹, atribuida a los grupos oxhidrilos, y también, las bandas en 1670, 1375 y 1325 cm⁻¹, asociadas a los carboxilatos de magnesio presentes en el sólido, con lo que se comprueba la formación de ambas fases durante la hidratación del MgO.

Bajo estas caracterizaciones es posible concluir que, en el caso de la muestra MAO, obtenida por la hidratación del MgO en presencia de ácido oxálico, se genera tanto el hidróxido de magnesio, como el oxalato de magnesio, los cuales al descomponerse durante la deshidratación dan paso a los diferentes cambios en las propiedades fisicoquímicas del MgO modificado, respecto al MgO de partida.

Para completar las caracterizaciones realizadas sobre los materiales, se realizó un análisis del cambio de fases de los materiales M45C y MAO hidratados durante su calentamiento en aire. Así, se realizó un análisis por DRIFT *in situ*, donde el sólido se mezcló en KBr y se tomaron espectros desde 50 °C, hasta 550 °C en flujo de aire usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min, los resultados se muestran en la Figura 5.22.

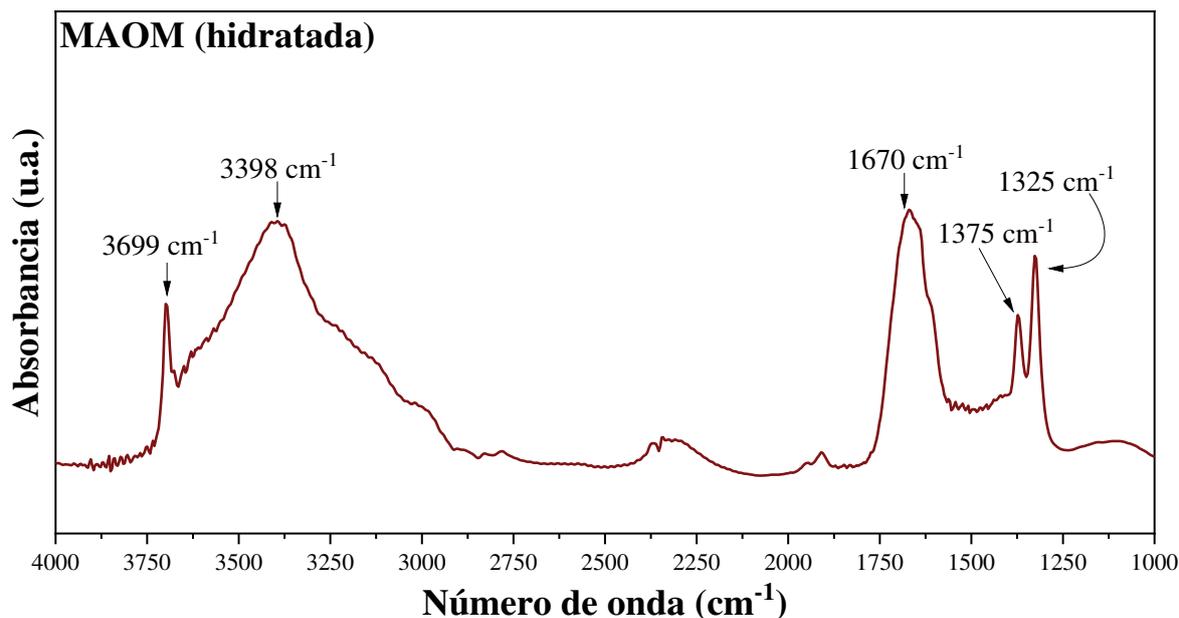


Figura 5.21. Espectro FTIR de la muestra MAOM hidratada.

En el caso de la muestra M45C, se observan las bandas reportadas para su espectro obtenido por FTIR en la Figura 5.3, donde lo más importante a destacar es la banda alrededor de 3700 cm⁻¹, la cual está ligada a los oxhidrilos, y las bandas entre 1300-1600 cm⁻¹ asociadas a los carbonatos superficiales que se conservan después de la hidratación, y provienen del MgO. Como se observa en la figura, hasta 300 °C no hay un cambio aparente en la intensidad de las bandas, ni la aparición de nuevas bandas; sin embargo, entre 325 °C y 350 °C se aprecia una disminución de la intensidad de la banda en 3700 cm⁻¹, y de las bandas entre 1600-1300 cm⁻¹.

Con el calentamiento a 375 °C no se observa más la banda en 3700 cm⁻¹, y entre 400-450 °C tampoco se detectan las bandas entre 1600-1300 cm⁻¹, lo que indica que por encima de 400 °C el sólido se encuentra libre de oxhidrilos, lo que se traduce en que la muestra tuvo una transición completa de Mg(OH)₂ a MgO; además, también se encuentra libre de los carbonatos superficiales, los cuales se descomponen por encima de 400 °C.

Los resultados de este análisis coinciden con los observados mediante el TPD-N₂, donde el pico de desorción de CO₂ aparece con un máximo en 386 °C, pero se extiende desde los 300 °C hasta 450 °C. Los resultados coinciden con el análisis realizado por TGA, presentado en la Figura 5.16, donde la caída más significativa de masa en la muestra M45C se da entre 325 y 450 °C.

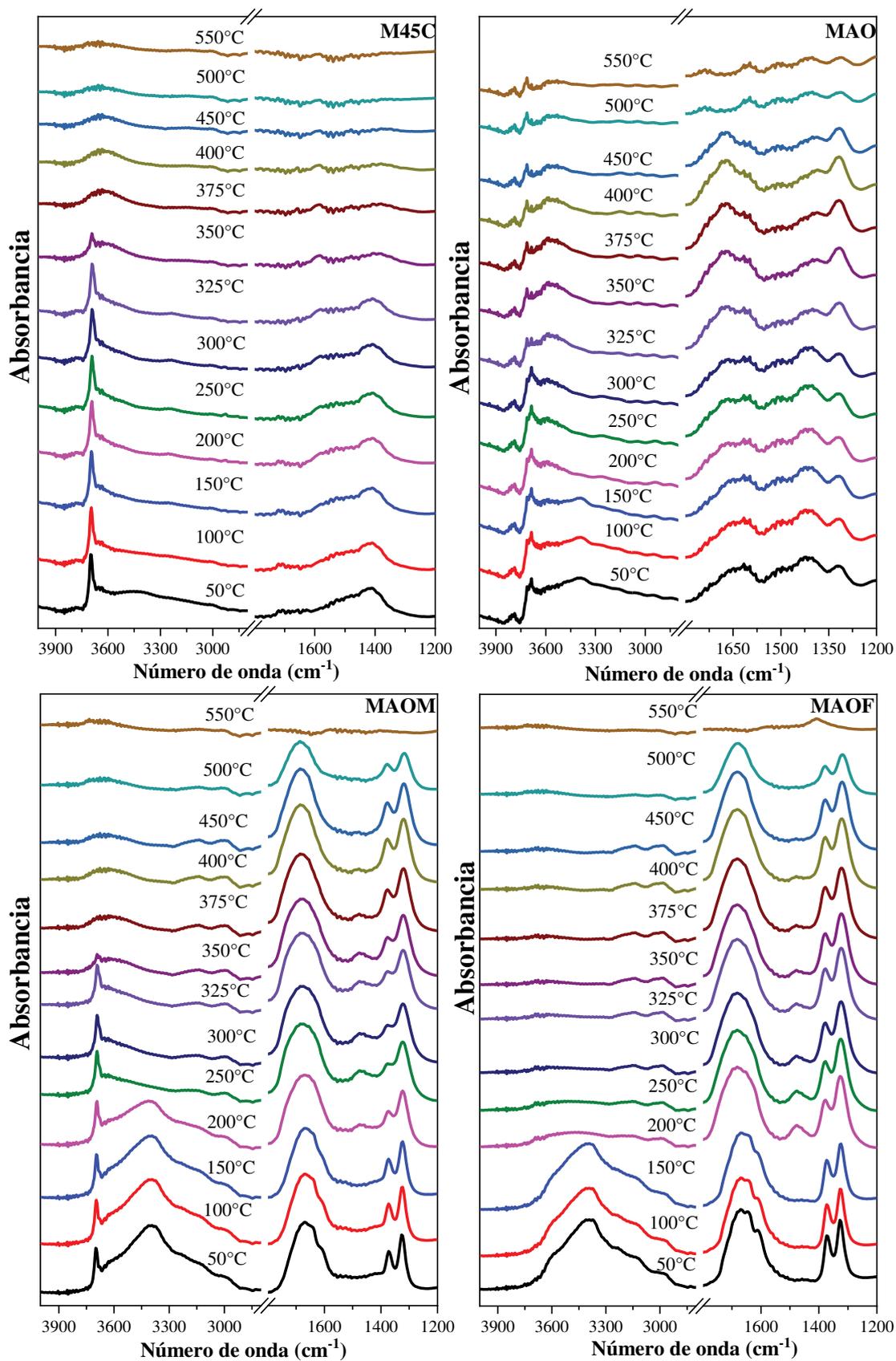


Figura 5.22. DRIFT *in situ* de las muestras M45C, MAO, MAOM y MAOF.

Por su parte, la muestra MAO hidratada, presente en la misma figura, posee las bandas observadas en el espectro tomado mediante FTIR de la Figura 5.15. Durante el calentamiento se observa la disminución de la intensidad de la banda en 3700 cm⁻¹, similarmente a como ocurrió para la muestra M45C. La diferencia en este caso es que, a 400 °C, todavía se observan las bandas en 1650, 1425 y 1310 cm⁻¹, las cuales están asociadas al grupo carboxilato presente en el material. Si bien se aprecia una disminución en la intensidad de las bandas, está ligada a la descomposición de los carbonatos superficiales de la muestra, tal como se observó en la muestra M45C. Dichas bandas se aprecian hasta los 500 °C, luego se hacen casi imperceptibles, lo cual concuerda con lo observado por TGA y TPD-N₂ para este material, lo que sugiere que la muestra posee oxalatos residuales después de la deshidratación.

En la Figura 5.22 se muestra el análisis de DRIFT *in situ* realizado para las muestras MAOM y MAOF. La muestra MAOM presentó el mismo comportamiento evidenciado para la muestra MAO, donde en 350 °C no se aprecia más la banda en 3700 cm⁻¹, mientras que las bandas en 1600, 1425 y 1310 cm⁻¹, todavía se conservan hasta los 500 °C con una leve disminución de la intensidad de cada banda. Algo a destacar es que al calentar la muestra hasta 200 °C se evidencia la aparición de una banda alrededor de 1500 cm⁻¹, la cual se asocia con los carbonatos superficiales del MgO, su intensidad es menor a la de las otras bandas por la cantidad de oxalato de magnesio presente respecto al carbonato, depositado principalmente en la superficie del sólido, y esta banda desaparece entre 400 y 450 °C.

Finalmente, la muestra MAOF, que no posee la banda asociada a oxhidrilos, presenta solo las bandas ligadas al oxalato de magnesio, que desaparecen entre 500 y 550 °C, también se observó la aparición de la banda en 1500 cm⁻¹ al calentar a 250 °C, y su posterior desaparición entre 400 y 450 °C.

La coexistencia de las fases Mg(OH)₂ y MgC_xH_yO_z hace que las propiedades físicas y químicas del material sean diferentes a las de las muestras MxC, puesto que durante la hidratación del MgO tanto el acetato como el citrato de magnesio son solubles en agua, lo que hace que haya menos especies de este tipo presentes en el sólido durante la deshidratación, por su parte el oxalato de magnesio es insoluble en el medio acuoso, lo que hace que se conserve en forma sólida y al deshidratarse la muestra, éste se descompone, generando cavidades que mejoran tanto el área superficial específica, como la concentración de sitios básicos del MgO.

5.3.6. Desempeño de las muestras MAX como sorbentes de CO₂

Una vez analizadas las propiedades de las muestras MAX, se realizó la impregnación de las sales fundidas de sodio, en una carga final de 18 %m/m, usando una relación molar 0,07:0,04:1 NaNO₃:NaNO₂:MgO, obteniendo así los materiales AMS-MgO y AMS-MAX. Los materiales fueron probados en la captura de dióxido de carbono bajo las mismas condiciones usadas con las muestras AMS-MxC, y los resultados se presentan en la Figura 5.23. En la figura también se incluyeron las curvas de captura de las muestras AMS-MgO y AMS-M45C, con fines comparativos.

Las muestras AMS-MAX poseen diferentes perfiles de captura, tal como se observó en las propiedades obtenidas para cada sólido en presencia de los diferentes ácidos orgánicos utilizados. La muestra AMS-MAA posee un perfil de captura similar al observado para la muestra AMS-MgO, por su parte la muestra AMS-MAC logró una mayor velocidad de captura, y su capacidad máxima en 80 min de prueba es de 16,2 mmolCO₂/g, un 34% superior a la de la muestra AMS-MgO, y muy cercano al valor alcanzado por la muestra AMS-M45C, la cual posee una mayor velocidad de captura.

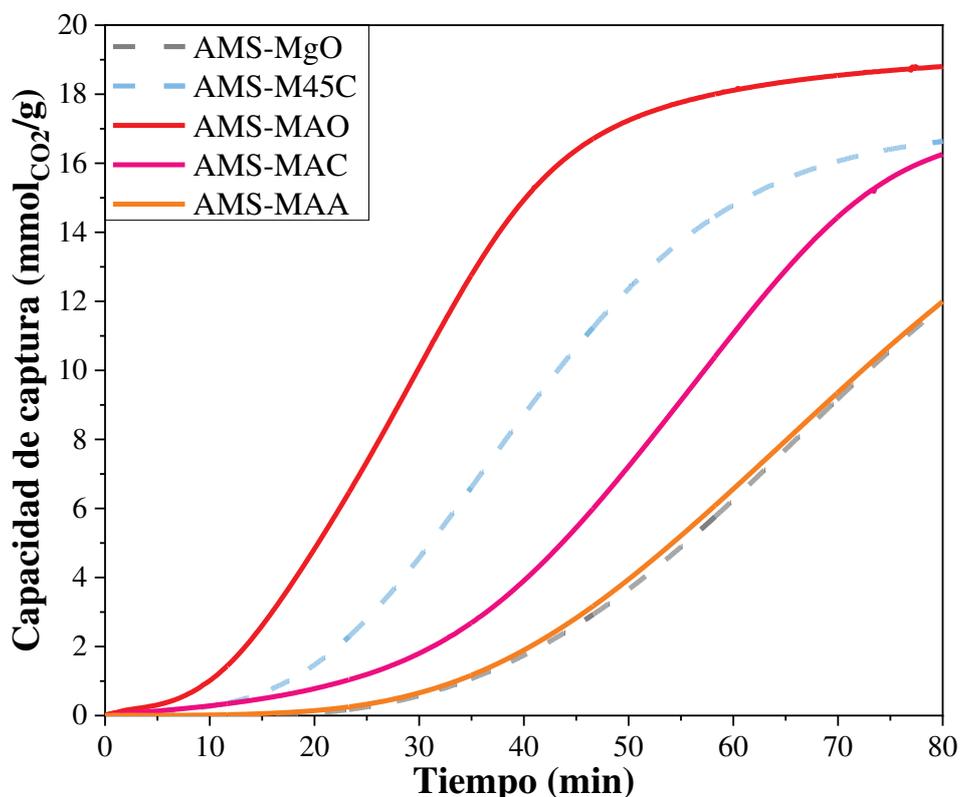


Figura 5.23. Prueba de captura de CO₂ de las muestras AMS-MAX. Prueba realizada a 325 °C y 40 mL/min de CO₂ puro, seguimiento de la capacidad realizado mediante TGA.

Finalmente, la muestra AMS-MAO posee una capacidad de 18,8 mmolCO₂/g, 55% superior a la del material AMS-MgO, además de tener la mayor velocidad de captura, puesto que, como se observa en la figura, cerca de los 50 min de prueba, la curva llega a una meseta, indicando la proximidad a la saturación del sorbente.

Los resultados de las pruebas de captura son consecuentes a las propiedades fisicoquímicas obtenidas para cada sólido, y, como se mencionó previamente, si bien no es posible atribuir una relación directa de una única propiedad con la capacidad de captura final del sorbente, si se puede apreciar que la muestra AMS-MAO presenta las mejores propiedades texturales y mayor concentración de sitios básicos comparada con el resto de materiales, lo que permite atribuir su desempeño como sorbente a las propiedades obtenidas mediante la hidratación del MgO en presencia del ácido oxálico.

La muestra AMS-MAA, que posee un perfil similar a la muestra AMS-MgO, es decir, el MgO sin modificar, también posee propiedades fisicoquímicas similares al MgO, tanto en área superficial específica como en concentración de sitios básicos. Mientras que la muestra AMS-MAC, si bien tiene una baja área superficial total comparada con la muestra AMS-M45C, posee un mayor volumen de poro, y una mayor concentración de sitios básicos, lo que puede explicar su desempeño en la prueba de captura de CO₂. Mediante las pruebas de captura de CO₂ se comprueba que, no solo la hidratación y deshidratación del MgO mejora su desempeño como sorbente de CO₂, sino que también, la adición de ácidos orgánicos puede modificar ese comportamiento.

El mejor material de captura obtenido es la muestra AMS-MAO, la cual se hidrató en presencia de ácido oxálico a 45 °C, en el cual se forma una mezcla de fases de Mg(OH)₂ y MgC₂O₄, que al descomponerse durante la deshidratación da lugar a la formación de canales y cavidades, y de oxígenos de red con baja coordinación, lo que indica una mayor área superficial específica, volumen de poros y basicidad total, respecto a los demás materiales obtenidos.

Los materiales desarrollados se probaron en un solo ciclo de captura de CO₂, pero un sorbente adecuado para la captura de CO₂ requiere de su análisis en múltiples ciclos de captura y desorción, dado que éste debe ser estable a la mayor cantidad de ciclos posibles, de modo que, en el Capítulo 6 se abordará el efecto de las diferentes condiciones de operación y el agregado de Ca en la estabilidad del MgO a través de su uso en múltiples ciclos de captura y desorción de CO₂.

5.4. Conclusiones parciales

Se sintetizó MgO como precursor para sorbentes de CO₂ y se modificó mediante hidratación y deshidratación secuencial. Se analizaron las condiciones tanto de hidratación como de deshidratación.

En primera instancia, se realizó un análisis de la temperatura de hidratación y su efecto sobre las propiedades fisicoquímicas del MgO y su capacidad como sorbente de CO₂. Las muestras MxC, obtenidas variando la temperatura de hidratación entre 30 y 80 °C, fueron caracterizadas por DRX, donde mostraron transición cristalina de MgO a brucita durante la hidratación. La deshidratación generó cristalitas más pequeños con bandas de carbonatos superficiales en el MgO y M45C.

Por adsorción-desorción de N₂, se observó que los materiales modificados poseen mejores propiedades texturales que el MgO de partida. La mejora textural se atribuyó a cambios morfológicos, formando mesoporos, aumentando el área superficial específica. Mediante TPD-CO₂ se evidenció un aumento en sitios básicos en MxC, sugiriendo mayor exposición de oxígenos de baja coordinación y generación de defectos. En las imágenes de SEM se observaron cambios significativos en la morfología de las muestras MxC, pasando de agregado de bastones en la muestra MgO a agregados laminares.

Las pruebas de captura de CO₂, realizadas después de incorporar 18% de una mezcla de sales de nitrato y nitrito de sodio sobre las muestras MgO y MxC, mostraron una capacidad 30% superior en AMS-MxC respecto a AMS-MgO, siendo AMS-M45C la mejor muestra, concluyendo que la técnica de hidratación-deshidratación puede mejorar significativamente la capacidad de captura del MgO.

Una vez obtenidas las mejores condiciones para la hidratación y deshidratación, se realizó el análisis de los efectos de diferentes ácidos orgánicos durante la hidratación a 45 °C, donde se evaluaron tres compuestos: ácido acético, ácido oxálico y ácido cítrico, con concentraciones del 0,05 M en el medio de hidratación.

La presencia de ácido acético, muestra MAA, generó un ligero aumento en el área superficial específica y volumen de poros, así como en la basicidad total del MgO modificado. Sin embargo, las pruebas de captura de CO₂ mostraron que el material presenta una velocidad y capacidad de captura similar a la muestra AMS MgO.

El estudio mediante DRX y FTIR de la muestra MAA reveló que el material hidratado solo presentaba características asociadas al hidróxido de magnesio, sin indicios de acetato de magnesio.

La hipótesis sugerida es que el acetato de magnesio, formado durante la hidratación, altamente soluble en agua, se disuelve durante la hidratación, dificultando la recuperación de éste en el filtrado y la deshidratación.

En el caso del ácido cítrico, muestra MAC, se observó un aumento en el área superficial específica y basicidad total del MgO modificado, aunque estas propiedades fueron inferiores a las de las muestras MxC. El análisis por DRX y FTIR demostró la formación de carboxilatos de magnesio, especialmente citrato de magnesio, junto con la presencia de ácido cítrico libre. Este fenómeno podría ser clave en la generación de poros, ya que, a pesar de tener una menor área superficial específica, el volumen de poro de la muestra tratada con ácido cítrico fue similar al de la muestra M45C.

Se sugiere que el citrato de magnesio, también soluble en agua, se disuelve parcialmente durante la hidratación, migrando parte al medio acuoso y otra parte permaneciendo en el sólido. Este comportamiento se confirmó al hidratar el MgO en una solución equimolar de ácido cítrico, recuperando solo la mitad del MgO después del secado. Las pruebas de captura de CO₂ indicaron un rendimiento cercano al de la muestra M45C, aunque con una velocidad de captura menor.

En cuanto al ácido oxálico, muestra MAO, se observó una mejora significativa en las propiedades texturales y la basicidad del MgO modificado. Los resultados de DRX y FTIR evidenciaron la formación de la mezcla de fases de oxalato de magnesio e hidróxido de magnesio, la cual explica la mejora en las propiedades fisicoquímicas respecto al MgO de partida, al igual que ocurre en la muestra modificada con ácido cítrico. Las pruebas de captura de CO₂ revelaron un rendimiento un 55% superior al MgO, con la mayor velocidad de captura, alcanzando la saturación alrededor de 40 min de exposición al flujo de CO₂.

En conclusión, la presencia de ácidos orgánicos en el proceso de hidratación influyó de manera significativa en las propiedades y el rendimiento de los sorbentes de CO₂. Mientras que el ácido acético no mostró mejoras notables, el ácido cítrico y, especialmente, el ácido oxálico demostraron ser agentes efectivos para mejorar las propiedades fisicoquímicas y de captura de CO₂ de los sorbentes basados en MgO.

