

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: Catálisis heterogénea

Título: “Desarrollo de nanomateriales basados en sílice, obtenida a partir de cáscaras de arroz, para la captura y utilización de dióxido de carbono”

Lugar de trabajo: Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – Facultad de Ingeniería Química (UNL – CONICET)

Autor: Ing. Luis A. Salazar Hoyos

Directora: Ing. Laura M. Cornaglia

Co-directora: Dra. Betina M. C. Faroldi

Miembros del Jurado de Tesis:

- Dra. Marisa Falco**
- Dra. Fabiana Gennari**
- Dr. Francisco Pompeo**

Año de presentación: 2020

Tabla de contenido

Agradecimientos	5
Resumen	7
CAPÍTULO I. <i>Introducción</i>	
I.1. El CO ₂ como contaminante ambiental	9
I.1.1. Políticas de control de emisiones	12
I.1.2. Estrategias para el control de emisiones	13
I.2. Captura de CO ₂ empleando materiales basados en Li ₄ SiO ₄	15
I.2.1. Métodos de síntesis	17
I.2.2. Precursores de silicio	20
I.2.3. Modelos cinéticos para el proceso de captura de CO ₂	22
I.2.4. Modificaciones micro-estructurales y adición de dopantes	25
I.3. Reformado de metano con CO ₂	28
I.3.1. Características de la reacción	29
I.3.2. Catalizadores y soportes	31
I.3.3. Producción de hidrógeno en reactores de membrana	33
I.4. Cáscara de arroz	35
I.5. Objetivos generales y específicos	38
I.6. Referencias.	39
CAPÍTULO II. <i>Materiales y métodos</i>	
II.1. Preparación de los sólidos	53
II.1.1. Óxido de silicio derivado de las cáscaras de arroz	53
II.1.2. Preparación de materiales para la captura de CO ₂	54
II.1.3. Síntesis de soportes mesoporosos	56
II.1.4. Síntesis de catalizadores de Ni	57
II.2. Técnicas de caracterización.	57
II.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	57
II.2.2. Análisis térmicos (TA)	60
II.2.3. Fluorescencia de rayos X (FRX).	62

II.2.4. Microscopio de configuración estereoscópica (Estereoscopio)	63
II.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	63
II.2.6. Espectroscopía Raman	65
II.2.7. Espectroscopía infrarroja (IR)	66
II.2.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	67
II.2.9. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	68
II.2.10. Análisis textural por fisiorción de N ₂	69
II.2.11. Reducción a temperatura programada (TPR)	70
II.3. Medidas de captura de CO ₂	72
II.3.1. TPD-CO ₂ .	73
II.3.2. Análisis Termo-gravimétrico (TGA)	75
II.4. Evaluación Catalítica	75
II.4.1. Sistema de lecho fijo	75
II.4.2. Reactor de membrana	76
II.5. Referencias	81

CAPÍTULO III. *Aprovechamiento de la cáscara de arroz para la obtención de sílice*

III.1. Introducción	85
III.2. Obtención de sílice a partir de la cáscara de arroz	87
III.2.1. Propiedades de la cáscara de arroz	87
III.2.2. Tratamientos de lavado y quemado controlado	89
III.3. Obtención de sílice a partir de las cenizas de la cáscara de arroz	100
III.3.1. Propiedades de las cenizas de la cáscara de arroz	100
III.3.2. Tratamientos de lavado y quemado controlado	102
III.3.3. Extracción básica con NaOH 1,5 M	105
III.3.4. Soportes de elevada superficie específica	110
III.4. Conclusiones parciales	117
III.5. Referencias	119

CAPÍTULO IV. *Materiales basados en silicatos de litio para la captura de CO₂ a alta temperatura*

IV.1. Introducción	123
IV.2. Silicatos sintetizados a partir de la sílice obtenida de la cáscara de arroz	125
IV.2.1. Estudio de las fases cristalinas presentes en los materiales calcinados	127
IV.2.2. Composición atómica superficial para los materiales calcinados	129

IV.2.3. Análisis de los materiales mediante espectroscopia FTIR y Raman	134
IV.2.4. Morfología de los silicatos de litio sintetizados	141
IV.3. Evaluación de los materiales en la captura de CO ₂	144
IV.3.1. Efecto del tamaño de partícula y el tiempo en la etapa de captura	144
IV.3.2. Estudio de la transformación de las especies durante la captura de CO ₂	149
IV.3.3. Estabilidad de los materiales	151
IV.3.4. Estructura cristalina y morfología de los materiales usados	152
IV.4. Silicatos a partir de precursores de sílice comercial	154
IV.5. Conclusiones parciales	158
IV.6. Referencias	159

CAPÍTULO V. *Análisis cinético: Efecto de la temperatura y la concentración de CO₂*