5.5. Referencias

- [1] J. Green, Calcination of precipitated Mg(OH)₂ to active MgO in the production of refractory and chemical grade MgO, *J Mater Sci* 18 (1983) 637–651. <https://doi.org/10.1007/BF00745561>.
- [2] M.E. Aphane, E.M. Van Der Merwe, C.A. Strydom, Influence of hydration time on the hydration of MgO in water and in a magnesium acetate solution, *J Therm Anal Calorim* 96 (2009) 987–992. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9095-y>.
- [3] D.C. Prado, I. Fernández, J.E. Rodríguez-Páez, MgO nanostructures: Synthesis, characterization and tentative mechanisms of nanoparticles formation, *Nano-Structures & Nano-Objects* 23 (2020) 100482. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100482>.
- [4] S.R. Tong, L.Y. Wu, M.F. Ge, W.G. Wang, Z.F. Pu, Heterogeneous chemistry of monocarboxylic acids on α -Al₂O₃ at different relative humidities, *Atmos. Chem. Phys.* 10 (2010) 7561–7574. <https://doi.org/10.5194/acp-10-7561-2010>.
- [5] N.C.S. Selvam, R.T. Kumar, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO-micro and nano-structures, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 9809–9815. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.032>.
- [6] V.K. Díez, C.A. Ferretti, P.A. Torresi, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, Effect of MgO activation conditions on its catalytic properties for base-catalyzed reactions, *Catalysis Today* 173 (2011) 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.060>.
- [7] Y. Wang, J. Liu, T. Shi, C. Li, Q. Wang, J. Zhang, Y. Zhu, X. Li, Z. Yuan, W. Yin, Synthesis and pore structure construction mechanism of porous nesquehonite, *Powder Technology* 398 (2022) 117154. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117154>.
- [8] G. Busca, V. Lorenzelli, Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces, *Materials Chemistry* 7 (1982) 89–126. [https://doi.org/10.1016/0390-6035\(82\)90059-1](https://doi.org/10.1016/0390-6035(82)90059-1).
- [9] Y.Y. Li, X.D. Sun, X.Y.M. Dong, Y. Wang, J.H. Zhu, Acquiring an Efficient Warm-CO₂ Sorbent from Advanced Pyrolysis of Magnesium Oxalate, *ChemNanoMat* 3 (2017) 822–832. <https://doi.org/10.1002/cnma.201700183>.
- [10] M. Foster, M. Furse, D. Passno, An FTIR study of water thin films on magnesium oxide, *Surface Science* 502–503 (2002) 102–108. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01906-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01906-9).
- [11] G. Song, X. Zhu, R. Chen, Q. Liao, Y.-D. Ding, L. Chen, Influence of the precursor on the porous structure and CO₂ adsorption characteristics of MgO, *RSC Adv.* 6 (2016) 19069–19077. <https://doi.org/10.1039/C5RA26595A>.
- [12] L. Wu, Y. Yang, J. Cheng, X. Shi, H. Zhong, F. Jin, Highly Efficient Conversion of Carbohydrates into Formic Acid with a Heterogeneous MgO Catalyst at Near-Ambient Temperatures, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 10 (2022) 15423–15436. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c04502>.
- [13] A. Kumar, J. Kumar, On the synthesis and optical absorption studies of nano-size magnesium oxide powder, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 2764–2772. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.06.143>.
- [14] N. Wang, C. Cai, X. He, S.-F. Pang, Y.-H. Zhang, Vacuum FTIR study on the hygroscopicity of magnesium acetate aerosols, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 192 (2018) 420–426. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.058>.

- [15] F. Finocchi, R. Hacquart, C. Naud, J. Jupille, Hydroxyl-defect Complexes on Hydrated MgO Smokes, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 13226–13231. <https://doi.org/10.1021/jp8032484>.
- [16] A. Kondo, R. Kurosawa, J. Ryu, M. Matsuoka, M. Takeuchi, Investigation on the Mechanisms of Mg(OH)₂ Dehydration and MgO Hydration by Near-Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 10937–10947. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01470>.
- [17] R. Kurosawa, M. Takeuchi, J. Ryu, Fourier-transform infrared and X-ray diffraction analyses of the hydration reaction of pure magnesium oxide and chemically modified magnesium oxide, *RSC Adv.* 11 (2021) 24292–24311. <https://doi.org/10.1039/D1RA04290D>.
- [18] E. Knözinger, K.-H. Jacob, S. Singh, P. Hofmann, Hydroxyl groups as IR active surface probes on MgO crystallites, *Surface Science* 290 (1993) 388–402. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90721-U](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90721-U).
- [19] N. Manivasakam, Practical boiler water treatment handbook, Chemical Publishing, Chelsea, Ma, 2011.
- [20] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [21] K.S.W. Sing, R.T. Williams, Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials, *Adsorption Science & Technology* 22 (2004) 773–782. <https://doi.org/10.1260/0263617053499032>.
- [22] A. Fan, H. Gao, Synthesis of MgO nanostructures through simple hydrogen peroxide treatment for carbon capture, *Process Safety and Environmental Protection* 156 (2021) 361–372. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.10.024>.
- [23] S. Jin, G. Bang, C.-H. Lee, Unusual morphology transformation and basicity of magnesium oxide controlled by ageing conditions and its carbon dioxide adsorption, *Journal of CO₂ Utilization* 41 (2020) 101273. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101273>.
- [24] P.V. Sushko, J.L. Gavartin, A.L. Shluger, Electronic Properties of Structural Defects at the MgO (001) Surface, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2269–2276. <https://doi.org/10.1021/jp0129481>.
- [25] G.A. Mutch, S. Shulda, A.J. McCue, M.J. Menart, C.V. Ciobanu, C. Ngo, J.A. Anderson, R.M. Richards, D. Vega-Maza, Carbon Capture by Metal Oxides: Unleashing the Potential of the (111) Facet, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 4736–4742. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b01845>.
- [26] N. Sutradhar, A. Sinhamahapatra, S.K. Pahari, P. Pal, H.C. Bajaj, I. Mukhopadhyay, A.B. Panda, Controlled Synthesis of Different Morphologies of MgO and Their Use as Solid Base Catalysts, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 12308–12316. <https://doi.org/10.1021/jp2022314>.
- [27] O. Fruhwirth, G.W. Herzog, I. Hollerer, A. Rachetti, Dissolution and hydration kinetics of MgO, *Surface Technology* 24 (1985) 301–317. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(85\)90080-9](https://doi.org/10.1016/0376-4583(85)90080-9).
- [28] N. Guo, M. Liu, J.-Y. Shen, H.-Z. Shen, P. Shen, Surface hydrate-assisted low- and medium-temperature sintering of MgO, *Scripta Materialia* 206 (2022) 114258. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114258>.
- [29] M. Kitagawa, S. Misu, J. Ichikawa, H. Matsushashi, Preparation of active MgO by short-time thermal decomposition of Mg(OH)₂, *Res Chem Intermed* 41 (2015) 9463–9473. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-1971-z>.

- [30] M. Mehta, M. Mukhopadhyay, R. Christian, N. Mistry, Synthesis and characterization of MgO nanocrystals using strong and weak bases, *Powder Technology* 226 (2012) 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.04.044>.
- [31] Z. Zhang, Y. Zheng, Y. Ni, Z. Liu, J. Chen, X. Liang, Temperature- and pH-Dependent Morphology and FT-IR Analysis of Magnesium Carbonate Hydrates, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 12969–12973. <https://doi.org/10.1021/jp061261j>.
- [32] K. Mitsuhashi, N. Tagami, K. Tanabe, T. Ohkubo, H. Sakai, M. Koishi, M. Abe, Synthesis of Microtubes with a Surface of “House of Cards” Structure via Needlelike Particles and Control of Their Pore Size, *Langmuir* 21 (2005) 3659–3663. <https://doi.org/10.1021/la047580o>.
- [33] V.A. Tuan, C.H. Lee, Preparation of rod-like MgO by simple precipitation method for CO₂ capture at ambient temperature: Preparation of rod-like MgO by simple precipitation method for CO₂ capture at ambient temperature, *VJCH* 56 (2018) 197–202. <https://doi.org/10.1002/vjch.201800013>.
- [34] Y. Sun, J.P. Zhang, C. Wen, Z. Li, Clean production of porous MgO by thermal decomposition of Mg(OH)₂ using fluidized bed: Optimization for CO₂ adsorption, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 63 (2016) 170–179. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.02.030>.
- [35] A. Fedoročková, P. Raschman, Effects of pH and acid anions on the dissolution kinetics of MgO, *Chemical Engineering Journal* 143 (2008) 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.04.029>.
- [36] S. Gerger, A. Baldermann, M. Dietzel, Caste stone formation in the MgO-H₂O-organo system – Effect of citric, malic or acetic acid and MgO reactivity on type and composition of castables, *Case Studies in Construction Materials* 15 (2021) e00606. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00606>.
- [37] M.S. Mastuli, N. Kamarulzaman, M.A. Nawawi, A.M. Mahat, R. Rusdi, N. Kamarudin, Growth mechanisms of MgO nanocrystals via a sol-gel synthesis using different complexing agents, *Nanoscale Res Lett* 9 (2014) 134. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-134>.
- [38] C.L. Yaws, *Yaws’ handbook of properties for aqueous systems*, Knovel, Norwich, N.Y., 2012.
- [39] Q. Ma, Y. Liu, C. Liu, H. He, Heterogeneous reaction of acetic acid on MgO, α -Al₂O₃, and CaCO₃ and the effect on the hygroscopic behaviour of these particles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8403. <https://doi.org/10.1039/c2cp40510e>.
- [40] T. Wang, Y. Xu, Q. Su, R. Yang, L. Wang, B. Liu, S. Shen, G. Jiang, W. Chen, S. Wang, Hierarchical porous nanosheet-assembled MgO microrods with high adsorption capacity, *Materials Letters* 116 (2014) 332–336. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.11.053>.
- [41] A.W. Musumeci, R.L. Frost, E.R. Waclawik, A spectroscopic study of the mineral pectite (calcium acetate), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 67 (2007) 649–661. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.07.045>.
- [42] M.E. Miller, L.P. McKinnon, E.B. Walker, Quantitative measurement of metal chelation by fourier transform infrared spectroscopy, *Analytical Chemistry Research* 6 (2015) 32–35. <https://doi.org/10.1016/j.ancr.2015.10.002>.
- [43] D. Zhu, H. Yang, X. Chen, W. Chen, N. Cai, Y. Chen, S. Zhang, H. Chen, Temperature-dependent magnesium citrate modified formation of MgO nanoparticles biochar composites with efficient phosphate removal, *Chemosphere* 274 (2021) 129904. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129904>.
- [44] R.I. Bickley, H.G.M. Edwards, R. Gustar, S.J. Rose, A vibrational spectroscopic study of nickel(II) citrate Ni₃(C₆H₅O₇)₂ and its aqueous solutions, *Journal of Molecular Structure* 246 (1991) 217–228. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(91\)80128-Q](https://doi.org/10.1016/0022-2860(91)80128-Q).

- [45] M. Sharma, P. Jeevanandam, Synthesis of magnesium oxide particles with stacks of plates morphology, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7881–7885. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.151>.
- [46] I. Wayan Sutapa, A. Wahid Wahab, P. Taba, N. La Nafie, Synthesis and Structural Profile Analysis of the MgO Nanoparticles Produced Through the Sol-Gel Method Followed by Annealing Process, *Orient. J. Chem* 34 (2018) 1016–1025. <https://doi.org/10.13005/ojc/340252>.
- [47] M. Rezaei, M. Khajenoori, B. Nematollahi, Synthesis of high surface area nanocrystalline MgO by pluronic P123 triblock copolymer surfactant, *Powder Technology* 205 (2011) 112–116. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.09.001>.
- [48] V.T. Luong, Y. Wang, T. Zurrer, J.A. Scott, C. Selomulya, Magnesium Citrate Powders from Waste Bitterns via Crystallization and Spray Drying, *Ind. Eng. Chem. Res.* 61 (2022) 9950–9961. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00914>.
- [49] F. Mohandes, F. Davar, M. Salavati-Niasari, Magnesium oxide nanocrystals via thermal decomposition of magnesium oxalate, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71 (2010) 1623–1628. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2010.08.014>.

Capítulo 6 - Efecto del Ca en la estabilidad de los sorbentes basados en MgO

Introducción

Los sorbentes basados en MgO presentan dos principales limitaciones. La primera, es la baja estabilidad en múltiples ciclos de captura y desorción, lo que genera una rápida desactivación de material. Y la segunda, es el efecto de la concentración de CO₂ en las propiedades de captura de CO₂, lo que hace que, en condiciones reales, este material presente un desempeño bajo. Con el fin de superar dichas limitaciones, en este capítulo se realizaron estudios asociados al agregado de Ca en los sorbentes basados en MgO. Para ello, el Ca se agregó tanto por coprecipitación como por impregnación a humedad incipiente, los materiales fueron modificados mediante la hidratación-deshidratación en presencia de ácido oxálico, y se analizaron tanto las propiedades de los sólidos, como su desempeño en la captura de CO₂.

Finalmente, con el mejor sorbente, se estudió el efecto de diferentes condiciones de operación en las pruebas de captura de CO₂, tales como cambio en la concentración de CO₂, y la presencia de gases típicos del efluente de la reacción de desplazamiento del gas de agua (H₂, CO y H₂O) sobre el desempeño de los sorbentes.

6.1. Selección de condiciones de operación para la captura de CO₂

En el Capítulo 5 se desarrollaron materiales basados en MgO y modificados en presencia de ácido oxálico, los cuales presentaron una elevada capacidad de captura en las condiciones de operación empleadas, en flujo de 100% de CO₂ a 325 °C. Sin embargo, los materiales basados en MgO presentan dos limitantes a la hora de trabajar en condiciones reales de operación: La primera está ligada a una baja estabilidad entre ciclos de captura-desorción, y la segunda, a que la capacidad de captura depende fuertemente de la concentración de CO₂ [1,2].

Como se mencionó en el Capítulo 1, el agregado de sales de metales alcalinos puede mejorar el contacto entre el CO₂ y MgO, disminuyendo las limitaciones difusionales en el sorbente, lo que mejora la capacidad de captura del MgO. No obstante, es necesario determinar la combinación de sales y la carga de éstas para alcanzar un desempeño sobresaliente en la captura. En este trabajo, las sales seleccionadas son el nitrato y nitrito de sodio, y la carga total de las sales tiene una relación molar de 0,1 respecto al MgO, la cual equivale a 18% en peso de la masa de sorbente, aproximadamente.

Diferentes estudios se han realizado sobre la optimización de la mezcla y carga de sales con el fin de alcanzar capacidades de captura y estabilidad de los sorbentes adecuadas para su uso en un proceso cíclico, pero para ello ha sido necesario cargas superiores al 30% en peso y mezclas de hasta seis sales distintas, lo que hace que el material no solo sea más costoso sino complejo de analizar y preparar [3–5].

Generalmente, se ha mostrado que la impregnación de dos sales, y particularmente, en cargas menores al 20% en peso no presenta resultados aceptables para la captura de CO₂, así como en la estabilidad del material en múltiples ciclos de captura [6,7]. Sin embargo, en el Capítulo 5 se demostró que con el tratamiento en presencia de ácido oxálico, sumado al agregado de las sales de metales alcalinos fue posible alcanzar capacidades de captura de hasta 18,8 mmolCO₂/g en un ciclo de captura. Lo que muestra que es posible obtener un buen desempeño como sorbentes evitando el exceso de sales de metales alcalinos.

Por lo tanto, en este capítulo se analizará el desempeño de los sorbentes en condiciones más cercanas a la realidad, es decir, usando concentraciones más bajas de CO₂ en el flujo, similares a las obtenidas en la reacción de desplazamiento del gas de agua, las cuales no superan el 30% en volumen, así como evaluar su uso en múltiples ciclos de captura-desorción.

En la Figura 6.1 se presentan los resultados de las pruebas de captura usando la muestra AMS-MgO con diferentes concentraciones de CO₂, y su desempeño en múltiples ciclos de captura-desorción. Como se puede observar, al usarse un flujo de 100% de CO₂, al tercer ciclo, el material presenta una caída del 52% de su capacidad inicial. Por su parte, al usar un flujo del 50% de CO₂, la capacidad inicial de captura se redujo drásticamente hasta 2,4 mmolCO₂/g, una pérdida de capacidad del 80% respecto a las pruebas realizadas en 100% de CO₂, sin embargo, se mantuvo constante en los tres ciclos empleados. Finalmente, con un flujo del 25% de CO₂, el material perdió su capacidad de captura completamente.

Según autores como Harada et al [8] y Zhao et al [9], con concentraciones menores al 50% de CO₂, no solo se ve afectada la cinética de la captura, sino también la disolución del CO₂ en las sales de metales alcalinos, lo que causaría la pérdida de la capacidad de captura del MgO. La razón de la desactivación del material, podría estar ligada a la sinterización del MgO, lo que causa una reducción en el área expuesta por el mismo, y la re-dispersión de las sales impregnadas, por esta razón, el material gradualmente se desactiva [10,11]. Así que, en primera instancia, para las pruebas de captura con múltiples ciclos de captura-desorción, se realizó un análisis del efecto de las condiciones de operación frente a la capacidad de captura inicial y estabilidad de los sorbentes AMS-MgO.

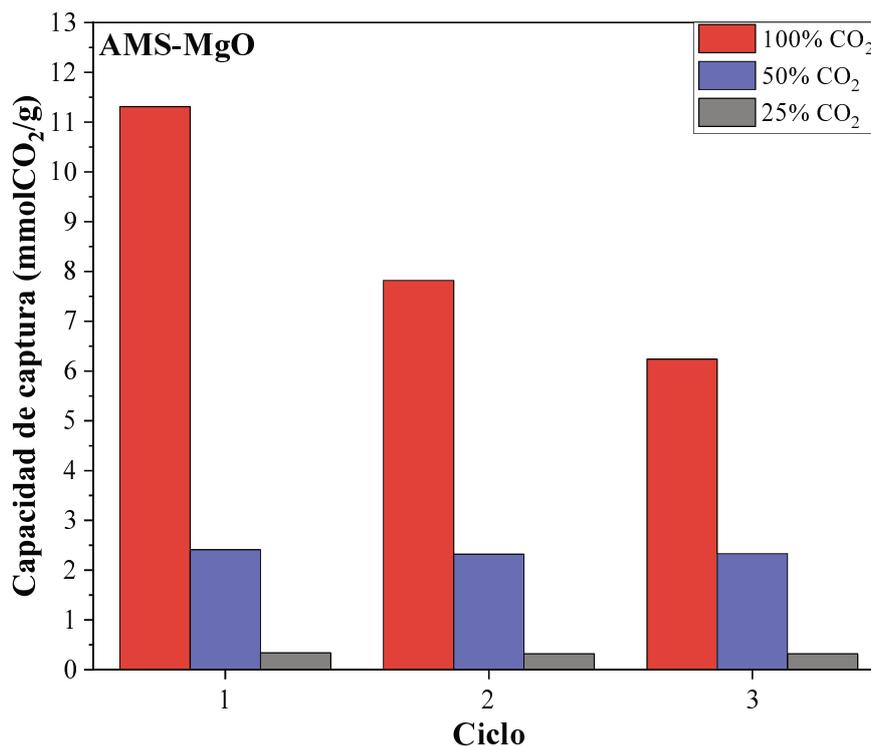


Figura 6.1. Efecto de la concentración de CO₂ en la capacidad de captura de la muestra AMS-MgO. T_{cap} = 325 °C, 60 min, T_{des} = 425 °C, 15 min, GHSV = 160000 h⁻¹, %CO₂ = 25-100%.

De tal forma que, se realizaron pruebas de captura variando la temperatura de captura (T_{cap}) entre 300-350 °C, y la temperatura de desorción entre 375-425 °C, sabiendo que, desde 375 °C es posible observar la descomposición de algunos carbonatos de magnesio que se forman durante la etapa de captura. La etapa de captura se realizó por 60 min, mientras que la desorción se realizó usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min, y se mantuvo a la T_{des} hasta completar 15 min desde el inicio del calentamiento. Las pruebas de captura-desorción se realizaron bajo la metodología presentada en la sección 2.4 del Capítulo 2, empleando el sistema de captura de la Figura 2.4, usando un flujo de 40 mL/min de CO₂ puro. Previo al proceso de captura a cada muestra se le realizó un pre-tratamiento a la T_{des} seleccionada para la prueba.

En la Figura 6.2 se observa el desempeño de la muestra AMS-MgO en las diferentes combinaciones de T_{cap} y T_{des}, la capacidad inicial de captura varió entre 5,6 y 11,5 mmolCO₂/g, mientras que la capacidad al finalizar el tercer ciclo se redujo hasta valores entre 3,3 y 6,2 mmolCO₂/g, lo que representa una pérdida promedio del 56%. La combinación de T_{cap} y T_{des} bajo las cuales se obtuvo la mayor estabilidad, son 350 °C y 375 °C, respectivamente, pero a su vez, fue con esta dupla que se obtuvo la capacidad inicial más baja, siendo tan solo de 5,6 mmolCO₂/g.

La muestra usada en estas condiciones presentó un aumento de la masa final, respecto a la inicial, pasando de 18 mg iniciales a 21 mg de sólido, aproximadamente. Lo que indicaría que la baja capacidad de captura de CO₂ a estas condiciones puede estar ligada a que no todas las especies de carbonatos logran descomponerse durante la etapa de desorción. Yang et al [12] realizó pruebas de regeneración a 375 °C con materiales basados en MgO, y reportó que fue necesario un tratamiento durante 50 min para recuperar el 90% de MgO carbonatado, lo cual concuerda con los resultados de la Figura 6.2.

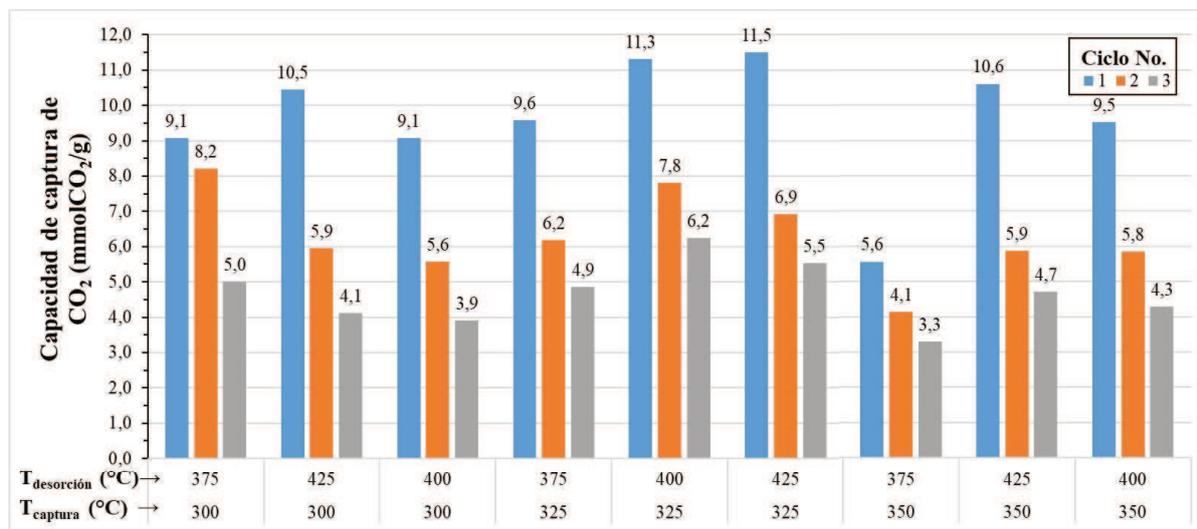


Figura 6.2. Efecto del cambio en la T_{cap} y T_{des} en las pruebas de captura usando el AMS-MgO durante 60 min, en un flujo de 100% de CO₂.

Particularmente, en las pruebas realizadas en esta tesis, se determinó que las condiciones donde se obtiene la mayor capacidad de captura inicial, y la menor desactivación del material en tres ciclos, es empleando una T_{cap} de 325 °C y la T_{des} igual a 400 °C, alcanzando una capacidad inicial de 11,5 mmolCO₂/g, y una pérdida del 45%, siendo las condiciones que presentan un mejor balance entre capacidad de captura inicial, y menor desactivación entre los ciclos de captura-desorción.

Se realizó el análisis por difracción de rayos X (DRX) de la muestra AMS-MgO antes y después de la prueba de captura bajo estas condiciones, y los difractogramas se presentan en la Figura 6.3. La muestra AMS-MgO posee los picos de la fase periclusa del MgO (COD ID: 1000053), y también se observan los picos asociados al NaNO₃ (COD ID: 1011029) que se solapan con los correspondientes al NaNO₂ (COD ID: 1010525). Lo que confirma que, las sales no se vieron modificadas durante impregnación al MgO a humedad incipiente y su posterior calcinación.

El material usado presenta los mismos picos que la muestra fresca, sin embargo, se observa que los picos asociados al MgO son más esbeltos e intensos, lo que indica que el MgO tuvo un aumento del tamaño de cristalita, dicho valor aumentó de 8,3 nm hasta 22,8 nm, casi el triple del valor inicial, lo cual se atribuye a la sinterización del MgO durante el proceso de descomposición de los carbonatos de Mg formados durante la etapa de captura en el sorbente. Por el contrario, los picos asociados a las sales de sodio, si bien en la muestra usada se notan más intensos, el tamaño de cristalita de estas fases pasó de 52,5 nm, a cerca del 50,7 nm, un valor ligeramente menor, pero que da indicios de una posible re-dispersión de las sales durante los ciclos de captura y desorción.

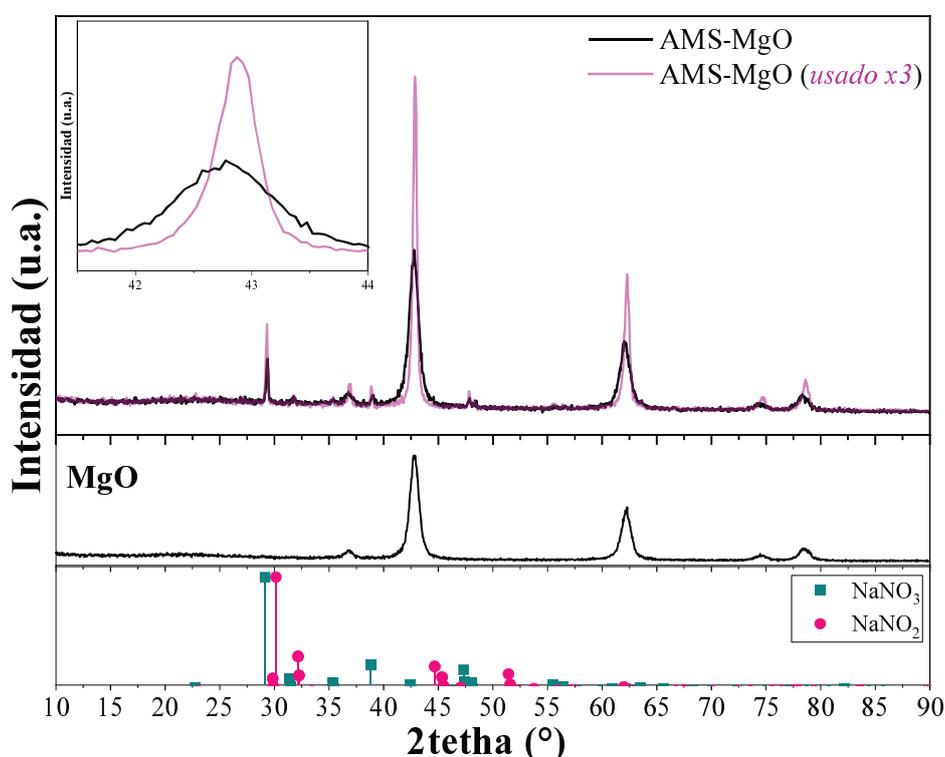


Figura 6.3. DRX del AMS-MgO fresco y usado en 3 ciclos de captura desorción. GHSV = 160000 h⁻¹, T_{cap} = 325 °C (60 min), T_{des} = 400 °C (15 min), 100% CO₂.

Se realizó el análisis de estas muestras mediante SEM, las micrografías se presentan en la Figura 6.4, donde se observa que las partículas de la muestra AMS-MgO fresca (Figura 6.5(a-c)) están conformadas por el agregado de pequeñas láminas. Este cambio en la morfología puede deberse a que, durante la etapa de la impregnación de las sales de sodio el volumen de mojado del MgO es de 0,5 mL por cada 100 mg de material, es decir, una relación molar H₂O/MgO a 11, aproximadamente, mientras que para la formación de Mg(OH)₂, solo se requiere 1 mol de H₂O, lo que indica que posiblemente el MgO se logre hidratar durante esta etapa.

En otras palabras, el MgO presenta una transición de fases $\text{MgO-Mg(OH)}_2\text{-MgO}$ durante la etapa de impregnación, lo que genera el cambio de la morfología, obteniendo la estructura laminar del Mg(OH)_2 , que se conserva al calcinar el material. En el Anexo A1 se presenta el DRX y micrografías SEM del MgO, al incorporarle la misma cantidad de agua que la necesaria para la impregnación de las sales, donde se observa dicho cambio en las fases cristalinas y morfología mencionadas previamente. Cabe resaltar que pese a observarse la transición de las fases periclasa-brucita-periclasa, ésta no se da en condiciones donde se puede lograr una modificación del MgO con el mismo impacto que la alcanzada en las muestras MxC y MAX, analizadas en el Capítulo 5.

La muestra AMS-MgO usada en captura (Figura 6.4(d-f)), también se muestra como el agregado de partículas más pequeñas. Sin embargo, en este caso no se observa una morfología definida, ya sea laminar, o granular, sino estructuras amorfas con crecimiento aleatorio. Lo cual muestra que, en efecto, al emplearse este sorbente, su morfología cambia debido a la transición del Mg, que pasa de MgO a MgCO_3 en la etapa de captura, y regenera la fase MgO durante la descarbonatación en la etapa de desorción. Para la formación del MgCO_3 se generan diferentes núcleos en el material, lo que ocasiona que no haya una formación homogénea o uniforme de las partículas del carbonato [13,14]. Así que, al descomponerse de nuevo, y dar paso a la formación de MgO, el material conserva dicha morfología, dando como resultado las estructuras presentadas en la Figura 6.4.

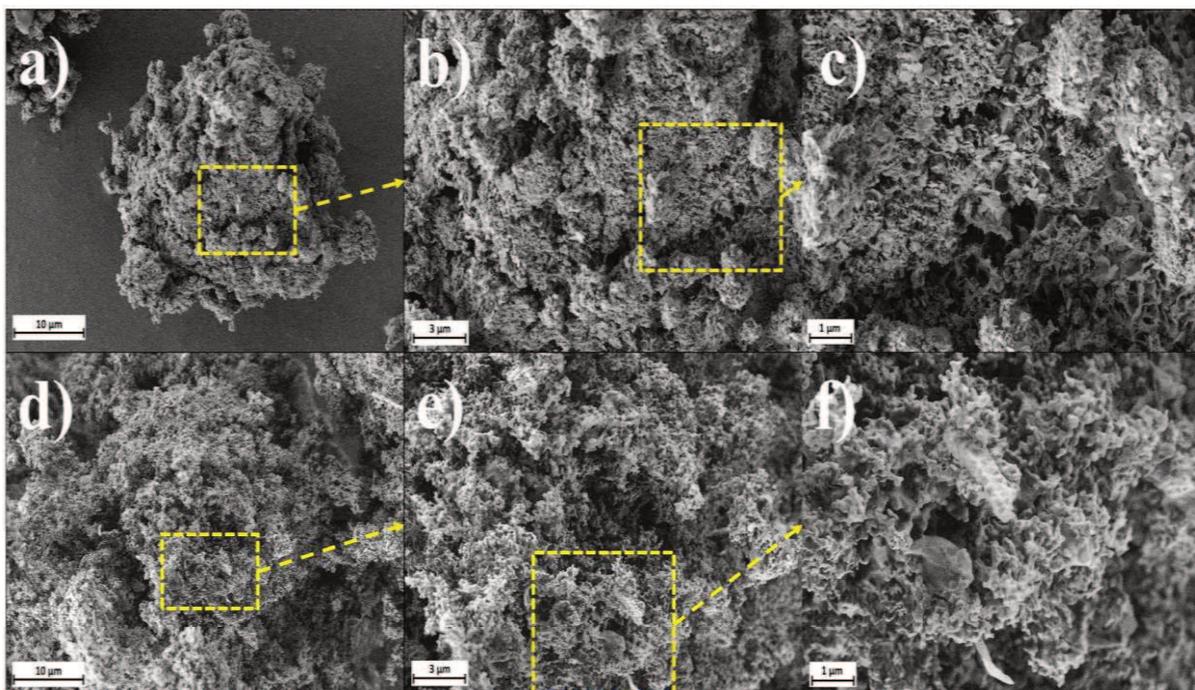


Figura 6.4. Imágenes SEM de la muestra AMS-MgO antes (a-c) y después (d-f) de las pruebas de captura de CO_2 . 100% CO_2 , $T_{\text{cap}} = 325\text{ }^\circ\text{C}$ (60 min), $T_{\text{des}} = 400\text{ }^\circ\text{C}$ (15 min), usada en tres ciclos de captura.

Los análisis realizados por DRX y SEM, de los materiales frescos y usados, mostraron que, durante el proceso, el sorbente sufre cambios tanto en su estructura cristalina como en su morfología, los cuales pueden conducir a la pérdida de la capacidad de captura por parte del sólido. Como se mencionó en el Capítulo 5, tanto el tamaño de cristalita, como la morfología pueden tener un efecto sobre la cantidad y fuerza de sitios básicos presentes en el sorbente, la cual es importante para la interacción con el CO₂ en regiones donde no necesariamente se observa la presencia de las partículas de sales alcalinas. Así que, la desactivación del material podría ligarse no solo a la sinterización del MgO, y con ello la pérdida de sus propiedades texturales, sino también la disminución en la cantidad y fuerza de sitios básicos en el material durante la etapa de captura y desorción de CO₂.

6.2. Incorporación de Ca en los sorbentes de MgO

Si bien se observó que la variación de la temperatura de captura y desorción de CO₂, posee un efecto sobre la capacidad inicial de captura y estabilidad del material en múltiples ciclos, todavía es necesario determinar cómo disminuir el impacto de la concentración de CO₂ en el desempeño de los materiales en la captura, con el fin de emplearlo en condiciones más reales de captura. Se ha reportado en la literatura que el dopaje con carbonato de Ca o Ba, sumado al agregado de diferentes cargas y mezclas de nitratos y carbonatos de metales alcalinos, trae consigo una mayor velocidad de captura, y también mejoría en la estabilidad del material en múltiples ciclos de captura-desorción [4,12,15].

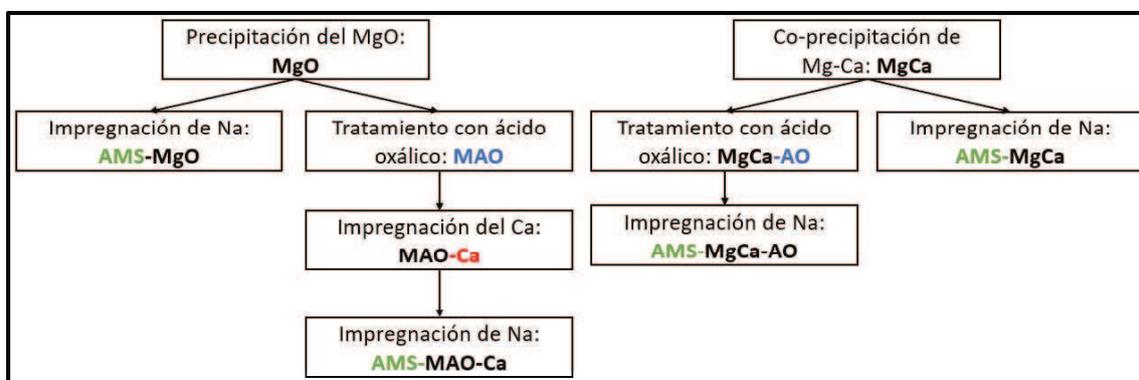
Teniendo en cuenta lo expuesto previamente, en esta tesis se estudió el efecto del agregado de Ca en los sorbentes de MgO, sumado al tratamiento de hidratación- deshidratación estudiado en el Capítulo 5. Así que, se sintetizaron sorbentes basados en Mg-Ca, bajo diferentes estrategias para evaluar el mejor método de síntesis buscando alcanzar mejores desempeños en la captura de CO₂ bajo condiciones más reales (%CO₂ < 30%).

El primer método de síntesis empleado fue la co-precipitación de Mg-Ca, usando 5% en peso de Ca, usando la metodología descrita en el Capítulo 2, sección 2.1.2(v), el material se denominó **MgCa**. Posteriormente, sobre este material se realizó la modificación mediante el tratamiento en presencia de ácido oxálico, bajo las mejores condiciones determinadas en el Capítulo 5, es decir, hidratación en presencia de ácido oxálico (0,05 M) a 45 °C, por 5 h, y deshidratación a 400 °C por 1 h, obteniendo de esta manera la muestra **MgCa-AO**.

El otro método estudiado fue la impregnación de Ca en una carga del 5% en peso mediante impregnación a humedad incipiente sobre la muestra MAO, analizada en el Capítulo 5, es decir, MgO modificado en presencia de ácido oxálico, obteniendo de tal manera la muestra **MAO-Ca**.

Se realizó un análisis de las propiedades fisicoquímicas de estas muestras, y posteriormente, se impregnó cada material con sales de sodio, mediante impregnación a humedad incipiente en relación molar AMS/MgO igual a 0,1, para dar paso a las muestras denominadas como AMS-MgCa, AMS-MgCa-AO, y AMS-MAO-Ca, las cuales fueron probadas en la captura de CO₂ bajo diferentes condiciones de operación.

En el Esquema 1 se presenta un resumen de los tratamientos y nomenclatura de las muestras sintetizadas y analizadas en este capítulo.



Esquema 1. Nomenclatura de las muestras sintetizadas.

6.2.1. Propiedades fisicoquímicas de los materiales

i. Cristalinidad

En la Figura 6.5 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras MgCa y MgCa-AO, donde se puede observar que la muestra MgCa (Figura 6.5a) posee los picos asociados a la fase periclasa del MgO (COD ID: 1000053); así mismo, en el material se evidencia la presencia de un pico bien definido alrededor de 29°, el cual coincide con el pico más intenso de la fase calcita del CaCO₃ (COD ID: 2100187). No se observaron picos asociados al CaO (COD ID: 1000044) en el difractograma, lo que sugiere que el Ca se encuentra principalmente en forma de carbonatos; algo que tiene sentido, teniendo en cuenta que el agente precipitante empleado es K₂CO₃, y que la temperatura de calcinación es de 500 °C, mucho menor a la requerida para la descomposición del CaCO₃ [16,17].

En adición, al comparar el tamaño de cristalita de las muestras, se determinó que con el agregado de Ca se obtuvo un menor tamaño de cristalita para la fase del MgO, pasando de 7,5 nm en el MgO puro hasta 6,1 nm, en la muestra MgCa (Tabla 6.1).

Tabla 6.1. Tamaño de cristalita y basicidad de las muestras MgO, MgCa, MgCa-AO, y MAO-Ca.

Muestra	$d_{Sch,MgO}$ (nm)	$d_{Sch,CaCO_3}$ (nm)	Basicidad (mmolCO ₂ /g)
MgCa	6,10	9,10	0,65
MgCa-AO	4,00	10,40	1,07
MAO	4,20	-	1,95
MAO-Ca	12,80	46,70	0,79

Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que parte del Ca se encuentre incorporado en la red del MgO como óxido, dado que, como se observa en la Figura 6.5b. Al comparar los patrones de difracción del MgCa con la muestra MgO, se observa un ligero desplazamiento de los picos en 36° y 62° hacia menor ángulo en la muestra MgCa. Lo que podría implicar un aumento del tamaño de la celda unitaria del MgO por la incorporación de átomos de Ca en la red del MgO, recordando que el radio iónico del Ca (0,21 nm) es mayor al del Mg (0,17 nm), el desplazamiento no es muy alto, posiblemente por la carga de Ca empleada en la síntesis [18].

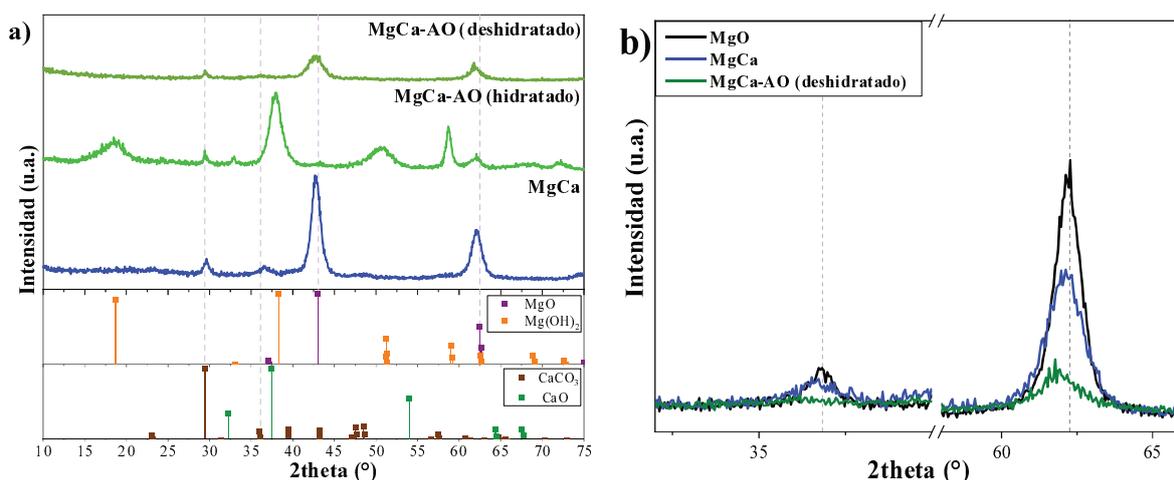


Figura 6.5. a) DRX de las muestras MgCa y MgCa-AO (hidratada y deshidratada), y b) comparación picos en 36° y 62° de las muestras MgO y MgCa.

Ahora, al realizar la modificación del material MgCa con ácido oxálico, se observa que el material hidratado posee los picos característicos de la fase del hidróxido de magnesio (COD ID: 1010484), mostrando que, pese a la presencia del Ca, el Mg del sólido se hidrata completamente (Figura 6.5). Finalmente, al realizarse la deshidratación de la muestra, el Mg recupera la fase periclusa, pero con un ensanchamiento y reducción de la intensidad de los picos, debido a la reducción del tamaño de la cristalita del material, pasando de 6,1 nm a 4,0 nm, en la muestra MgCa-AO deshidratada, valor similar a las muestras MxC y MAx, analizadas en el Capítulo 5 (Sección, 5.3, Figura 5.9).

De manera complementaria al análisis realizado por DRX, se presenta el espectro FTIR de la muestra MgCa-AO hidratada en la Figura 6.6, donde se observan las bandas en 3699 y 3642 cm^{-1} , algunos autores mencionan de manera general que se trata de las vibraciones atribuidas a los oxhidrilos de red como se discutió previamente en el Capítulo 5, para las muestras MxC y MAx hidratadas. Lo cual concuerda con lo observado previamente por DRX, donde se observó que la muestra hidratada posee la fase brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Las bandas en 3398 y 1670 cm^{-1} se asocian al agua fisisorbida en el sólido [19–21], además, el material presenta la banda en 1320 cm^{-1} , la cual se corresponde a vibraciones típicas de carboxilatos en red [22–24]. Lo que comprueba que, al igual que ocurrió con la muestra MAO, el tratamiento con ácido oxálico da paso a la formación de una mezcla de fases de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y MgC_2O_4 , pese a la presencia de Ca en el material. Por otra parte, según reportes de la literatura, el CaCO_3 presenta una banda intensa en FTIR alrededor de 1418 cm^{-1} , la cual podría estarse solapando dentro de la banda en 1430 cm^{-1} de la capa de carbonatos superficiales presentes en el sólido, el cual no es completamente simétrico [25,26].

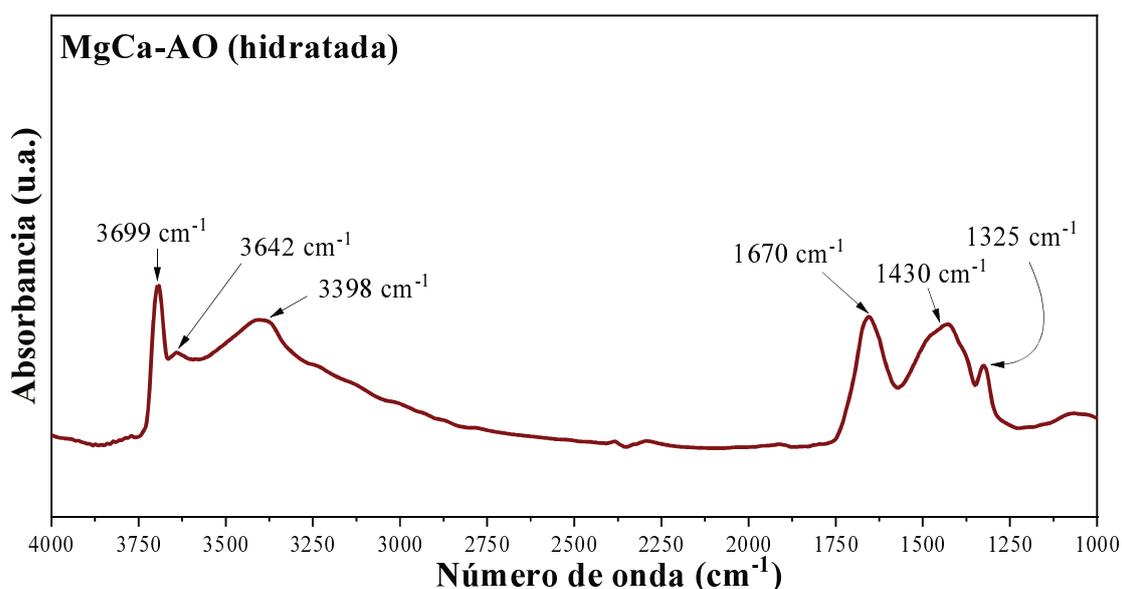


Figura 6.6. FTIR de la muestra MgCa-AO (hidratada).

Para la muestra MAO-Ca, obtenida por incorporación del Ca mediante impregnación a humedad incipiente sobre la muestra MAO, se presenta sus patrones de difracción en la Figura 6.7. En el MAO-Ca (seco), es decir, MAO impregnado con Ca sin calcinar, se observa la aparición de picos bien definidos de la fase calcita del CaCO_3 , y la presencia de los picos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, lo que implica que el sólido se hidrata completamente durante la impregnación del Ca, pasando de la fase periclase a la fase brucita.

Esto es similar a lo observado y discutido previamente al impregnar el MgO sin modificar con las sales de nitrato y nitrito de sodio. Al descomponerse el nitrato de Ca, se recupera la fase periclasa del Mg, pero en este caso, hay un aumento en el tamaño de cristalita del MgO, pasando de 4,2 nm a 12,8 nm (Tabla 6.1). De la misma manera, los picos asociados al CaCO₃ lucen intensos y esbeltos, logrando incluso hacerse evidentes los picos en 39, 47 y 48°, que no se observaron en las muestras obtenidas por co-precipitación, lo que sugiere un aumento del tamaño de la cristalita del CaCO₃. Este análisis indica que pese a lograr una transición de las fases del material, es decir, pasando por MgO-Mg(OH)₂-MgO durante la impregnación del Ca, se tuvo el efecto contrario a lo observado sobre las muestras MxC del Capítulo 5 (sección 5.1.1), donde la exposición al agua generó una disminución del tamaño de cristalita hasta los 4 nm. Lo que resalta la importancia del tiempo de exposición y la temperatura para que la hidratación-deshidratación tengan un impacto positivo sobre las propiedades del sólido.

Finalmente, con relación a la muestra MAO-Ca tampoco se observó la presencia de picos asociados al CaO, siendo menos probable su aparición, teniendo en cuenta que la temperatura de calcinación del material fue de 350 °C en aire estático. Aun así, es importante resaltar que el tamaño de cristalita del CaCO₃ (Tabla 6.1) presente en la muestra MAO-Ca es de 46,7 nm, un valor mucho mayor al que reportan las muestras MgCa y MgCa-AO, 9,1 y 10,4 nm, respectivamente, indicando que con este procedimiento el Ca está menos disperso en el MgO.

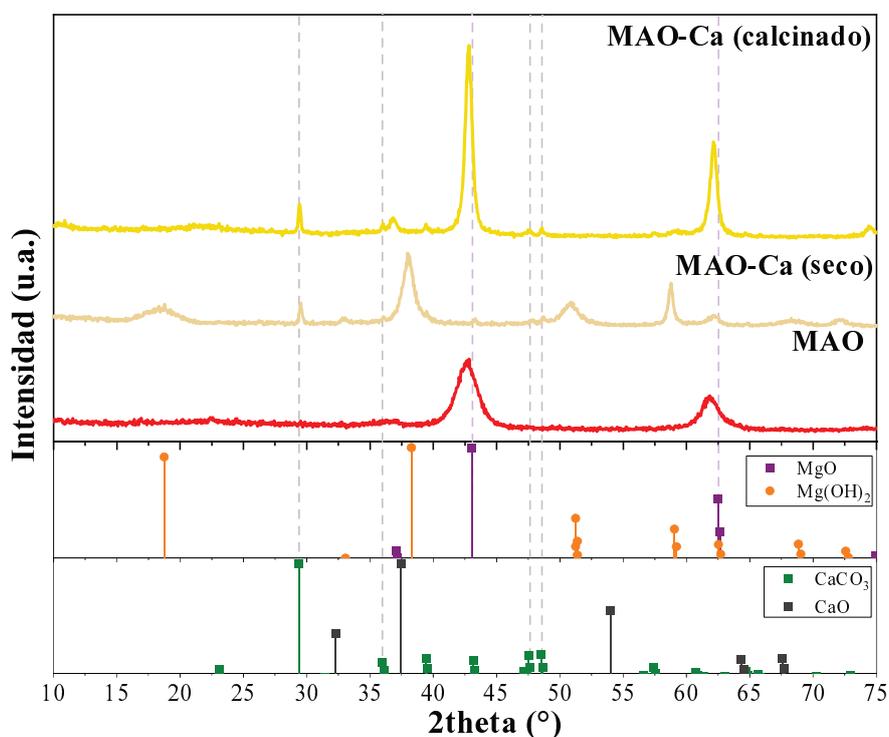


Figura 6.7. DRX de las muestras MAO y MAO-Ca (hidratada y deshidratada).

ii. Basicidad

En la Figura 6.8 se presentan los TPD-CO₂ de las muestras basadas en Mg-Ca, particularmente, en la Figura 6.8a se muestran los perfiles de las muestras MgCa y MgCa-AO comparados con la muestra MgO. De los termogramas se observa que tanto la muestra MgCa, como su contraparte modificada poseen un pico en común alrededor de 612 °C, el cual puede atribuirse al CaCO₃ presente en ambos materiales, ya que, si bien se reporta que la descomposición del CaCO₃ se da por encima de 650 °C, ésta puede iniciarse a temperaturas inferiores [16,17]. Además, la cantidad de CO₂ desorbida en dicho pico coincide en ambos materiales, lo que demuestra que se trata de las mismas especies en ambos casos. Teniendo en cuenta que la muestra MgCa-AO se deriva de la muestra MgCa, sugiere que el CaCO₃ presente en la muestra MgCa no se ve significativamente afectado por el tratamiento en presencia de ácido oxálico, pese al aumento de su tamaño de cristalita, reportado en la Tabla 6.1.

Por otra parte, para la muestra MgCa se observan los picos en 82, 130 y 186 °C, que coinciden con los de la muestra MgO, el único pico que difiere ligeramente en su posición es el que se encuentra en 318 °C. En la Tabla 6.1 se presentan los valores obtenidos para la concentración de sitios básicos (basicidad) de los materiales, y se observa que la muestra MgCa presenta un 12% más cantidad de sitios básicos del material, frente al MgO (0,58 mmolCO₂/g), este porcentaje corresponde a la contribución del pico en 612 °C a la basicidad total.

Al realizarse los cálculos correspondientes a la cantidad de CO₂ producido por la descomposición del CaCO₃ presente en el material, se observa que este valor coincide con la cantidad de CO₂ desorbido de la muestra en el pico de 612 °C, lo cual podría sugerir que dicho pico no se debe a nuevos sitios básicos en el material, sino por la mera descomposición del CaCO₃ formado y disperso en la red del MgO durante la co-precipitación.

En el caso de la muestra MgCa-AO, todos los picos coinciden con los de la muestra MgO, salvo el pico a 305 °C en el MgO, el cual se desplazó hasta 340 °C en la muestra MgCa-AO, y es mucho más intenso. La concentración de sitios básicos del material MgCa-AO alcanzó un valor de 1,07 mmolCO₂/g, es decir, un incremento del 65% en concentración de sitios en comparación con la muestra MgCa, mostrando así que el tratamiento con ácido oxálico tuvo un efecto significativo sobre esta propiedad. Sin embargo, el impacto del tratamiento con ácido oxálico fue menor, si se le compara con el incremento reportado para la muestra MAO, que tuvo como material de partida el MgO, donde el incremento en este caso fue del 236%, aproximadamente.

Lo que sugiere que la presencia de Ca puede estar disminuyendo el efecto del tratamiento sobre el sólido, y que, a su vez, la fase CaCO_3 no se ve modificada durante el mismo.

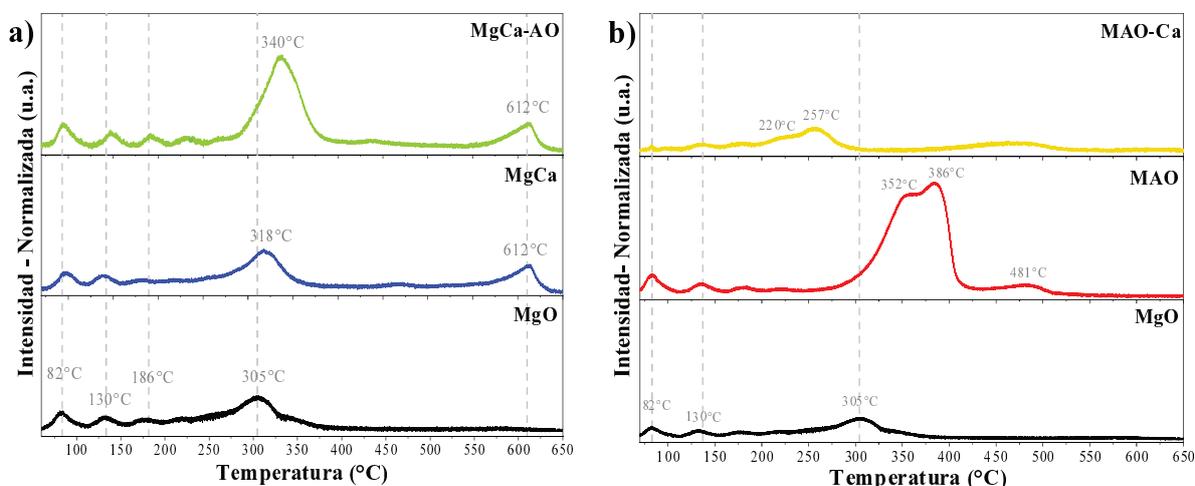


Figura 6.8. TPD-CO₂ de las muestras a) MgCa y MgCa-AO y b) MAO y MAO-Ca.

Por otra parte, en la Figura 6.8b se presenta el TPD-CO₂ de la muestra MAO-Ca, a su vez que se exhiben los perfiles de la muestra MgO y MAO, como referencia. En este caso, se evidencia que, al impregnar el Ca en el sólido, se obtuvo un efecto contrario sobre la basicidad del material. Puesto que, la muestra MAO-Ca posee una concentración de sitios básicos de 0,79 mmolCO₂/g, lo que representó una caída significativa respecto a la concentración total de sitios básicos de la muestra MAO (Tabla 6.1).

Analizando el perfil de la muestra, se observa que el material posee un pico alrededor de 257 °C, y un hombro en 220 °C, así mismo, posee un pico ancho y de baja intensidad entre 400-525 °C, lo que muestra que no solo la concentración total de sitios básicos disminuyó, sino que también hubo una pérdida significativa de sitios fuertes, los cuales se observaban en la muestra MAO alrededor de 300-400 °C. Se debe recordar que, en esta muestra, el tamaño de cristalita del CaCO_3 es cuatro veces mayor al de la muestra MgCa, lo que podría derivar en que es mucho más difícil descomponer el CaCO_3 durante el TPD de la muestra MAO-Ca, respecto a las muestras MgCa y MgCa-AO, y por ello no se observa el pico a 612 °C como en esos materiales (Figura 6.8a).

Además, el cambio abrupto en la basicidad y distribución de sitios básicos de la muestra MAO-Ca, respecto a la muestra MAO puede explicarse a través del proceso de sinterización de los cristales de MgO que se evidenció en la muestra MAO-Ca, la cual pasó de tener cristalitas de MgO de 4,2 nm en la muestra MAO, a 12,8 nm en la muestra MAO-Ca, alcanzando así cristales más grandes, y con menor cantidad de defectos de red, lo cual conduce a la pérdida significativa de sitios básicos.

iii. Morfología

A partir de los resultados del Capítulo 5 fue posible concluir que el MgO es susceptible a cambios estructurales y morfológicos durante la síntesis e hidratación de éste, por lo que es necesario estudiar el efecto del agregado de Ca a las muestras basadas en MgO. Para empezar, en la Figura 6.9(a-c) se observan las micrografías de la muestra MgCa, la cual posee la misma morfología de la muestra MgO, es decir, las partículas están conformadas por el aglomerado de micro-bastones. No obstante, se observa cómo en la superficie de los bastones aparecen agregados más pequeños, los cuales no estaban presentes en la muestra MgO, lo que sugiere que podría tratarse del CaCO₃ que se encuentra fuera de la red MgO.

Por otra parte, la muestra MgCa-AO (Figura 6.9(d-f)) posee una morfología que se asemeja a la que presentan las muestras MxC y MAX, esto es, agregados laminares sin una orientación preferencial en la superficie de las partículas. Lo cual sugiere que con el tratamiento con ácido oxálico también se logra modificar la morfología del MgCa, lo cual podría estar relacionado con los resultados de TPD-CO₂ analizados previamente.

Finalmente, la muestra MAO-Ca (Figura 6.9(g-i)) presenta una morfología como estructuras formadas por el agregado de partículas, que difiere de la morfología de la muestra MAO, la cual presentaba mucho más claramente la presencia de láminas agregadas, como se discutió en la Figura 5.12 del Capítulo 5. En la Figura 6.10 se presenta una magnificación de las muestras MgCa-AO y MAO-Ca, donde se observa que la muestra MgCa-AO se trata de agregados laminares, cuyas láminas son lisas y macizas. Mientras que, la muestra MAO-Ca se trata de redes de fibras entrelazadas cuyo diámetro ronda los 30 nm las cuales no tienen una orientación definida, sino que son completamente aleatorias.

6.2.2. Desempeño en la captura de CO₂

Una vez demostrado que la adición del Ca, y la modificación con ácido oxálico tiene un efecto sobre las propiedades de los sorbentes de MgO, se realizó la impregnación de sales de sodio, usando una relación molar de NaNO₃:NaNO₂:MgO 0,07:0,04:1, esto es, una carga total del 18% en peso. Dichos materiales son los sorbentes usados para las pruebas de captura en diferentes concentraciones de CO₂, y múltiples ciclos de captura-desorción. De manera complementaria, la temperatura de captura y desorción empleadas, son las seleccionadas en la sección 6.1 del presente capítulo, es decir, 325 °C y 400 °C, respectivamente. La etapa de captura se realizó por 60 min, mientras que la desorción se realizó durante 15 min, tomando como referencia el inicio del calentamiento de la muestra, una vez terminada la etapa de captura.

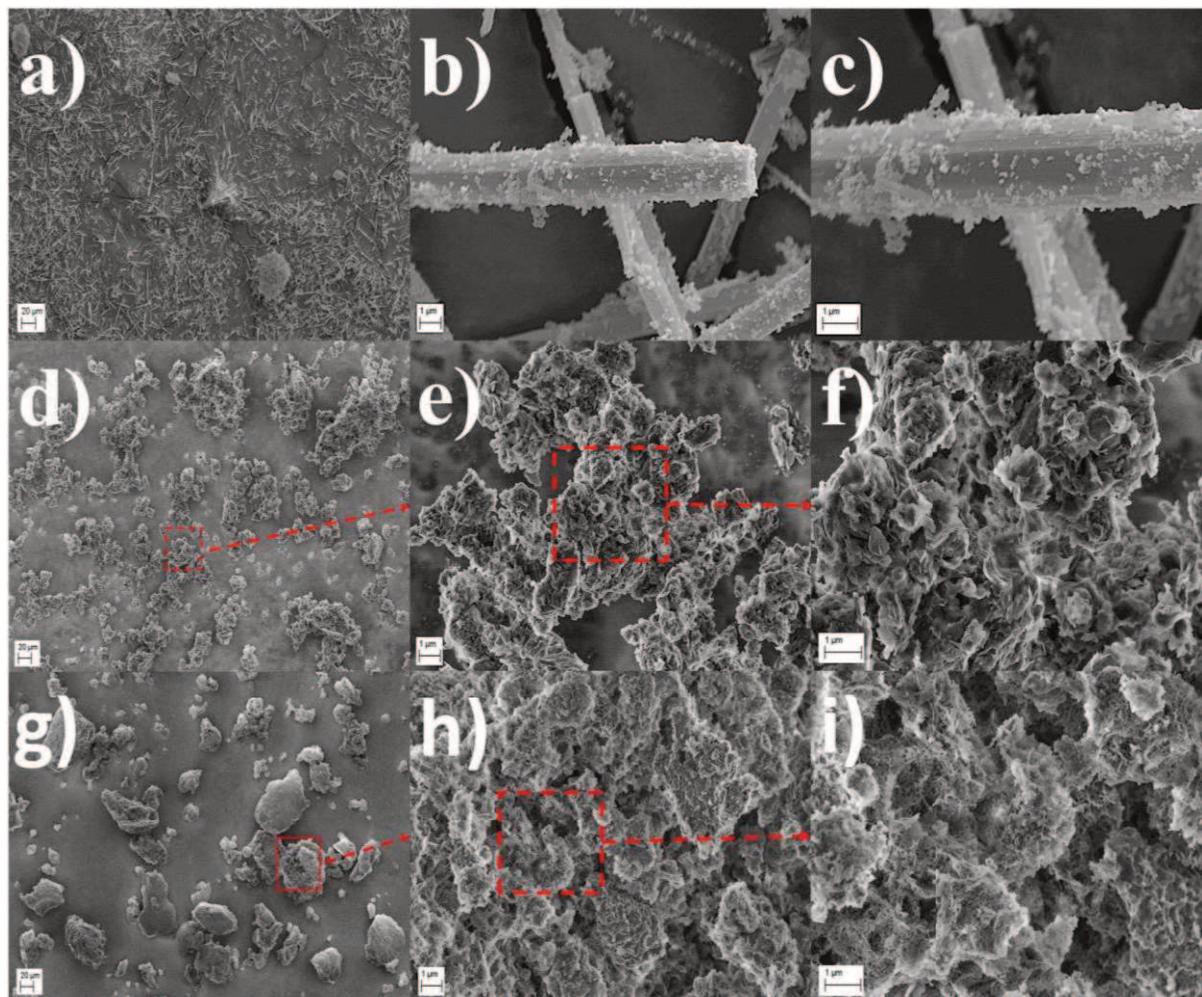


Figura 6.9. Imágenes SEM de las muestras MgCa (a-c), MgCa-AO (d-f) y MAO-Ca (g-i).

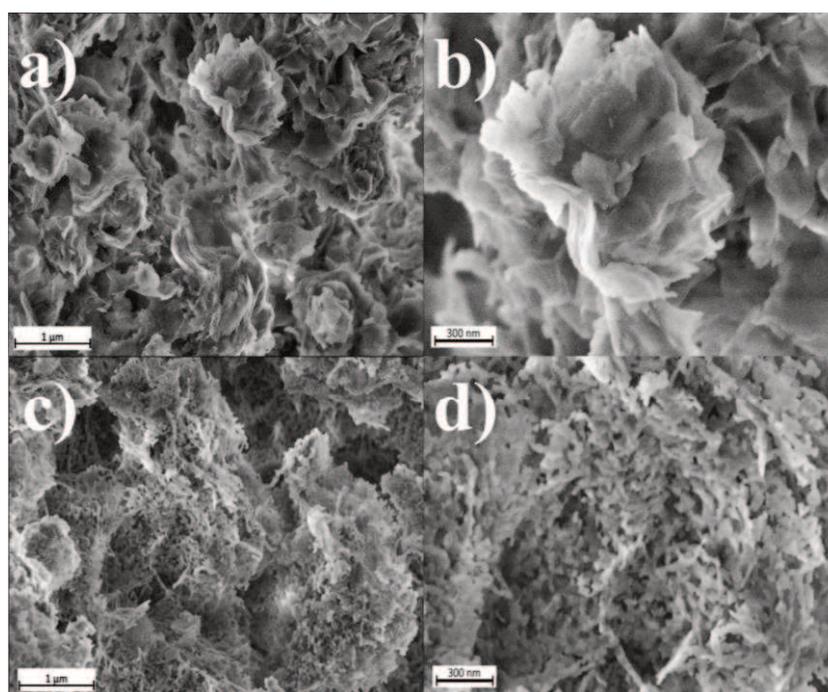


Figura 6.10. Micrografías SEM de las muestras MgCa-AO (a y b) y MAO-Ca (c y d).

i. Cambio en la concentración de CO₂

En paralelo al análisis de la estabilidad de los materiales, se estudió el efecto de la concentración de CO₂ en el flujo usado en la etapa de captura, dado que hasta el momento solo se había evaluado la captura en flujos de 100% de CO₂. En este caso, se varió la concentración entre 25-100%, usando N₂ como diluyente, y el GHSV usado para todas las pruebas fue de 160000 h⁻¹. Analizando la Figura 6.11, tanto la muestra AMS-MgCa, como AMS-MgCa-AO presentan una capacidad de captura superior a la de la muestra AMS-MgO al usar las tres concentraciones de CO₂, asociado principalmente a la presencia de Ca en el material, que, como se ha reportado en diferentes investigaciones [27,28], el Ca puede promover la cinética de captura de CO₂ en los materiales basados en MgO, debido a que la formación de carbonatos mixtos de CaMg(CO₃)₂ es mucho más rápida que la de MgCO₃. No obstante, la muestra AMS-MgCa usada en flujo de 25% CO₂, posee una capacidad de 7,6 mmolCO₂/g en el primer ciclo de captura, el cual se reduce hasta 4,4 mmolCO₂/g al finalizar el tercer ciclo de captura, es decir, se conservó un 58% de su capacidad inicial.

Ahora, bajo las mismas condiciones de captura, la muestra AMS-MgCa-AO presenta una capacidad de captura inicial de 11,6 mmolCO₂/g, y al finalizar el tercer ciclo es de 7,4 mmolCO₂/g, es decir, se conservó un 64% de la capacidad inicial. Si bien el porcentaje de recuperación de la capacidad de captura es similar en ambos materiales, hay una diferencia significativa en la capacidad inicial, lo que muestra que el tratamiento realizado sobre la muestra MgCa, previo a su impregnación con las sales de Na, disminuye significativamente el efecto de la concentración del CO₂ en su capacidad de captura, ya que su capacidad inicial es casi la misma en las tres concentraciones de CO₂ empleadas.

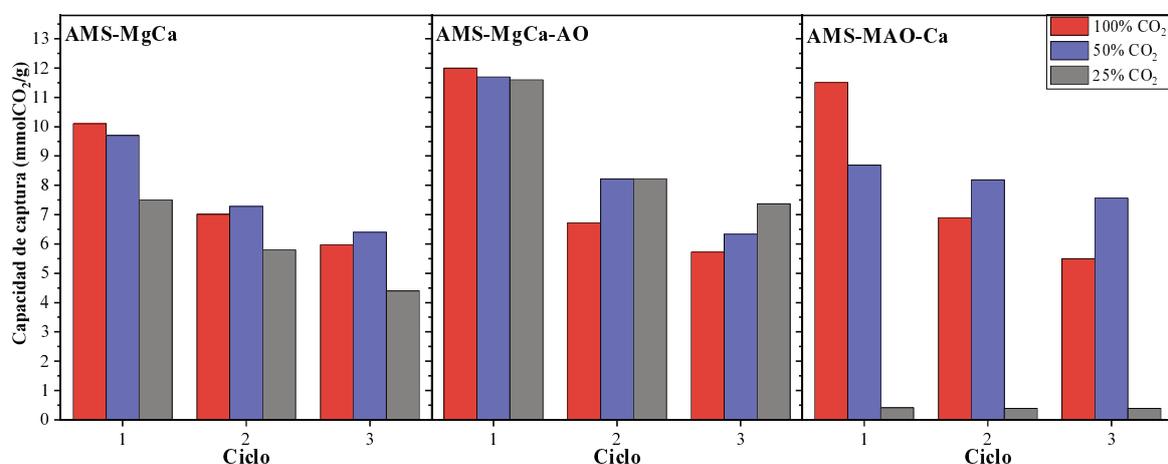


Figura 6.11. Efecto de la concentración de CO₂ en el flujo sobre la capacidad de captura de los sorbentes, T_{cap} = 325 °C (60 min), T_{des} = 400 °C (15 min), GHSV = 160000 h⁻¹, %CO₂ = 25-100%.

Finalmente, la muestra AMS-MAO-Ca, obtenida por impregnación sucesiva del Ca y las sales fundentes de Na, registró una capacidad de captura de CO₂ ligeramente inferior a la de las muestras AMS-MgCa y AMS-MgCa-AO. Sin embargo, presentó mayor estabilidad entre los ciclos, puesto que al usarse en flujos de 100% y 50% de CO₂, retuvo un 68% y 87% de su capacidad inicial, respectivamente. Desafortunadamente, al evaluarse la muestra con 25% de CO₂, ésta no tuvo un desempeño aceptable, puesto que, al igual que la muestra AMS-MgO, obtuvo una capacidad de captura casi nula, lo que hace que su uso en sistemas más cercanos a efluentes reales sea más limitado. Aun así, no se descarta su uso en otras aplicaciones donde el flujo es CO₂ puro, como en las unidades de almacenamiento de energía [18].

Con estos resultados, se puede sugerir que el agregado de Ca disminuye el efecto de la concentración del CO₂ sobre el desempeño de los sorbentes en captura, pero es mucho más efectivo su aporte al sorbente cuando se incorpora por el método de co-precipitación que por el método de impregnación.

A través de las caracterizaciones realizadas se pudo observar que, al impregnarse el Ca, el MgO tiene una disminución en su concentración de sitios básicos, así como la sinterización del material durante la calcinación y descomposición del nitrato de Ca hacia su forma carbonatada. Lo que ocasiona que el CaCO₃ se encuentre menos disperso, limitando la cantidad de Mg que puede formar carbonatos mixtos de CaMg(CO₃)₂, y con ello, la velocidad de captura.

ii. Pruebas de estabilidad

Una vez determinado que los materiales AMS-MgCa y AMS-MgCa-AO presentan un desempeño aceptable en la captura de CO₂, se realizó la prueba de estabilidad de estas muestras, para ello se realizaron 15 ciclos consecutivos de captura-desorción.

En la Figura 6.12 se observa el cambio en la capacidad de captura de los materiales con el paso de los ciclos, así, la muestra AMS-MgCa presentó una capacidad inicial de captura de 7,6 mmolCO₂/g, la cual paulatinamente disminuyó hasta estabilizarse su capacidad de captura desde el ciclo 8 hasta el último ciclo con un valor de 2,9 mmolCO₂/g, es decir, un 38% de su capacidad inicial. Por su parte, la muestra AMS-MgCa-AO tuvo una capacidad inicial de 11,6 mmolCO₂/g, y luego tuvo una caída similar a la de la muestra AMS-MgCa, con el paso de los ciclos, alcanzando un valor constante desde el ciclo 11 de 4,3 mmolCO₂/g, el cual es el aproximadamente el 38% de su capacidad inicial.

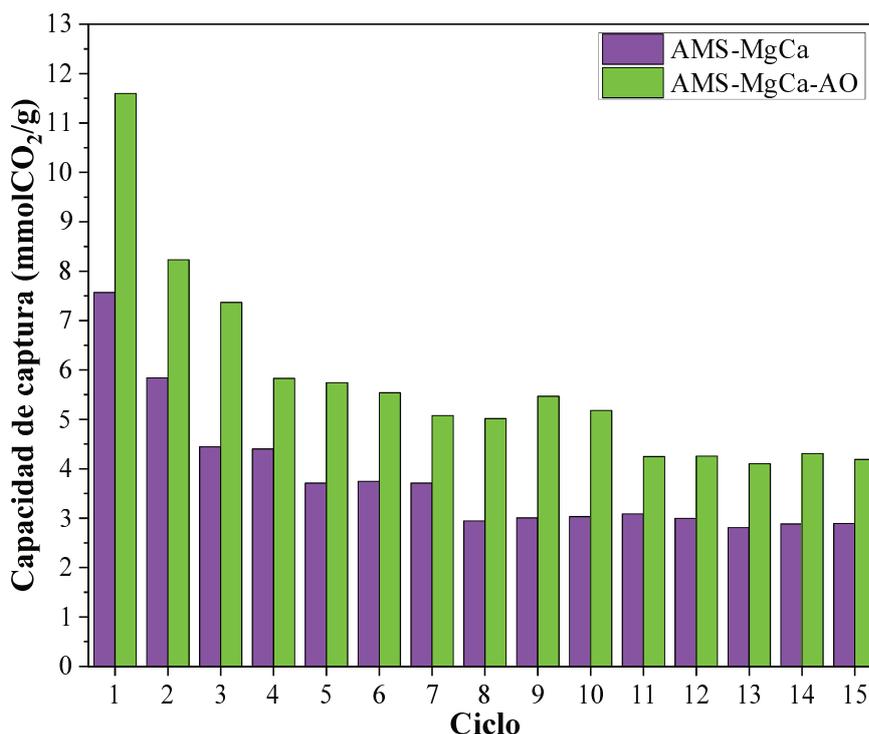


Figura 6.12. Pruebas de estabilidad de las muestras AMS MgCa y AMS MgCa AO. GHSV = 160000 h⁻¹, T_{cap} = 325 °C (60 min), T_{des} = 400 °C (15 min), 25% CO₂.

Mediante estos experimentos se muestra que, por una parte, el agregado de Ca mediante la co-precipitación logra mejorar ligeramente la estabilidad del sorbente en múltiples ciclos de captura-desorción, y se disminuyó el efecto de concentración de CO₂ en el flujo sobre la capacidad de captura del material. De manera complementaria, el tratamiento en presencia de ácido oxálico mejora su capacidad de captura y estabilidad entre ciclos, al compararse con el material son modificar con el ácido.

iii. Análisis de materiales frescos y usados

Con el fin de comprender las causas de la desactivación de los materiales usados en los ciclos de captura-desorción de CO₂, se realizó la caracterización posterior a su uso. Así, en primera instancia, se analizó la muestra AMS-MgCa, cuyo DRX se presenta en la Figura 6.13. En este material se observa que los picos asociados al MgO son más intensos y esbeltos después de su uso en las pruebas, ya sea por 3 ciclos en 100% de CO₂ o 15 ciclos con flujo de 25% de CO₂, lo cual coincide con lo observado para la muestra AMS-MgO (Figura 6.3), analizada previamente, indicando que el material pierde capacidad de captura debido a la sinterización de las partículas.

Tabla 6.2. Tamaño de cristalita de las muestras AMS-MgCa y AMS-MgCa-AO frescas y usadas.

Muestra	$d_{Sch,MgO}$ (nm)		
	Fresco	Usado x3 (100%CO ₂)	Usado x15 (25%CO ₂)
AMS-MgCa	9,4	22,4	24,3
AMS-MgCa-AO	7,3	20,7	26,7

Al calcular el tamaño de cristalita de los materiales frescos y usados, reportado en la Tabla 6.2, se observa que el material AMS-MgCa usado por 15 ciclos en 25% de CO₂ posee un valor ligeramente mayor al de la muestra usada por tres ciclos en 100% de CO₂. Esto es consecuente con los resultados de captura, dado que la muestra AMS-MgCa posee una capacidad de captura similar en los primeros tres ciclos de captura al exponerse en ambas concentraciones de CO₂.

Los ciclos posteriores, en el caso de la muestra usada en la captura con 25% de CO₂ no genera un efecto significativo sobre el crecimiento de cristalitas, lo cual se explica a través del hecho de que la capacidad de captura en ese punto es mucho menor que la inicial, pues, en los primeros tres ciclos el material conservó un 51% de su capacidad de captura, y al finalizar el 15vo ciclo el material logró conservar tan solo un 38% de la capacidad inicial, y un 65% de la capacidad respecto al tercer ciclo. En otras palabras, la caída más drástica de la capacidad de captura se dio en los primeros tres ciclos y luego varió levemente la proporción de Mg que se carbonató, viéndose reflejado en el aumento en el tamaño de cristalita del MgO en el sorbente.

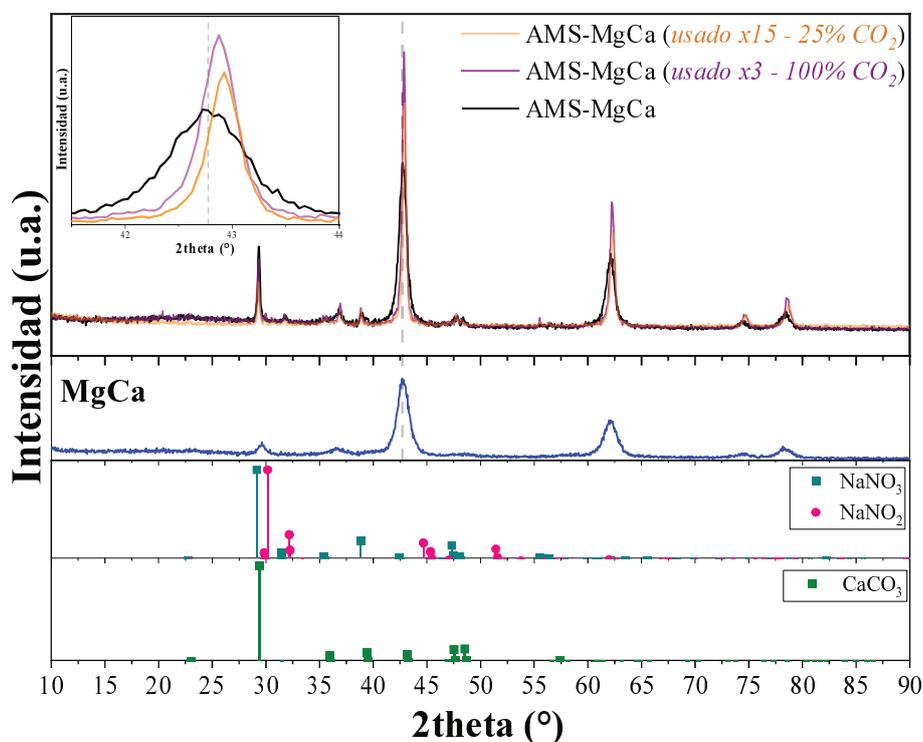


Figura 6.13. DRX de la muestra AMS-MgCa fresca y usada en la captura de CO₂. GHSV = 160000 h⁻¹, T_{cap} = 325 °C (60 min), T_{des} = 400 °C (15 min), %CO₂ = 25-100%.

En particular, algo que se observó en las muestras AMS-MgCa usadas, comparado con la muestra AMS-MgCa fresca, es que hay un desplazamiento de los picos correspondientes a la fase periclasa del MgO hacia mayores ángulos. En la Figura 6.5b se había observado que los picos de la fase periclasa del MgO, en la muestra MgCa, se desplazaron hacia menores ángulos al compararla con la muestra MgO, indicando que por lo menos parte del Ca se incorporó en la red del MgO, causando el aumento del tamaño de la celda unitaria. Así que el desplazamiento observado en la muestra AMS-MgCa (usada) podría estar ligado a una contracción de la celda unitaria de la fase cristalina del MgO, por la salida del Ca presente en la red, que se segregaría de la red del MgO durante la etapa de captura.

Entonces, si el Ca se segrega durante la etapa de captura y forma agregados de CaCO_3 en la superficie del MgO durante la etapa de desorción, esto disminuye la cantidad de potenciales núcleos dispersos en el sorbente, necesarios para la formación de carbonatos mixtos de Mg-Ca, y como consecuencia de eso, disminuye la capacidad de captura de los materiales en múltiples ciclos de captura-desorción [27,29,30]. Con lo cual, es posible que el Ca presente en la red se segregue durante la etapa de captura, y cuando se da la desorción del CO_2 durante el proceso, el CaCO_3 se conserva segregado de la red del MgO, con lo que puede explicarse, por lo menos de forma parcial, la pérdida en la capacidad de captura con estos materiales entre múltiples ciclos de captura-desorción.

Para la muestra AMS-MgCa-AO se observó el mismo comportamiento de la muestra AMS-MgCa, cuyo DRX se presenta en la Figura 6.14, y el tamaño de cristalita se reporta en la Tabla 6.2, observándose que, en este caso, la muestra alcanzó un tamaño de cristalita de 20,7 nm al usarse 100% de CO_2 por 3 ciclos, y al usarse por 15 ciclos con 25% de CO_2 , la muestra alcanzó un valor de 26,7 nm. Finalmente, es importante resaltar que los picos asociados al NaNO_3 también presentan un incremento en su intensidad, lo que indicaría que se está generando una agregación de esa fase durante los ciclos de captura-desorción. Sin embargo, en este caso no es posible cuantificar el cambio en el tamaño de cristalita, dado que esos picos se solapan con los picos asociados al NaNO_2 y al CaCO_3 que estaría presente en el material.

Se realizó el análisis por SEM de las muestras frescas y usadas, en la Figura 6.15 se presentan las micrografías de la muestra AMS-MgCa. Para este material, previo a la captura (Figura 6.15(a-c)), se observa que las partículas de éste son agregados de láminas pequeñas como ocurrió en el caso de la muestra AMS-MgO, de la Figura 6.4, que se atribuye a la hidratación-deshidratación del MgO durante la etapa de impregnación, donde se pierde completamente la morfología de micro-bastones.

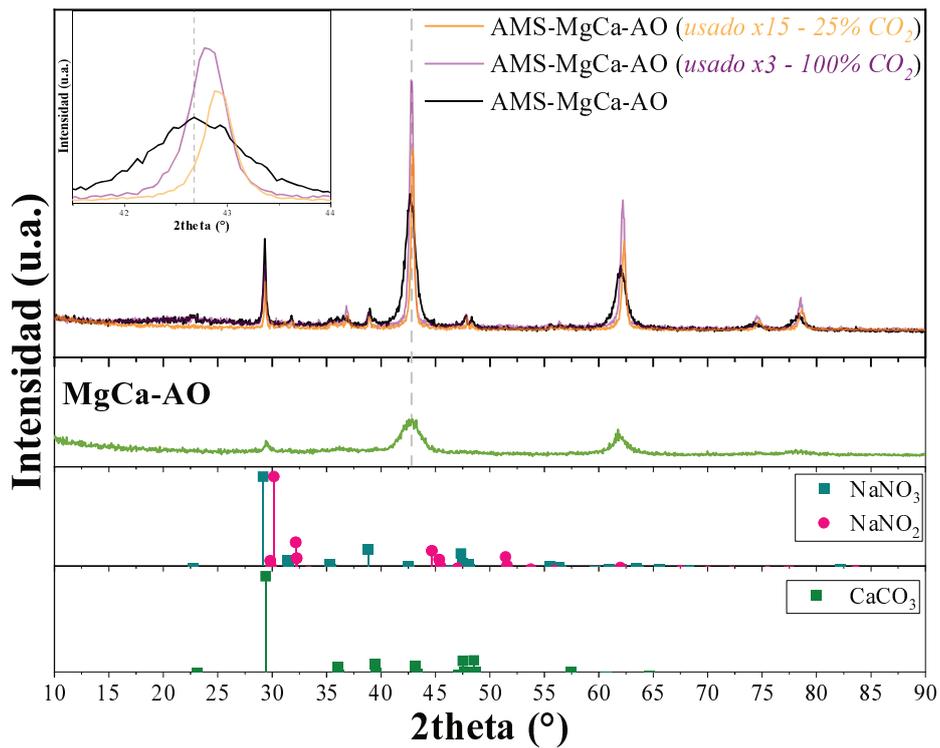


Figura 6.14. DRX de la muestra AMS-MgCa-AO fresca y usada en captura de CO₂. GHSV = 160000 h⁻¹, T_{cap} = 325 °C (60 min), T_{des} = 400 °C (15 min), %CO₂ = 25-100%.

Además, se observa la presencia de partículas lisas (señaladas con círculos rojos) de tamaños entre 0,5-3,0 μm , las cuales se asocian a las sales fundentes de sodio impregnadas en el material, lo cual se corrobora mediante el mapeo elemental de estos materiales mostrado en el Anexo A2. Por otra parte, las muestras usadas (Figura 6.15(d-i)), poseen una morfología similar entre ellas, donde se pierden las láminas finas, y aparecen agregados granulares del MgO. Sin embargo, lo más interesante es que en estas muestras también se evidencia la presencia de las partículas de sales de sodio, resaltadas con círculos rojos punteados, donde se observa que, contrario a la muestra fresca, dichas partículas no solo están rodeadas por partículas de MgO, sino que también están cubiertas por ellas.

Al analizar las micrografías de la muestra AMS-MgCa-AO, en la Figura 6.16, también se observa la presencia de las partículas de sales de sodio en el material fresco, las cuales se encuentran rodeadas por el MgO, mientras que, al ser usadas en los ciclos de captura-desorción, las sales se ven rodeadas y cubiertas por pequeñas partículas de MgO, como se observó para la muestra AMS-MgCa.

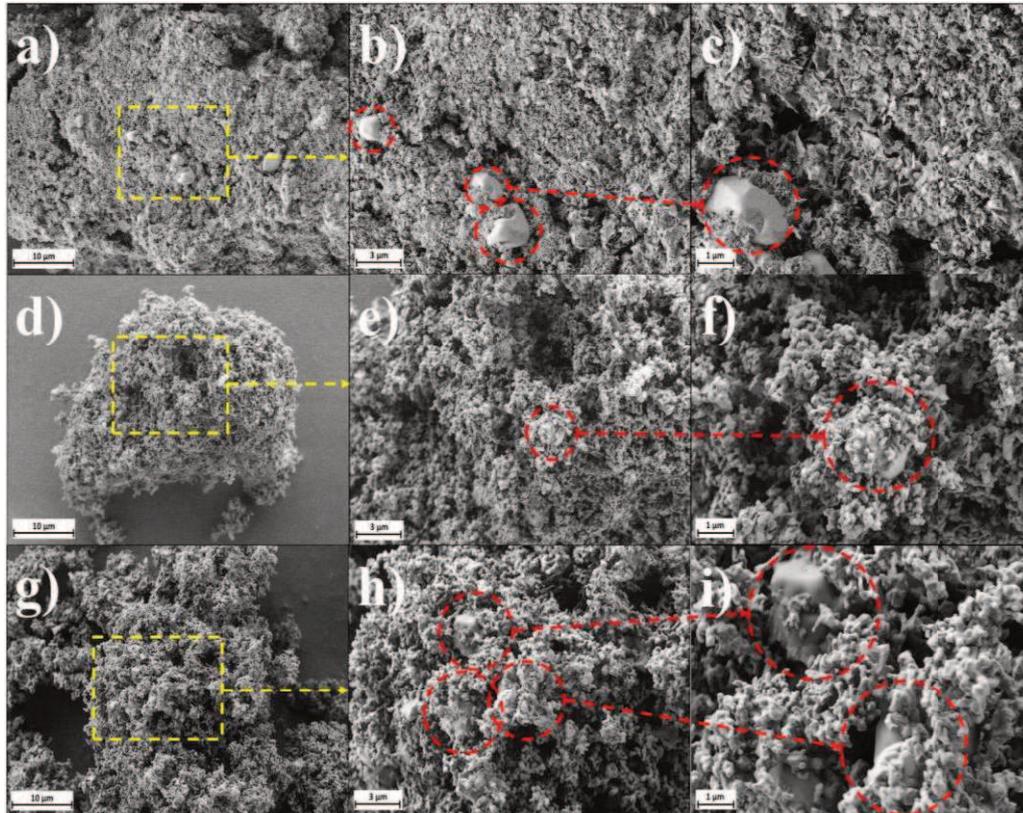


Figura 6.15. SEM de la muestra AMS-MgCa fresca (a-c), usada por 3 ciclos en 100% CO₂ (d-f) y por 15 ciclos en 25% CO₂ (g-i). GHSV = 160000 h⁻¹, T_{cap} = 325 °C (60 min), T_{des} = 400 °C (15 min).

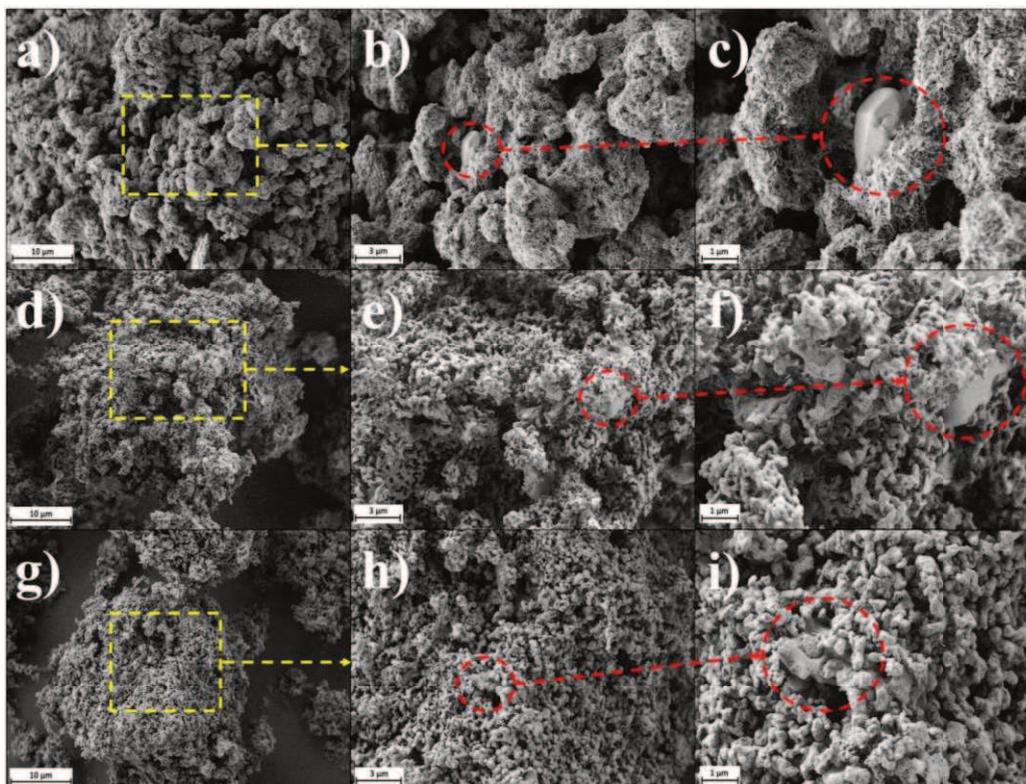


Figura 6.16. SEM de la muestra AMS-MgCa-AO fresca (a-c), usada por 3 ciclos en 100% CO₂ (d-f) y por 15 ciclos en 25% CO₂ (g-i). GHSV = 160000 h⁻¹, T_{cap} = 325 °C (60 min), T_{des} = 400 °C (15 min).

Para explicar este fenómeno se debe tener en cuenta el rol de las sales fundentes de metales alcalinos en la captura de CO₂. Estas sales funcionan como catalizadores de transferencia de fase, es decir que parte del Mg del *bulk* se disuelve en la película de sal fundida como Mg²⁺, donde interactúa con CO₂ que también se disuelve en la sal en forma de CO₃²⁻, dando paso a la formación de MgCO₃ que se deposita por fuera de la película de las sales [9,10]. Entonces, posiblemente durante la etapa de desorción, el carbonato de magnesio se descompone, y el Mg recupera su forma de MgO, el cual, parece depositarse sobre las partículas de las sales. Así que, parte de la pérdida de capacidad de captura de estos sorbentes también puede estar ligada a una menor exposición de las partículas de sales durante los ciclos.

De manera general, la pérdida en la capacidad de captura de los materiales basados en Mg-Ca, impregnados con sales de sodio puede estar ligada a tres factores: Sinterización del MgO, segregación del Ca de la red del MgO en el sorbente, y disminución del área expuesta por las partículas de sales de sodio.

En la Tabla 6.3 se presentan diferentes sorbentes reportados en la literatura, para la captura de CO₂ a temperaturas intermedias, donde se puede observar diferentes combinaciones de sales de metales alcalinos, con concentraciones mínimas del 27% en peso de dichas sales, la mayoría de los materiales fueron probados en concentraciones elevadas de CO₂, o por tiempos prolongados en la etapa de captura. El material de mejor desempeño es el reportado por Wang et al [3] con una capacidad de 16,6 mmolCO₂/g usando un flujo de 40% de CO₂ a 350 °C, el material posee una buena estabilidad. Sin embargo, se puede observar que, para ello, fue necesario emplear una mezcla de cuatro sales de metales alcalinos en una carga del 37% en peso. Por su parte, el mejor material sintetizado y estudiado en este capítulo presenta una capacidad de captura inicial superior a la mayoría de sorbentes de la tabla, usando una menor carga de sales, y en condiciones de captura cercanas a las requeridas en la RDGA, y si bien su estabilidad aun es motivo de estudio, luce como un material promisorio para la captura de CO₂.

Tabla 6.3. Sorbentes reportados en la literatura y su desempeño en la captura de CO₂.

Mezcla de sales	^a %Mg	^b Condiciones de captura	Capacidad de captura (mmolCO ₂ /g)		Ref.
			Inicial	Final	
NaNO ₃	82	300/180/10%CO ₂ /5	9,7	5,2	[31]
NaNO ₃ -NaNO ₂	82	325/30/30%CO ₂ /15	7,0	4,5	[9]
Na ₂ CO ₃ -NaNO ₃	70	300/90/10%CO ₂ +10%H ₂ O/3	2,4	1,8	[32]
(Li, K)NO ₃ -(Ca,Na, K)CO ₃	75	300/10/29%CO ₂ /30	6,6	3,2	[4]
(Li, K)NO ₃ -(Na, K) ₂ CO ₃	73	350/60/40%CO ₂ /20	16,6	12,9	[3]
(Li, K)NO ₃ -(Na, K, Ca)CO ₃	63	350/30/40%CO ₂ /10	0,6	0,6	[29]
NaNO ₃ -NaNO ₂ -CaCO ₃	82	325/60/25%CO ₂ /15	11,6	4,3	Tesis

^aPorcentaje en peso, ^bTemperatura(°C)/tiempo(min)/Composición/No. Ciclos

iv. Efecto de la presencia de otros gases (H_2 , CO , H_2O)

Con el fin de determinar el desempeño de los sorbentes en condiciones similares a las del efluente de la reacción de desplazamiento del gas de agua (RDGA), se realizaron, por separado, pruebas de captura de CO_2 en presencia de H_2 , CO y vapor de agua. Para esta prueba, se utilizó la muestra AMS-MgCa-AO, la cual tuvo el mejor desempeño en los ensayos anteriores.

Entonces, con el fin de adaptar el sistema a las concentraciones necesarias de los gases, lo primero que se realizó fue un cambio en el GHSV del sistema, pasando de 160000 h^{-1} a 192000 h^{-1} , y usando un flujo del 25% de CO_2 , sabiendo que la velocidad espacial puede tener influencia sobre el desempeño de los materiales, como se evidenció con los catalizadores analizados en el Capítulo 4. Tanto las condiciones de captura como de desorción se mantuvieron en $325\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min y $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min, respectivamente. Para las pruebas en presencia de los gases típicos de la RDGA, la concentración de los gases seleccionada fue de 25% para el H_2 , 5% para el CO , y 10 y 30% para el vapor de agua, tomando como base la composición del efluente de la RDGA usando el catalizador $15Co/CeSn(5\%)$.

En la Figura 6.17 se muestra el cambio en la capacidad de captura del sorbente en presencia de los diferentes gases empleados. En primera instancia, se realizó una prueba del efluente con 25% CO_2 con el $GHSV = 192000\text{ h}^{-1}$, con el fin de determinar si este cambio de la velocidad espacial afecta la capacidad de captura del sorbente. En este caso, la muestra obtuvo una capacidad de captura de $11,7\text{ mmolCO}_2/\text{g}$ y una capacidad al tercer ciclo de $7,3\text{ mmolCO}_2/\text{g}$, resultados similares a los obtenidos en la prueba donde se empleó un $GHSV$ de 160000 h^{-1} , y la misma concentración de CO_2 .

Una vez determinado que el ajuste realizado en la velocidad espacial no tiene un efecto sobre la capacidad de captura de la muestra, se procedió a realizar los demás ensayos. El primer gas en emplearse fue el CO , el cual generó una disminución de la capacidad de captura del material hasta $9,6\text{ mmolCO}_2/\text{g}$, aunque la estabilidad del sorbente se mantuvo en 60% al finalizar el tercer ciclo. Ahora, al usarse un flujo compuesto de 25% H_2 y 25% CO_2 , la capacidad de captura disminuyó hasta $8,3\text{ mmolCO}_2/\text{g}$ en el primer ciclo, y de nuevo, su estabilidad se conservó en 60% al finalizar el tercer ciclo. Lo que muestra que, en este caso, ambos gases causan una caída de la capacidad de captura, pero no afectan la estabilidad del material entre ciclos.

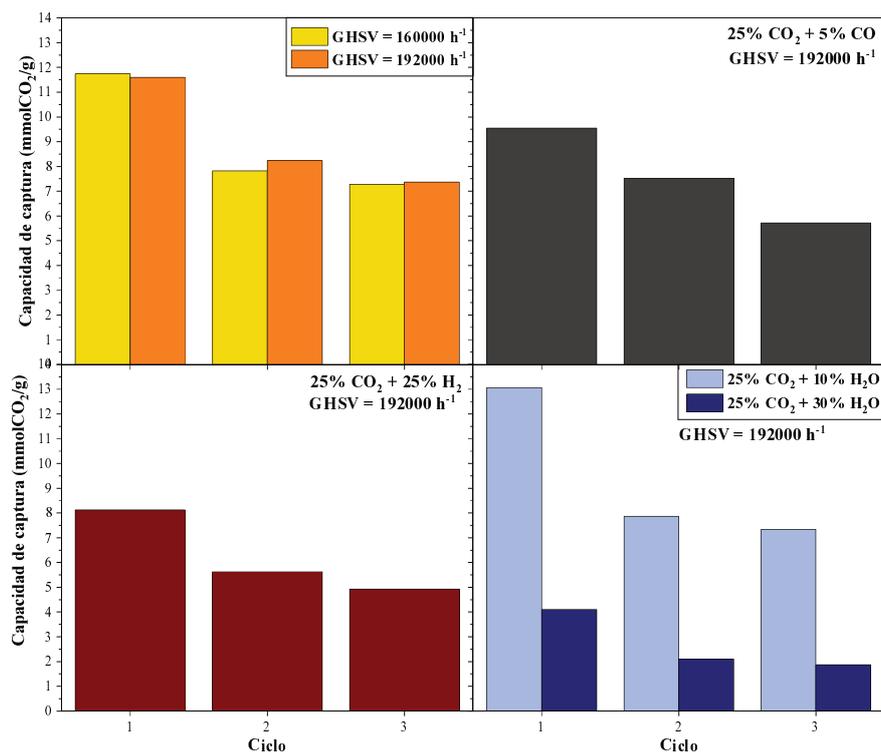


Figura 6.17. Efecto de la presencia de gases típicos del efluente de la RDGA en la captura de CO₂ con la muestra AMS-MgCa-AO. GHSV = 160000-192000 h⁻¹, T_{cap} = 325 °C (60 min), T_{des} = 400 °C (15 min).

Por último, al incluir **vapor de agua** en el flujo de captura se observaron dos fenómenos diferentes. Por una parte, al emplearse una concentración del 10%, la muestra alcanzó una capacidad de 13,1 mmolCO₂/g en el primer ciclo, siendo el valor más alto alcanzado en condiciones más realistas, luego el material recuperó un 60% y 56% de su capacidad inicial en el segundo y tercer ciclo, respectivamente; es decir, la misma estabilidad registrada para la muestra en flujos con CO y H₂.

Por otra parte, al emplearse un efluente con 30% de vapor de agua, la muestra presentó una caída significativa tanto de la capacidad de captura, la cual bajó hasta 4,1 mmolCO₂/g en el primer ciclo, como de su estabilidad, la cual fue del 45% al finalizar el tercer ciclo. Cabe resaltar que, la muestra solo recuperó el 50% de su capacidad en el segundo ciclo, mientras que con los otros efluentes la capacidad se mantuvo en 79% para el CO, 69% para el H₂, y 60% al emplear 10% de vapor de agua. La presencia del 30% de vapor de agua en el flujo durante la etapa de captura causó una pérdida significativa de la capacidad del sorbente, contrario a lo que ocurrió con las pruebas realizadas en presencia de CO, H₂ y 10% de vapor de agua, donde esta caída fue similar a la observada por el sorbente evaluado únicamente en presencia de CO₂.

En resumen, en todos los casos se observó una pérdida de la capacidad de captura del material por la exposición a diferentes gases durante la etapa de captura, la cual está asociada a un factor diferente según cada gas empleado. En el caso de la pérdida de capacidad de captura en presencia de **CO**, como presentó Bang et al [34] en su investigación, quien trabajó con sorbentes basados en MgO-CeO₂, con una carga de sales de metales alcalinos del 45% en peso, la presencia de concentraciones incluso del 1% de CO en el flujo puede traer consigo una disminución significativa de la capacidad de captura, debido a que el CO puede interactuar y ocupar los sitios básicos fuertes del MgO.

Así que, al exponerse un material de MgO a un medio que contiene tanto CO como CO₂ se da una adsorción competitiva de ambas especies, lo que ocasiona que haya menos CO₂ que reacciona con el MgO, y con ello, menor capacidad de captura por parte del material [11,35,36].

Por otra parte, en el caso de la pérdida de capacidad de captura en presencia del **H₂**, se debe tener en cuenta que el hidrógeno puede disolverse en sales fundidas de metales alcalinos, como el NaNO₃ y KNO₃ [37]. En la prueba realizada en este trabajo, la concentración del hidrógeno presente en el efluente era equivalente a la del CO₂, simulando el efluente de un reactor donde se da la reacción de desplazamiento del gas de agua. Por lo que, es posible que gran parte del H₂ se haya disuelto en las películas formadas por las sales de NaNO₃-NaNO₂ presentes en el material, y con ello, se produjo una menor interacción del Mg con el CO₂.

Para terminar, en el caso del **vapor de agua**, diferentes autores han mencionado que la captura en presencia de vapor de agua es beneficiosa para el desempeño de los sorbentes, esto debido a que el agua puede interactuar con el MgO, dando paso a la formación de hidróxidos de magnesio, los cuales presentan una mayor fuerza básica [38,39], y con ello, una mayor velocidad en la formación de MgCO₃. Sin embargo, el efecto positivo del vapor de agua es más notable cuando se emplean sorbentes de MgO con mezclas complejas de nitratos y nitritos de metales del grupo I y II, y de carga elevada de estas sales, sumado a cambios en la temperatura de captura y presión total del sistema, lo cual conduce a un mecanismo de captura de CO₂ diferente [12,30,34].

Particularmente, Lee et al [32] realizó pruebas en condiciones similares a las de esta tesis, pero con concentración de 10% de CO₂ y 10% de vapor de agua, los autores agregaron diferentes mezclas de sales de metales alcalinos, incluyendo una, dos o tres sales diferentes, y mostraron que si bien la velocidad de captura de los materiales aumenta, ésta depende mucho de la combinación y carga de sales empleada.

En la prueba realizada y reportada en la Figura 6.17, en presencia de 10% de vapor de agua, se observó que la muestra mejoró su capacidad de captura en el primer ciclo, siendo la más elevada de todas las pruebas; sin embargo, posteriormente tuvo una pérdida de capacidad incluso similar a cuando se empleó únicamente 25% de CO₂ diluido en N₂.

Por su parte, Vu et al [40] analizó la influencia del agua en un material de NaNO₃-MgO, con carga de 11% en peso del nitrato, las pruebas las realizó con 10% de CO y 2,5% de vapor de agua, y demostró que, en el proceso de captura a temperaturas entre 250 y 300 °C se observa un efecto favorable en la velocidad de captura en presencia de agua, y por el contrario, en temperaturas superiores, los materiales perdieron casi completamente su capacidad de captura, obteniéndose un resultado más próximo al que se reportó en este trabajo para la muestra expuesta a 25% de CO₂ y 30% de vapor de agua a 325 °C.

Los autores sugieren que este fenómeno se da debido a que, el punto de fusión del NaNO₃ es de 310 °C, por lo que, por encima de esa temperatura, se forma una película de NaNO₃, y dado que el NaNO₃ es soluble en agua, se puede formar una fase líquida con ambas sustancias presentes, causando una pérdida de la interacción del MgO con la sal, y con ello menor contacto con el CO₂. Se puede resaltar que, en esta tesis, al usarse una mezcla de NaNO₃-NaNO₂, el punto de fusión de las sales se disminuye hasta 235 °C, dado que la mezcla de las sales se encuentra en su punto eutéctico, lo que hace que la película de sales fundidas se forme a menores temperaturas, dando lugar a una interacción con el agua desventajosa para el proceso de captura.

En la Figura 6.18 se presenta el patrón de DRX de la muestra AMS-MgCa-AO, donde se compara el material fresco, el material carbonatado en presencia de 30% de agua, y la muestra usada después de tres ciclos de captura y desorción. Se agregó, además, el difractograma de la muestra usada bajo las mismas condiciones, por tres ciclos, pero en un flujo sin agua, con el fin de comparar las distintas fases del material con y sin presencia de agua.

Como se puede observar, el material carbonatado posee una mezcla de fases MgO-MgCO₃, pero ninguna asociada al Mg(OH)₂, lo que indica que, por lo menos para las pruebas de captura realizadas en la tesis, bajo las condiciones de operación ($T_{\text{cap}} = 325 \text{ °C}$, $T_{\text{des}} = 400 \text{ °C}$, $P = 1 \text{ atm}$, 25%CO₂ y 30%H₂O), y con la carga y mezcla de sales alcalinas seleccionadas, no se evidenció la formación de hidróxidos de Mg.

Sumado a esto, en el difractograma se observa un mayor desplazamiento de los picos de MgO del material hacia altos ángulos, comparando las muestras usadas con 30% de vapor de agua, respecto a las pruebas sin vapor de agua, lo que indica que hubo una mayor migración de Ca de la red en presencia de vapor de agua, que pudo causar la pérdida significativa de la capacidad de captura entre el primer y segundo ciclo de operación.

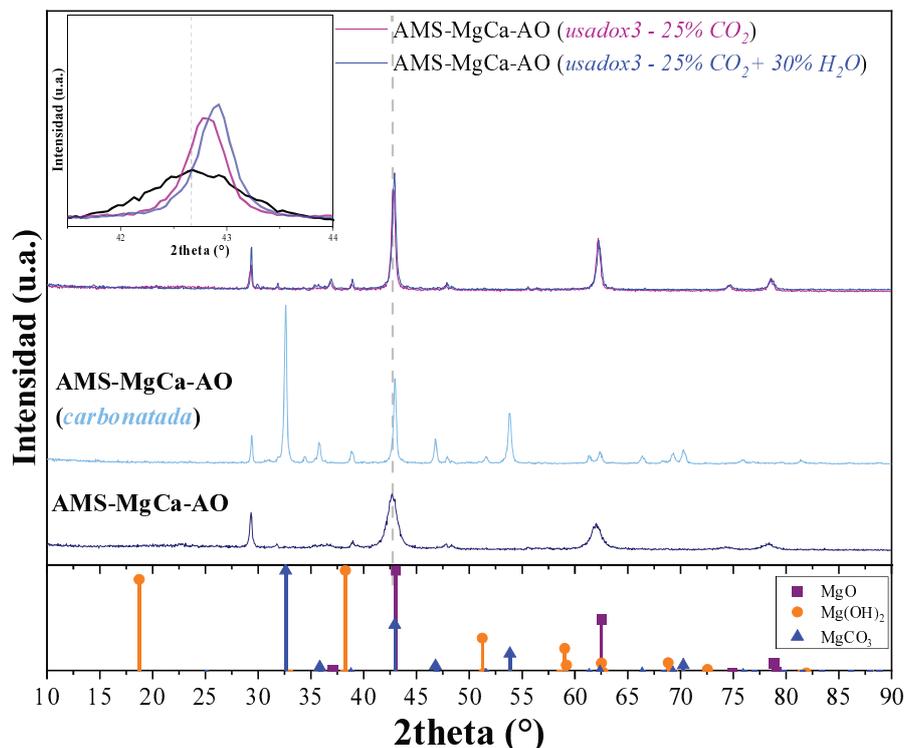


Figura 6.18. DRX de la muestra AMS-MgCa-AO fresca y usada (con y sin presencia de H₂O).
GHSV = 160000 h⁻¹, T_{cap} = 325 °C (60 min), T_{des} = 400 °C (15 min), %CO₂ = 25%.

Una forma de corroborar la presencia de especies de oxhidrilos en el material, durante la etapa de saturación en presencia de agua, es a través de FTIR, que como se mostró previamente, en la caracterización de las muestras hidratadas, es una técnica que permite distinguir la presencia de agua fisisorbida y OH en red. Así, en la Figura 6.19 se presenta el espectro FTIR de la muestra AMS-MgCa-AO saturada en presencia de 30% de agua, y se observan tres bandas.

La primera banda es alrededor de 3465 cm⁻¹ ligada al agua fisisorbida en el material, aunque su intensidad es baja comparada con la de las otras bandas. Las otras bandas que se observan en el espectro están alrededor de 1477 y 1381 cm⁻¹, las cuales se asocian a carbonatos en el material, que como se discutió en el Capítulo 5, pueden ser monodentados, bidentados o bicarbonatos, los cuales contribuyen a la formación de las bandas entre 1400-1700 cm⁻¹, según la proporción en que se encuentren [41].

De presentarse la formación de hidróxidos de red u oxhidrilos, deben observarse las bandas cercanas a 3650 y 3700 cm^{-1} (Figura 6.6). Sin embargo, estas bandas no están presentes en el material carbonatado, lo que indica que no se forman especies de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ durante el proceso, en coincidencia con los resultados de DRX.

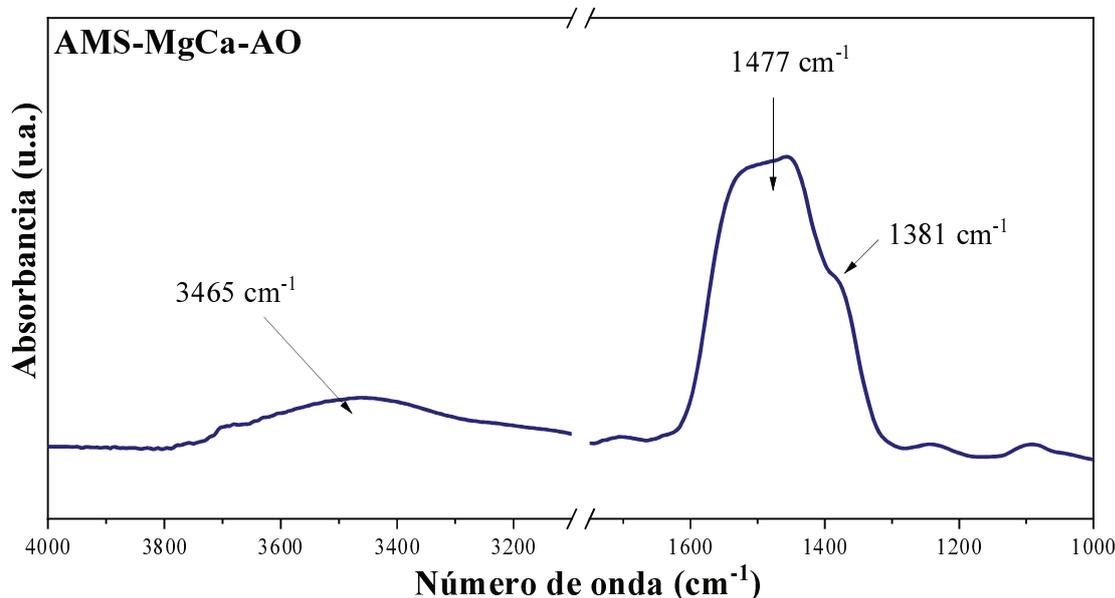


Figura 6.19. FTIR de la muestra AMS-MgCa-AO carbonatada en presencia de H_2O al 30%.

v. Aumento en la carga de sales de Na en el sorbente

El último factor analizado con la muestra MgCa-AO fue una variación de la carga de las sales de sodio empleadas, se sabe que inicialmente se trabajó con una carga de 18% en peso referida a la masa total del sorbente. Así que se duplicó dicha carga, manteniendo la relación molar $\text{NaNO}_3:\text{NaNO}_2$ en 0,07:0,04, incorporando las sales mediante impregnación a humedad incipiente, la muestra tomó por nombre **AMS2-MgCa-AO**.

El sorbente se probó con diferentes concentraciones de CO_2 y en presencia de agua, tomando como referencia las condiciones de operación empleadas, 325 $^\circ\text{C}$ por 60 min y 400 $^\circ\text{C}$ por 15 min para las etapas de captura y desorción, respectivamente, y manteniendo el en $\text{GHSV} = 160000 \text{ h}^{-1}$.

En la Figura 6.20 se presentan los resultados de las pruebas de captura realizadas con la muestra AMS2-MgCa-AO, donde se varió la concentración de CO_2 en la etapa de captura, y se puede observar que la capacidad de captura, así como estabilidad del material entre ciclos, no depende de la concentración de CO_2 . En ambos casos la capacidad de captura inicial se encuentra alrededor de 8 mmolCO_2/g , y conserva su capacidad de captura en un 40% al finalizar el tercer ciclo.

El valor obtenido es menor al reportado para la muestra AMS-MgCa-AO, bajo las mismas condiciones de captura; sin embargo, se debe tener en cuenta que la cantidad de MgO presente en la muestra con el doble de sales es menor, por ende, la capacidad de captura teórica de ese sorbente también disminuye.

Así que, comparando la capacidad de captura real respecto a la teórica, es decir, la eficiencia del sorbente respecto a su valor teórico, se obtuvo que para las muestras AMS-MgCa-AO y AMS2-MgCa-AO, dicha eficiencia corresponde a un 60%, que disminuye hasta el 40% al finalizar el tercer ciclo, aproximadamente. Lo que sugiere que usar la misma mezcla de sales con el doble de carga no produce un efecto positivo sobre la capacidad de captura del sorbente, por el contrario, en todos los casos, la eficiencia del material está en su límite, siendo éste cercano al 60%.

Al realizar pruebas de captura con 25% de CO₂ y 10% de H₂O se observó que, la eficiencia de la muestra AMS2-MgCa-AO alcanzó un 57% en el primer ciclo, inferior al obtenido para la muestra AMS-MgCa-AO, en los ciclos 2 y 3 dicha eficiencia si es similar, obteniendo valores alrededor del 45% y 40%, respectivamente.

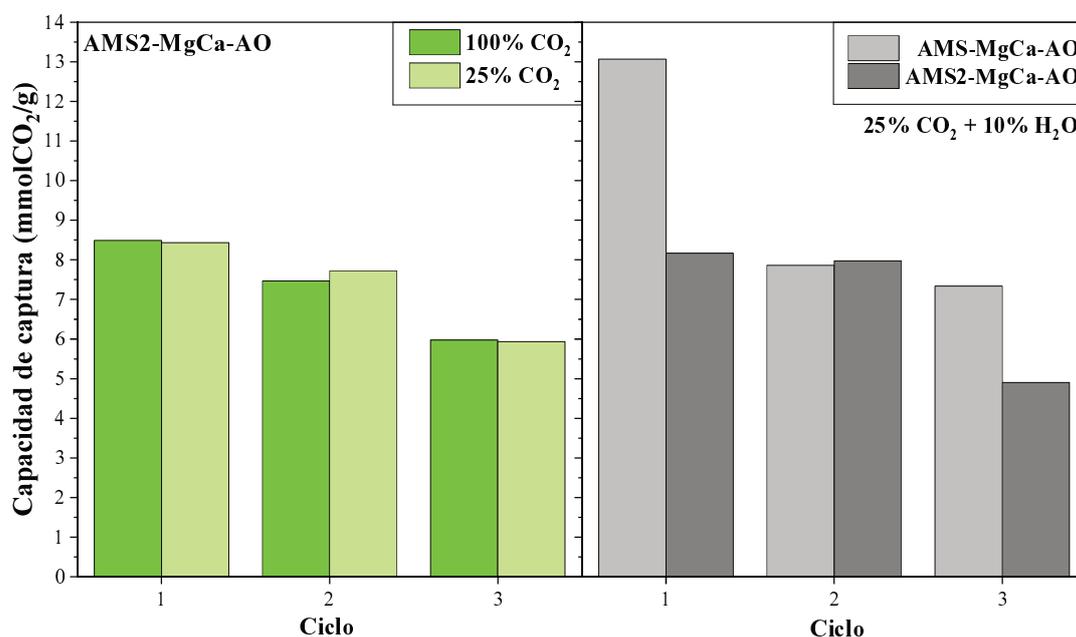


Figura 6.20. Pruebas de captura usando la muestra AMS2-MgCa-AO. GHSV = 160000 h⁻¹, T_{cap} = 325 °C (60 min), T_{des} = 400 °C (15 min), %CO₂ = 25-100%.

Se realizó el análisis mediante DRX de la muestra AMS2-MgCa-AO, antes y después de la prueba de captura por tres ciclos en flujo de 25% de CO₂, cuyo resultado se exhibe en la Figura 6.21, donde se observa que la muestra antes y después de usada posee únicamente los picos asociados al MgO, y las sales de Na.

Al realizar el cálculo de tamaño de cristalita para la fase del MgO se observa un incremento de 11,0 nm a 26,4 nm, incremento similar al que se dio en las muestras AMS-MgCa y AMS-MgCa-AO, por lo que las causas de la pérdida de capacidad de captura se deben principalmente a sinterización del MgO.

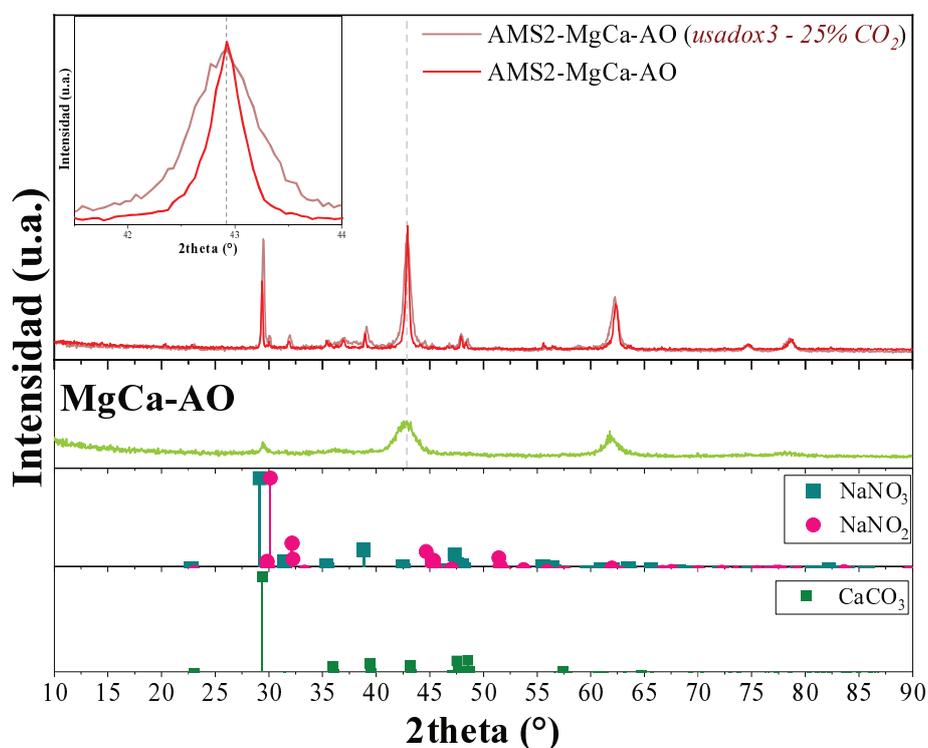


Figura 6.21. DRX de la muestra AMS2-MgCa-AO fresca y usada en la captura de CO₂. 25% CO₂, GHSV = 160000 h⁻¹, T_{cap} = 325 °C (60 min), T_{des} = 400 °C (15 min).

De manera complementaria al DRX, se realizó un análisis por SEM de la muestra fresca y usada, cuyas micrografías se presentan en la Figura 6.22. Se observan en el material fresco (Figura 6.22(a-c)) partículas de tamaño micrométrico lisas, señaladas en un recuadro de bordes amarillos y punteados, que al verificar por EDS se determinó que se trata de la mezcla de sales de sodio formando agregados de tamaño mucho mayor al de las partículas observadas para las muestras AMS-MgO, AMS-MgCa y AMS-MgCa-AO. Esto sugiere que pese a incorporar una mayor carga de sales, ésta no logra una dispersión suficientemente buena como para tener contacto con gran parte del área externa del Mg-Ca, y por lo tanto no se alcanza una mayor eficiencia de captura respecto a las muestras con la mitad de la carga de sales.

Por su parte, en el material usado (Figura 6.22(d-f)), se evidencia cómo las partículas de las sales de sodio empiezan a incorporarse al *bulk* del MgO-CaCO₃, generando una gran cantidad de partículas granulares en su superficie, y con ello, disminuyendo el área expuesta al flujo de CO₂ durante la etapa de captura.

Lo anterior también se había mencionado previamente para las muestras AMS-MgCa y AMS-MgCa-AO; no obstante, en este caso es mucho más evidente por el tamaño de las partículas de sales de sodio. Esto sugiere que la pérdida de capacidad de captura del material no se debe únicamente a la sinterización del MgO, sino también a la pérdida de área expuesta de las sales de sodio, y con ello el contacto estrecho entre el MgO y CO₂.

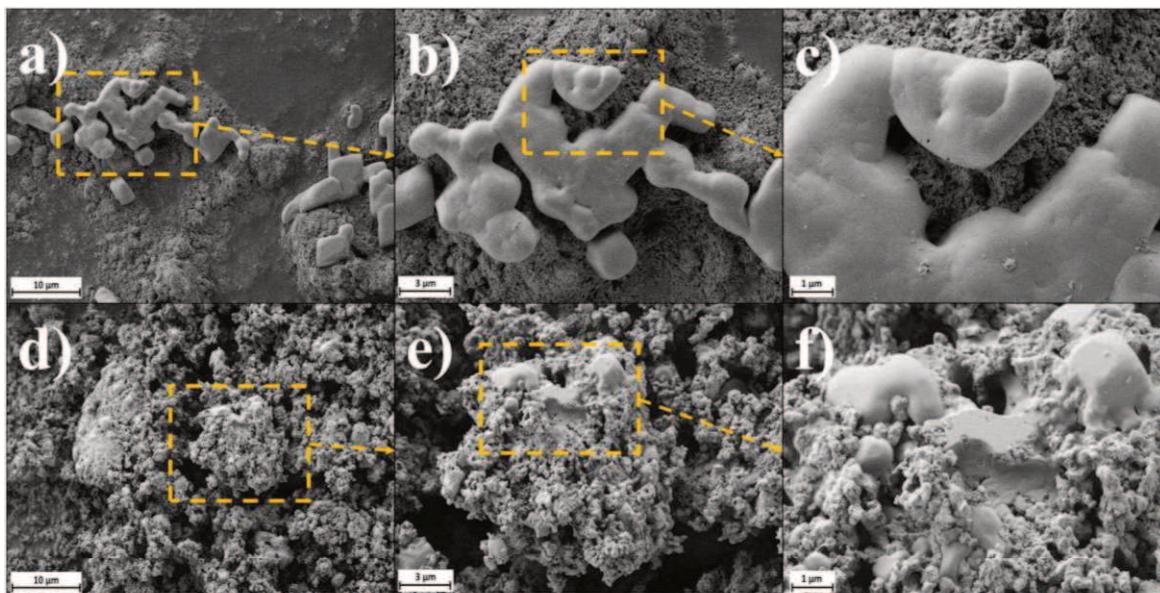


Figura 6.22. SEM de la muestra AMS2-MgCa-AO fresca (a-c), y usada (d-f) en la captura de CO₂. 25% CO₂, GHSV = 160000 h⁻¹, T_{cap} = 325 °C (60 min), T_{des} = 400 °C (15 min).

A través de las diferentes pruebas realizadas con los materiales basados en Mg-Ca, sujetos al tratamiento de hidratación-deshidratación en presencia de ácido oxálico, se observa que el tratamiento produjo cambios en las propiedades fisicoquímicas del material, que luego al impregnar las sales de sodio, permiten lograr un rendimiento mayor al presentado por la muestra sin modificaciones con ácido oxálico.

Al exponerse el material a diferentes condiciones de operación similares a las de los gases de salida del reactor de RDGA, se observó que la eficiencia del material, así como su estabilidad parecen ser independientes de la concentración de CO₂, y presencia de otros gases, exceptuando el uso de una concentración elevada de vapor de agua. Sin embargo, cabe resaltar que, si bien la estabilidad es aproximadamente la misma, al emplearse el material modificado con ácido oxálico, se logró una mejor capacidad inicial de captura, lo que conduce a que en múltiples ciclos de captura-desorción, su capacidad real sigue siendo mayor a la de los materiales sin modificar.

Finalmente, al aumentar la carga de las sales no se observó una mejoría significativa en la capacidad de captura o estabilidad durante múltiples ciclos. Aun así, no se descarta que esto sea debido a que inicialmente las sales no lograron una buena dispersión en todo el material, lo que no garantiza una cobertura completa del *bulk* de Mg-Ca, y con ello, el incremento en el contacto e interacción del MgO con el CO₂. Así que, es necesario continuar realizando pruebas, tanto en la búsqueda de una mejor metodología de impregnación de las sales, como la combinación idónea para obtener un sorbente que tenga un desempeño mucho más cercano a su valor teórico.

Para concluir, en la Tabla 6.4 se presentan las muestras más relevantes, sintetizadas y probadas en la captura de CO₂ bajo diferentes condiciones de operación. Se puede observar que en un inicio la muestra AMS-MgO usada como referencia, se estudió en condiciones de captura con 100% de CO₂ y tiempo prolongado de la etapa de captura, alcanzando valores de 12,3 mmolCO₂/g de material. Mediante los tratamientos del MgO fue posible aumentar la capacidad de captura de este hasta 18,8 mmolCO₂/g. Sin embargo, al probarse en condiciones más reales, es decir, flujos de 25% de CO₂ y con tiempos de captura de 1 h, estos materiales perdieron su capacidad de captura.

Al añadir el calcio mediante co-precipitación se logró obtener un aumento en la capacidad de captura del material, comparado con las muestras sin Ca o la muestra con Ca obtenida mediante impregnación, al emplearse en flujos de 25% de CO₂. No obstante, solo fue posible disminuir casi completamente el efecto de la concentración de CO₂ en el desempeño de los sorbentes al realizar el tratamiento con ácido oxálico, con el cual el material no solo conservó su capacidad de captura inicial, sino que también luce más estable que todos los materiales mencionados previamente. Al exponerse este material a diferentes condiciones de operación, como la presencia de hidrógeno, vapor de agua y monóxido de carbono, una pérdida leve en su capacidad de captura, no viéndose afectada su estabilidad entre ciclos.

Tabla 6.4. Resumen de las muestras sintetizadas y su desempeño en la captura de CO₂.

Muestra	Descripción	^a Condiciones de captura	Capacidad de captura (mmolCO ₂ /g)	
			Inicial	Final
AMS-MgO	MgO impregnado con las sales de NaNO ₃ -NaNO ₂	325/120/100%CO ₂ /1	12,3	n.a.
		325/60/100%CO ₂ /3	11,3	6,2
		325/60/25%CO ₂ /3	0,3	0,3
AMS-M45C	MgO modificado a 45 °C e impregnado con sales de Na	325/120/100%CO ₂ /1	16,0	n.a.
AMS-MAO	MgO modificado a 45 °C con ácido oxálico e impregnado con sales de Na	325/80/100%CO ₂ /1	18,8	n.a.
AMS-MAO-Ca	MgO modificado a 45 °C con ácido oxálico, e impregnado en serie con Ca y sales de Na	325/60/25%CO ₂ /3	0,4	0,4
AMS-MgCa	Óxido de Mg-Ca co-precipitado e impregnado con sales de Na	325/60/100%CO ₂ /3	10,1	5,6
		325/60/25%CO ₂ /15	7,6	2,9
AMS-MgCa-AO	Óxido de Mg-Ca co-precipitado, modificado con ácido oxálico e impregnado con sales de Na	325/60/100%CO ₂ /3	12,0	5,7
		325/60/25%CO ₂ /15	11,6	4,3
		325/60/25%CO ₂ +10%H ₂ O/3	13,1	7,3
		325/60/25%CO ₂ +25%H ₂ /3	8,1	4,9
		325/60/25%CO ₂ +5%CO/3	9,6	5,7
AMS2-MgCa-AO	Óxido de Mg-Ca co-precipitado, modificado con ácido oxálico e impregnado con el doble sales	325/60/25%CO ₂ /3	8,4	5,9
		325/60/25%CO ₂ +10%H ₂ O/3	8,2	4,9

^aTemperatura(°C)/tiempo(min)/Composición/No. Ciclos. n.a.: No aplica.

6.3. Conclusiones parciales

En la evaluación inicial de los sorbentes de AMS-MgO, se encontró una marcada dependencia de la capacidad de captura con la concentración de CO₂ en el flujo. La capacidad disminuyó significativamente al reducir la concentración de CO₂, indicando una limitación en la velocidad de formación de carbonatos de magnesio, lo que se atribuye al efecto de la concentración de CO₂ en la carbonatación del MgO.

Se llevaron a cabo pruebas para determinar las temperaturas óptimas de captura y desorción, encontrando que 325 °C y 400 °C, respectivamente, ofrecen la mejor combinación de capacidad inicial de captura y estabilidad. Sin embargo, se señala que la estabilidad del material sigue siendo inferior al 60%, posiblemente debido a la mejor carga de sales de sodio en comparación con las reportadas en la literatura o al método de síntesis empleado.

Se incorporó Ca a los sorbentes de MgO para reducir la dependencia de la concentración de CO₂, y se realizó el tratamiento de hidratación con ácido oxálico. En primera instancia se caracterizaron los materiales para determinar el efecto del agregado del Ca en las propiedades de los sólidos, y se observó que la muestra MgCa presentó una morfología similar a la de la muestra MgO, agregados de micro-bastones, mientras que MgCa-AO y MAO-Ca mostraron agregados de láminas y gránulos, respectivamente. La adición de Ca aumentó la concentración de sitios básicos, que, al ser sucedida por el tratamiento de hidratación con ácido oxálico, logró un aumento mucho mayor respecto al MgO.

Las pruebas de captura de CO₂ mostraron un buen desempeño de las muestras AMS-MgCa y AMS-MgCa-AO bajo diferentes concentraciones de CO₂, manteniendo una capacidad inicial similar en cada caso. Sin embargo, la muestra AMS-MAO-Ca mostró una disminución drástica en la capacidad de captura a bajas concentraciones de CO₂.

Se realizó una prueba de estabilidad de 15 ciclos, comparando las muestras AMS-MgCa y AMS-MgCa-AO, para evaluar el efecto del tratamiento con ácido oxálico sobre la estabilidad del sorbente, y se observó una disminución similar en la capacidad de captura para ambas muestras. Aun así, la muestra AMS-MgCa-AO mostró una capacidad de captura inicial más alta, y una mayor capacidad al finalizar el ciclo 15.

El análisis por DRX y SEM de las muestras frescas y usadas reveló que la pérdida en la capacidad de captura durante los múltiples ciclos de captura-desorción se deben a la sinterización del MgO y a la cobertura de partículas de sales de Na en los sorbentes usados, lo que disminuye el área expuesta de esas partículas en el material.

Se realizó la captura de CO₂ en presencia de gases típicos de RDGA, donde se observó una disminución en la capacidad de captura en presencia de CO y H₂, atribuida a la adsorción competitiva y la solubilidad del hidrógeno en las sales fundentes de Na, respectivamente. En presencia de 10% de vapor de agua, el material logró un incremento significativo de la capacidad en el primer ciclo, y luego tuvo un perfil de caída de su capacidad similar a la del material captura en ausencia de agua; mientras que, se observó una menor capacidad de captura y estabilidad al usarse 30% de vapor de agua, posiblemente debido a la formación de una única fase líquida con las sales de sodio, lo que provocó una pérdida de capacidad de captura.

Al realizarse un aumento en la carga de las sales de sodio se observó que la capacidad real es menor en estos materiales, pero su eficiencia teórica y estabilidad entre ciclos es similar a la observada para los materiales con 18% en peso de carga de las sales. Los resultados de DRX y SEM, sugieren que es necesario mejorar el método empleado para incorporar las sales, puesto que las partículas están poco dispersas en el *bulk* de los materiales, disminuyendo su capacidad de incrementar el contacto entre CO₂ y MgO del sólido.

6.4. Referencias

- [1] V. Hiremath, M.L.T. Trivino, J.G. Seo, Eutectic mixture promoted CO₂ sorption on MgO-TiO₂ composite at elevated temperature, *Journal of Environmental Sciences* 76 (2019) 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.028>.
- [2] A. Hanif, S. Dasgupta, A. Nanoti, Facile Synthesis of High-Surface-Area Mesoporous MgO with Excellent High-Temperature CO₂ Adsorption Potential, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 8070–8078. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00647>.
- [3] L. Wang, Z. Zhou, Y. Hu, Z. Cheng, X. Fang, Nanosheet MgO-Based CO₂ Sorbent Promoted by Mixed-Alkali-Metal Nitrate and Carbonate: Performance and Mechanism, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 5802–5812. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00483>.
- [4] S. Jin, K. Ho, C.-H. Lee, Facile synthesis of hierarchically porous MgO sorbent doped with CaCO₃ for fast CO₂ capture in rapid intermediate temperature swing sorption, *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 1605–1613. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.095>.
- [5] K. Zhang, X.S. Li, W. Li, A. Rohatgi, Y. Duan, P. Singh, L. Li, D.L. King, Phase Transfer-Catalyzed Fast CO₂ Absorption by MgO-Based Absorbents with High Cycling Capacity, *Adv Materials Inter* 1 (2014) 1400030. <https://doi.org/10.1002/admi.201400030>.
- [6] W. Gao, T. Zhou, Y. Gao, B. Louis, D. O'Hare, Q. Wang, Molten salts-modified MgO-based adsorbents for intermediate-temperature CO₂ capture: A review, *Journal of Energy Chemistry* 26 (2017) 830–838. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.06.005>.
- [7] X. Yang, L. Zhao, X. Li, Y. Xiao, Magnesium Oxide-Based Absorbents for CO₂ Capture at Medium Temperature, *Curr Pollution Rep* 4 (2018) 13–22. <https://doi.org/10.1007/s40726-018-0074-z>.
- [8] T. Harada, T.A. Hatton, Colloidal Nanoclusters of MgO Coated with Alkali Metal Nitrates/Nitrites for Rapid, High Capacity CO₂ Capture at Moderate Temperature, *Chem. Mater.* 27 (2015) 8153–8161. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03904>.
- [9] X. Zhao, G. Ji, W. Liu, X. He, E.J. Anthony, M. Zhao, Mesoporous MgO promoted with NaNO₃/NaNO₂ for rapid and high-capacity CO₂ capture at moderate temperatures, *Chemical Engineering Journal* 332 (2018) 216–226. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.068>.
- [10] K. Zhang, X.S. Li, Y. Duan, D.L. King, P. Singh, L. Li, Roles of double salt formation and NaNO₃ in Na₂CO₃-promoted MgO absorbent for intermediate temperature CO₂ removal, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 12 (2013) 351–358. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.11.013>.
- [11] B.W. Hwang, J.H. Lim, H.J. Chae, H.-J. Ryu, D. Lee, J.B. Lee, H. Kim, S.C. Lee, J.C. Kim, CO₂ capture and regeneration properties of MgO-based sorbents promoted with alkali metal nitrates at high pressure for the sorption enhanced water gas shift process, *Process Safety and Environmental Protection* 116 (2018) 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.02.008>.
- [12] X. Yang, L. Zhao, Y. Liu, Z. Sun, Y. Xiao, Carbonation Performance of NaNO₃ Modified MgO Sorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 342–350. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03909>.
- [13] A. Landuyt, P.V. Kumar, J.A. Yuwono, A.H. Bork, F. Donat, P.M. Abdala, C.R. Müller, Uncovering the CO₂ Capture Mechanism of NaNO₃-Promoted MgO by ¹⁸O Isotope Labeling, *JACS Au* 2 (2022) 2731–2741. <https://doi.org/10.1021/jacsau.2c00461>.
- [14] Dunstan et al. - 2021 - CO₂ Capture at Medium to High Temperat.pdf, (n.d.).
- [15] A.H. Ruhaimi, M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, Magnesium oxide-based adsorbents for carbon dioxide capture: Current progress and future opportunities, *Journal of CO₂ Utilization* 43 (2021) 101357. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101357>.

- [16] J.R. Lakkakula, R. Kurapati, I. Tynga, H. Abrahamse, A.M. Raichur, R.W. Maçedo Krause, Cyclodextrin grafted calcium carbonate vaterite particles: efficient system for tailored release of hydrophobic anticancer or hormone drugs, *RSC Adv.* 6 (2016) 104537–104548. <https://doi.org/10.1039/C6RA12951J>.
- [17] R. Babou-Kammoe, S. Hamoudi, F. Larachi, K. Belkacemi, Synthesis of CaCO₃ nanoparticles by controlled precipitation of saturated carbonate and calcium nitrate aqueous solutions, *Can J Chem Eng* 90 (2012) 26–33. <https://doi.org/10.1002/cjce.20673>.
- [18] T. Papalas, I. Polychronidis, A.N. Antzaras, A.A. Lemonidou, Enhancing the intermediate-temperature CO₂ capture efficiency of mineral MgO via molten alkali nitrates and CaCO₃: Characterization and sorption mechanism, *Journal of CO₂ Utilization* 50 (2021) 101605. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101605>.
- [19] A. Kondo, R. Kurosawa, J. Ryu, M. Matsuoka, M. Takeuchi, Investigation on the Mechanisms of Mg(OH)₂ Dehydration and MgO Hydration by Near-Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 10937–10947. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01470>.
- [20] R. Kurosawa, M. Takeuchi, J. Ryu, Fourier-transform infrared and X-ray diffraction analyses of the hydration reaction of pure magnesium oxide and chemically modified magnesium oxide, *RSC Adv.* 11 (2021) 24292–24311. <https://doi.org/10.1039/D1RA04290D>.
- [21] E. Knözinger, K.-H. Jacob, S. Singh, P. Hofmann, Hydroxyl groups as IR active surface probes on MgO crystallites, *Surface Science* 290 (1993) 388–402. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90721-U](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90721-U).
- [22] R.I. Bickley, H.G.M. Edwards, R. Gustar, S.J. Rose, A vibrational spectroscopic study of nickel(II) citrate Ni₃(C₆H₅O₇)₂ and its aqueous solutions, *Journal of Molecular Structure* 246 (1991) 217–228. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(91\)80128-Q](https://doi.org/10.1016/0022-2860(91)80128-Q).
- [23] M. Sharma, P. Jeevanandam, Synthesis of magnesium oxide particles with stacks of plates morphology, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7881–7885. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.151>.
- [24] I. Wayan Sutapa, A. Wahid Wahab, P. Taba, N. La Nafie, Synthesis and Structural Profile Analysis of the MgO Nanoparticles Produced Through the Sol-Gel Method Followed by Annealing Process, *Orient. J. Chem* 34 (2018) 1016–1025. <https://doi.org/10.13005/ojc/340252>.
- [25] C. Matei, D. Berger, A. Dumbrava, M.D. Radu, E. Gheorghe, Calcium carbonate as silver carrier in composite materials obtained in green seaweed extract with topical applications, *J Sol-Gel Sci Technol* 93 (2020) 315–323. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05145-6>.
- [26] F. Reig, FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples, *Talanta* 58 (2002) 811–821. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00372-7](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00372-7).
- [27] H. Cui, Q. Zhang, Y. Hu, C. Peng, X. Fang, Z. Cheng, V.V. Galvita, Z. Zhou, Ultrafast and Stable CO₂ Capture Using Alkali Metal Salt-Promoted MgO–CaCO₃ Sorbents, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 20611–20620. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05829>.
- [28] H. Dong, H. Cui, Z. Zhou, Promoting effects of Li₃PO₄ and CaCO₃ on the intermediate-temperature CO₂ adsorption over molten NaNO₃-promoted MgO-based sorbents, *Chemical Engineering Journal* 442 (2022) 136133. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136133>.
- [29] J. Chen, L. Duan, F. Donat, C.R. Müller, Assessment of the Effect of Process Conditions and Material Characteristics of Alkali Metal Salt Promoted MgO-Based Sorbents on Their CO₂ Capture Performance, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 9 (2021) 6659–6672. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00262>.

- [30] S. Jin, K.-J. Ko, C.-H. Lee, Direct formation of hierarchically porous MgO-based sorbent bead for enhanced CO₂ capture at intermediate temperatures, *Chemical Engineering Journal* 371 (2019) 64–77. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.020>.
- [31] S.J. Park, Y. Kim, C.W. Jones, NaNO₃-Promoted Mesoporous MgO for High-Capacity CO₂ Capture from Simulated Flue Gas with Isothermal Regeneration, *ChemSusChem* 13 (2020) 2988–2995. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000259>.
- [32] S.C. Lee, S.H. Cha, Y.M. Kwon, M.G. Park, B.W. Hwang, Y.K. Park, H.M. Seo, J.C. Kim, Effects of alkali-metal carbonates and nitrates on the CO₂ sorption and regeneration of MgO-based sorbents at intermediate temperatures, *Korean J. Chem. Eng.* 33 (2016) 3448–3455. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0185-4>.
- [33] J. Ding, C. Yu, J. Lu, X. Wei, W. Wang, G. Pan, Enhanced CO₂ adsorption of MgO with alkali metal nitrates and carbonates, *Applied Energy* 263 (2020) 114681. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114681>.
- [34] G. Bang, K.-M. Kim, S. Jin, C.-H. Lee, Dynamic CO₂ sorption on MgO-based sorbent in the presence of CO and H₂O at elevated pressures, *Chemical Engineering Journal* 433 (2022) 134607. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134607>.
- [35] R.St.C. Smart, T.L. Slager, L.H. Little, R.G. Greenler, Carbon monoxide adsorption on magnesium oxide, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1019–1023. <https://doi.org/10.1021/j100627a011>.
- [36] R. Da Silva Alvim, I. Borges Jr., R.M.B. Alves, R.B. Capaz, A.A. Leitão, CO adsorption on MgO thin-films: formation and interaction of surface charged defects, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 25 (2023) 28982–28997. <https://doi.org/10.1039/D3CP03320A>.
- [37] E. Desimoni, F. Paniccia, P.G. Zambonin, Solubility of H₂ and CO in molten alkali-metal nitrates, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1 69 (1973) 2014. <https://doi.org/10.1039/f19736902014>.
- [38] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, C. Ferretti, C.R. Apesteguía, Chapter 1. Basic catalysis on MgO: generation, characterization and catalytic properties of active sites, in: J. Spivey, Y.-F. Han, K. Dooley (Eds.), *Catalysis*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014: pp. 1–28. <https://doi.org/10.1039/9781782620037-00001>.
- [39] L. Li, Y. Li, X. Wen, F. Wang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, Y. Sun, CO₂ Capture over K₂CO₃/MgO/Al₂O₃ Dry Sorbent in a Fluidized Bed, *Energy Fuels* 25 (2011) 3835–3842. <https://doi.org/10.1021/ef200499b>.
- [40] A.-T. Vu, K. Ho, S. Jin, C.-H. Lee, Double sodium salt-promoted mesoporous MgO sorbent with high CO₂ sorption capacity at intermediate temperatures under dry and wet conditions, *Chemical Engineering Journal* 291 (2016) 161–173. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.080>.
- [41] V.K. Díez, C.A. Ferretti, P.A. Torresi, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, Effect of MgO activation conditions on its catalytic properties for base-catalyzed reactions, *Catalysis Today* 173 (2011) 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.060>.

Capítulo 7 - Conclusiones

7.1. Catalizadores basados en Co-Ce-Sn para la RDGA

7.1.1. Síntesis de catalizadores basados en Co-Ce-Sn

Se sintetizaron materiales de CeO_2 con cargas de estaño entre 2,5 y 30%mol, y se evaluó el efecto del metal en las propiedades fisicoquímicas del soporte. Mediante DRX y Raman se determinó la formación de soluciones sólidas de $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$, donde el Sn se estaría incorporando en la red del CeO_2 . Además, con el aumento en el contenido de estaño se encontró:

- Se reduce el tamaño de cristalita.
- Aumenta la concentración de las vacancias de oxígeno.
- Aumenta el área superficial específica y volumen de poros.
- Disminuye la basicidad total.

Posteriormente, se impregnó el material con Co (10-15% en peso), observándose que el estaño genera una disminución en la reducibilidad del Co, y, por lo tanto, una menor presencia de Co^0 en la superficie de los catalizadores posterior a la reducción. La carga de Co también disminuye la basicidad del material, posiblemente debido al bloqueo de canales porosos que dan acceso a los sitios básicos del material.

7.1.2. Pruebas catalíticas de los catalizadores de Co-Ce-Sn

Se realizaron ensayos de actividad catalítica en la RDGA a 350 °C y 400 °C con los materiales de 15Co/CeSn(X%). Las pruebas realizadas a 400 °C mostraron que con el material 15Co/ CeO_2 se logró una conversión cercana al equilibrio, mientras que las muestras con estaño presentaron una conversión menor. Sin embargo, al analizar los productos de reacción, se observó que en dichas condiciones de evaluación, el catalizador de Co-Ce favorece la formación de depósitos de carbón y de metano, mientras que los sólidos con 5% de estaño o más, inhibieron completamente dichas reacciones.

El catalizador 15Co/CeSn(5%) presentó ser activo, estable y selectivo a la producción de H_2 operando en condiciones cercanas al equilibrio, favorables para la reacción de metanación y/o formación de carbón. Aún a temperaturas más bajas, el catalizador presentó 100% de selectividad hacia el H_2 .

Evaluando los materiales con diferentes velocidades espaciales se determinó que en la muestra Co-Ce a medida que se aumenta la conversión de CO, se disminuye la selectividad hacia H₂, aumenta la producción de metano, y se disminuye la cantidad de depósitos de carbón. Mientras que en la muestra Co-Ce-Sn bajo todas las condiciones estudiadas, el material es 100% selectivo hacia hidrógeno, y no se evidenció la formación de carbón. El catalizador 15Co/CeSn(5%) mostró además ser estable durante 15 horas en condiciones de reacción (T = 350 °C, H₂O/CO = 3)

El efecto del Sn sobre las propiedades catalíticas de los sólidos 15Co/CeSn(X%), estaría relacionado al rol que juega el Sn disminuyendo la reducibilidad del Co y la cantidad de monóxido de carbono total que se adsorbe sobre el cobalto, priorizando la adsorción de CO lineal, lo que conlleva a una menor conversión de CO. Sin embargo, los materiales con estaño son más selectivos hacia H₂, esto podría deberse a que los catalizadores con Sn tienen una menor basicidad total, y menor adsorción de CO tipo puente, lo que evita una fuerte adsorción de CO y CO₂ en la superficie del material, que puede dar lugar a la formación de metano o carbón. Con esto, se sugiere que el material 15Co/CeSn(5%) es activo, selectivo a hidrógeno y estable en la RDGA, mostrando ser un potencial catalizador que reúne todas las condiciones para ser empleado a mayor escala.

7.2. Modificación de sorbentes de CO₂ basados en MgO

7.2.1. Modificación del MgO mediante su hidratación y deshidratación

Se sintetizó MgO mediante precipitación con K₂CO₃, dicho material se modificó con agua desionizada por 5 h en diferentes condiciones de temperatura, y diferentes condiciones de deshidratación, con lo que se obtuvieron las muestras MxC. A través de la caracterización fisicoquímica realizada sobre las muestras modificadas se determinó el efecto del tratamiento, y se concluyó que la modificación:

- Disminuye el tamaño de cristalita del MgO.
- Aumenta el área superficial específica y volumen de poros.
- Aumenta la basicidad total y fortaleza de los sitios básicos.
- Modifica la morfología de las partículas.

Mediante los análisis realizados por DRX y FTIR, se observó que, durante la hidratación del MgO, se da una transición a la formación de hidróxidos de magnesio, y al deshidratar el material, el sólido conserva la morfología del hidróxido, recuperando su fase de MgO, modificando así las propiedades fisicoquímicas del sólido.

Posteriormente, se estudió la presencia ácido oxálico, cítrico y acético, durante la modificación del MgO, muestras denominadas en general como MAx. Concluyendo que las propiedades del material dependen del tipo de ácido empleado, lo cual estaría relacionado con la formación de fases mixtas de carboxilatos e hidróxidos de Mg durante la hidratación.

La interacción entre MgO y ácido acético da paso a la producción de acetato de magnesio, soluble en agua, el cual hace que parte del MgO no se pueda recuperar posterior al tratamiento, por lo que no se logran cambios significativos sobre las propiedades fisicoquímicas del MgO modificado.

De la misma manera, la muestra modificada con ácido cítrico tuvo una ligera mejoría de las propiedades fisicoquímicas. En este caso, similar a lo que ocurrió con el ácido acético, el MgO reacciona con el ácido cítrico dando paso a la formación de citratos de magnesio, altamente solubles en agua, lo cual hace que se pierda parte del MgO durante la hidratación, y solamente el ácido cítrico retenido en el sólido húmedo logre un efecto sobre las propiedades fisicoquímicas del material durante su descomposición en la etapa de deshidratación.

Finalmente, de los tres ácidos empleados, la muestra modificada con ácido oxálico (MAO) produjo un mayor cambio en las propiedades del MgO. Esto se podría explicar teniendo presente que este ácido estaría reaccionando con el MgO, formando oxalato de magnesio, el cual es insoluble en agua, lo que ocasiona que el material hidratado conserve tanto el Mg que reacciona, como las especies orgánicas en su interior. Al deshidratarse el material, dichas especies se descomponen, y dan paso a la formación de más canales porosos, defectos de red, y con ello más alta área superficial específica y basicidad.

Los adsorbentes desarrollados se impregnaron con sales de sodio, las cuales pueden actuar como catalizadores de transferencia de fase, mejorando el contacto entre el CO₂ y MgO, y con ello, disminuyendo las limitaciones difusionales de la capa de carbonato de Mg formada durante la captura. Luego los materiales de AMS-MgO, AMS-MxC y AMS-MAx impregnados con las sales, se evaluaron en la captura de CO₂ en flujo de CO₂ puro y a diferentes temperaturas de captura y desorción.

Además, se analizó el efecto de las condiciones de hidratación y deshidratación en la captura de CO₂, donde se determinó que el material modificado a 45 °C (AMS-M45C) en agua desionizada obtuvo una mejora del 45% en su capacidad de captura a 325 °C en flujo de CO₂ puro, respecto a la muestra AMS-MgO.

Las muestras AMS-MAA y AMS-MAC no lograron una mejora significativa en la velocidad o capacidad de captura de CO₂, respecto a las muestras AMS-MxC o AMS-MgO. Mientras que, la muestra AMS-MAO logró el mejor desempeño en la captura de CO₂, alcanzando un aumento del 60% en su capacidad de captura comparado con la muestra AMS-MgO.

7.2.2. Adición de Ca a los sorbentes de MgO

La capacidad de captura del material modificado con ácido oxálico e impregnado con sales de sodio presentó una mejora con respecto al material sin modificar en un ciclo de captura-desorción en un flujo de 100% de CO₂. Sin embargo, al emplearse en flujos con menores concentraciones de CO₂, el desempeño de estos materiales cae drásticamente, debido a la gran dependencia que tiene el MgO a la presión parcial de CO₂ en la formación de MgCO₃.

Para disminuir la dependencia de la presión parcial de CO₂ en la captura con MgO, se realizó la incorporación de Ca en el material, el cual puede actuar como núcleo para la formación de carbonatos mixtos de Mg-Ca, y con ello, disminuir el efecto de la concentración de CO₂ en el desempeño de los materiales. Por tal razón, se evaluó el efecto del método de incorporación de Ca en el MgO sobre las propiedades de captura.

Por una parte, el Ca se agregó durante la precipitación del MgO, donde se obtuvo un material que presenta Ca incorporado en la red del MgO (MgCa). Posteriormente, sobre este material se realizó la modificación en presencia de ácido oxálico (MgCa-AO), para evaluar el efecto combinado de la adición de Ca y la modificación con ácido oxálico. Por otra parte, el otro método estudiado fue la adición de Ca mediante impregnación a humedad incipiente sobre el MgO modificado con ácido oxálico, donde se mantuvo como CaCO₃ segregado (MAO-Ca).

La muestra MgCa obtuvo una basicidad total y morfología similar a la del MgO, pero al realizarse el tratamiento con ácido oxálico se logró una mejoría de casi el doble de la basicidad total del material, y un cambio en la morfología, obteniéndose estructuras similares a las de las muestras MxC y MAx. Por su parte, al impregnarse el Ca sobre la muestra MAO, se perdió gran parte de la basicidad que poseía inicialmente el sólido.

Para las pruebas de captura de CO₂, los materiales MgCa, MgCa-AO y MAO-Ca se impregnaron con las sales de sodio, y se evaluó el efecto de la concentración de CO₂ sobre la capacidad de captura de los sorbentes.

De esta manera, se encontró que la muestra AMS-MAO-Ca no presenta un buen desempeño en captura en concentraciones de 25% de CO₂, comparado con las muestras AMS-MgCa y AMS-MgCa-AO. No obstante, la muestra AMS-MAO-Ca fue la que presentó la mejor estabilidad en las pruebas realizadas en 100% y 50% de CO₂.

El efecto combinado de la adición de Ca y la modificación con ácido oxálico en la muestra AMS-MgCa-AO, llevó a obtener el mejor rendimiento en las pruebas realizadas, puesto que no se evidenció una caída significativa en su capacidad de captura al variar la concentración de CO₂ empleada. Esto sugiere que la modificación con ácido oxálico, si bien no tiene el mismo impacto sobre las propiedades fisicoquímicas del material comparado con la muestra MAO, su desempeño es superior al de la muestra sin modificar.

7.2.3. Efecto de la presencia de otros gases (H₂, CO, H₂O) presentes en la reacción del gas de agua sobre las propiedades de captura

La muestra AMS-MgCa-AO se evaluó en la captura de CO₂ en presencia de 25% de H₂, 5% de CO, y vapor de agua al 10 y 30% de concentración, la composición de CO₂ se mantuvo en 25% en volumen. Las pruebas con H₂ y CO mostraron una disminución de la capacidad inicial del material, pero no afectaron a la estabilidad del material. El H₂ es soluble en las sales fundidas de sodio, lo que genera una menor interacción del CO₂ con el MgO en ese medio, por su parte, el CO compite por la adsorción en los sitios básicos del MgO con el CO₂, razones por las cuales, en estas condiciones el material presentó una menor capacidad de captura.

Por su parte, al emplearse vapor de agua al 10% el material alcanzó la mayor capacidad de captura inicial comparado con la captura sin agua, mientras que con 30% de vapor de agua, el material pierde significativamente su capacidad de captura. Con bajas concentraciones de vapor de agua, se forman hidróxidos de magnesio que son más reactivos en la captura de CO₂, pero al aumentar la concentración hasta el 30%, el agua podría formar una única fase líquida con las sales fundidas de sodio, lo que ocasiona no solo la caída de la capacidad de captura, sino también una desactivación más acelerada del material en múltiples ciclos de captura.

La pérdida de capacidad de captura está ligada, por una parte, a la mayor segregación del MgO con el paso de los ciclos, lo que hace que las partículas de sales de sodio estén menos expuestas y con ello, se disminuya el contacto entre el MgO y CO₂, y por otra parte, el vapor de agua acelera la segregación del Ca de la red del MgO. ´

Finalmente, se probó aumentar la carga de las sales de sodio en el material, buscando mantener la cantidad de partículas de sal expuestas en la superficie del sólido. Sin embargo, la capacidad de captura fue menor a la del material con la carga del 18% en peso, debido a que, pese a tener mayor cantidad de la sal, esta se encuentra en forma de agregados de gran tamaño, lo que implicaría una menor dispersión en el sólido, y con ello, mayores porcentajes de MgO sin cubrir por las sales.

Mediante las pruebas realizadas se pudo demostrar que la coprecipitación de Mg-Ca, y la subsecuente modificación en presencia de ácido oxálico logra disminuir el efecto de la concentración del CO₂ en la capacidad de captura del sólido. Al exponerse a diferentes condiciones de operación, como la presencia de hidrógeno, vapor de agua y monóxido de carbono, se observó que pierde levemente su capacidad de captura, pero no se vio afectada su estabilidad entre ciclos. Por lo que, se sugiere que, la optimización del tipo y concentración de las sales fundidas podría convertirlo en un sorbente adecuado para la captura de CO₂ en las diferentes condiciones de operación de la reacción del gas de agua.

7.3. Trabajo futuro

- Proponer un mecanismo de reacción en la RDGA empleando el catalizador 15Co/CeSn(5%), y convalidarlo mediante caracterización *in situ*.
- Evaluar el efecto de diferentes cargas y mezclas de sales de metales alcalinos sobre el material MgCa-AO, en busca de una mayor estabilidad tanto en múltiples ciclos de captura y desorción, así como en presencia de vapor de agua.
- Realizar pruebas de captura de CO₂ en presencia de CO y H₂ mediante DRIFT *in situ*, con el fin de determinar las posibles especies que se forman en la superficie del material, que compiten con la adsorción inicial del CO₂.
- Realizar pruebas de acoplado usando el mejor catalizador de la RDGA, y el mejor sorbente de CO₂.

Anexos

Anexo A1 –

DRX y SEM de la muestra MgO y MgCa hidratadas con el mismo volumen de agua usado durante la impregnación de las sales de sodio.

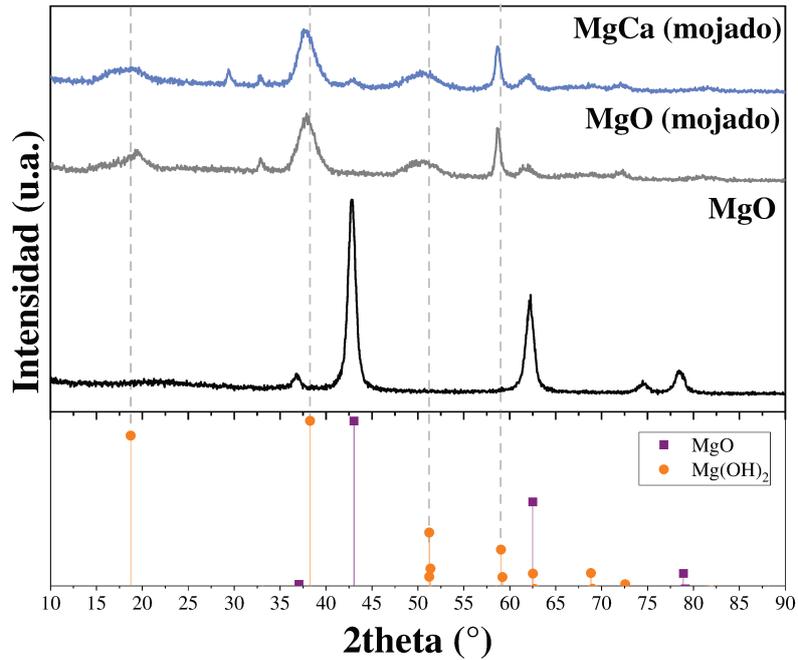


Figura A1. DRX de las muestras MgO y MgCa mojadas.

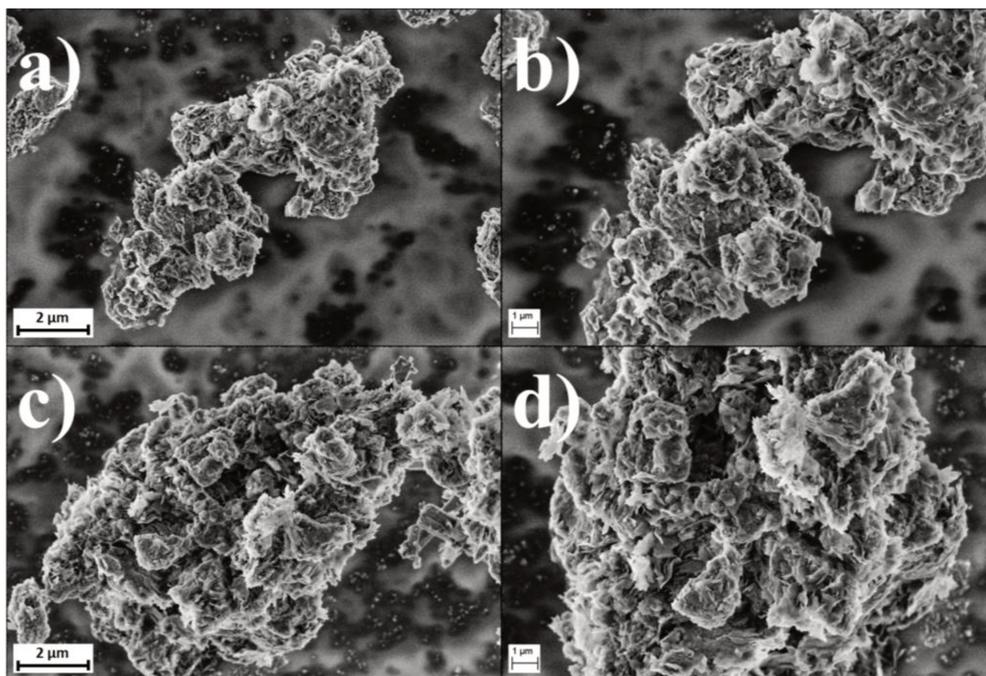
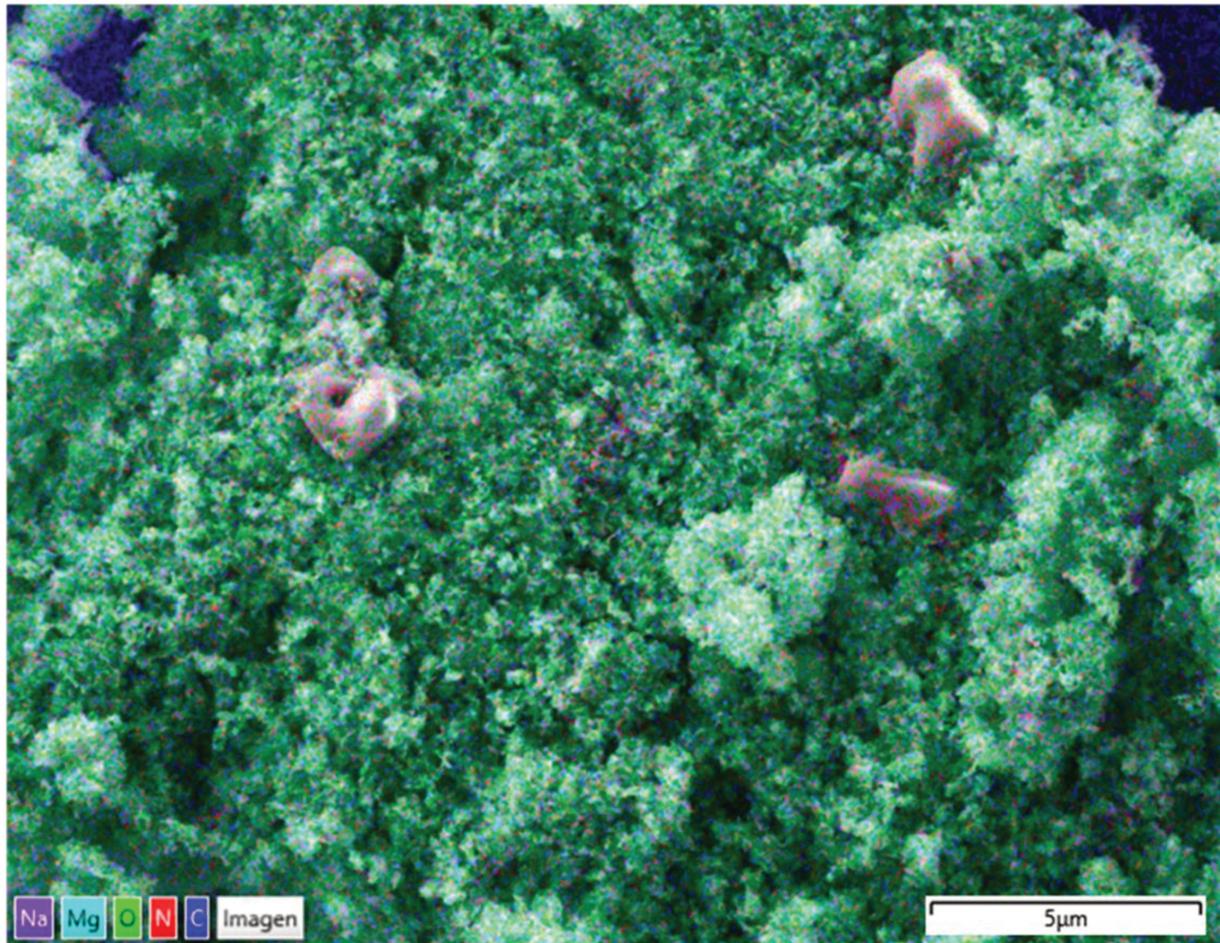


Figura A2. SEM de las muestras MgO (a y b) y MgCa (c y d) mojadas.

Anexo A2 –

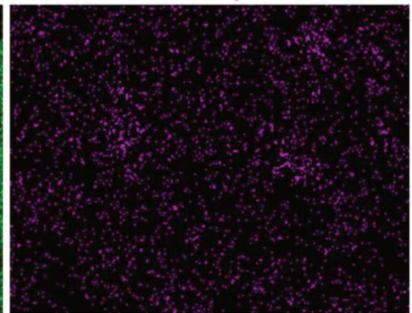
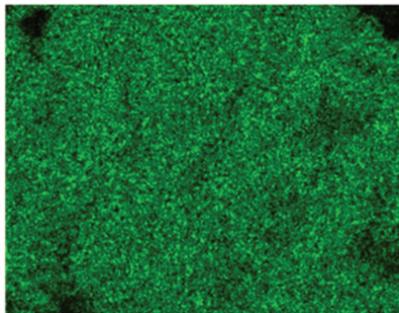
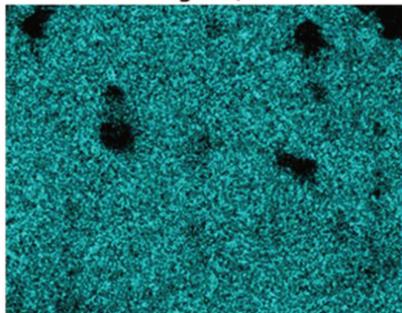
Mapeo elemental de la muestra AMS-MgCa.



Mg K α 1,2

O K α 1

Ca L α 1,2



C K α 1,2

Na K α 1,2

N K α 1,2