V.1. Introducción	164
V.2. Efecto de la temperatura	166
V.3. Análisis de la velocidad inicial en las isotermas de captura	174
V.4. Efecto de la presión parcial de CO ₂	179
V.5. Análisis cinético mediante el modelo doble exponencial	182
V.6. Medidas de espectroscopía Raman operando	189
V.7. Conclusiones parciales	197
V.8. Referencias	199

CAPÍTULO VI. Silicatos de litio dopados con potasio

VI.1. Introducción	205
VI.2. Estudio de las fases cristalinas presentes en los silicatos dopados	207
VI.3. Análisis morfológico de los silicatos	210
VI.4. Evaluación de los materiales en la captura de CO ₂	213
VI.4.1. Estudio de la transformación de la fase KLi ₃ SiO ₄ mediante DRX in situ	215
VI.4.2. Efecto de la temperatura	220
VI.4.3. Análisis cinético	223
VI.4.4. Efecto de la presión parcial de CO ₂	227
VI.4.5. Estabilidad de los materiales	230
VI.5. Medidas de espectroscopía Raman y DRIFT in situ	233
VI.6. Conclusiones parciales	241
VI.7. Referencias	243

CAPÍTULO VII. *Catalizadores de Ni para la reacción de reformado seco de metano*

VII.1. Introducción	247
VII.2. Catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente	249
VII.2.1. Análisis de las especies químicas presentes en los catalizadores	251
VII.2.2. Evaluación de la actividad catalítica	254
VII.2.3. Estudio de las especies químicas presentes en los catalizadores usados	257
VII.3. Catalizadores mesoporosos preparados por el método One-Pot	259
VII.3.1. Caracterización de los materiales calcinados	261
VII.3.2. Evaluación de la actividad catalítica	267
VII.3.3. Análisis de los catalizadores usados	269
VII.4. Análisis de las especies de Ni mediante XPS	272
VII.5. Efecto de la temperatura y estabilidad para el material Ni-MCM	274
VII.6. Conclusiones	283
VII.7. Referencias	284

CAPÍTULO VIII. *Catalizadores de Ni para la producción de H₂ en reactor de membrana*

VIII.1. Introducción	291
VIII.2. Propiedades de los materiales Ni-MCM y Ni-CaO-MCM	293
VIII.3. Evaluación de los materiales en el reformado de metano	294
VIII.4. Caracterización del reactor de membrana	297
VIII.5. Comportamiento catalítico de los materiales en el reactor de membrana	300
VIII.6. Análisis de la presión parcial de los gases a ambos lados de la membrana	311
VIII.7. Comparación de catalizadores en reactores de membrana	313
VIII.8. Conclusiones	315
VIII.9. Referencias	316

CAPÍTULO IX. *Conclusiones*

IX.1. Sílice a partir de cáscara de arroz	319
IX.2. Silicatos de litio	320
IX.3. Análisis cinético del proceso de captura de CO ₂ en los silicatos de litio	321
IX.4. Silicatos de litio dopados con potasio	323
IX.5. Catalizadores de Ni para la reacción de reformado seco de metano	324
IX.6. Reactor de membrana	325
IX.7. Conclusiones finales y perspectivas futuras	326

Agradecimientos

Por medio de estas palabras quiero expresar mis agradecimientos a las entidades y a todas aquellas personas que colaboraron directa o indirectamente en la realización de esta Tesis.

Agradezco formalmente a la Facultad de Ingeniería Química (FIQ) y a la Universidad Nacional del Litoral (UNL) por brindar todos los espacios y permitir mi formación doctoral de manera gratuita. Además, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANCyT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por financiar mi beca y todos los proyectos de investigación.

Quiero agradecer a mis directoras por la labor que desempeñaron durante estos 5 años, aportando gran conocimiento y participando activamente de mi formación doctoral. Adicionalmente, resalto el acompañamiento brindado a nivel personal, la infinidad de atenciones y los consejos que recibí desde que llegué a Argentina. En todo momento me hicieron sentir como un miembro más de sus familias.

A todas las personas que hacen parte del grupo de fisicoquímica, por todas las charlas y momentos compartidos en estos años. Fue un gusto poder conocerlos y convivir con todos ustedes. Destaco a John Múnera, por haber sido el facilitador y contacto inicial para venir a este país a desarrollar mis estudios.

Particularmente quiero agradecer a todos los integrantes de mi oficina “*el aulita*”, los cuales compartieron conmigo en todo momento, me soportaron y de quienes aprendí no sólo conceptos sino toda una nueva cultura. Especialmente agradezco a mi amiga y hermanita científica *Aneley Paviotti* por todas las risas, enojos, experiencias y colaboración en la realización de los experimentos.

A todos los colombianos que me crucé en Santa Fe, muchos de ellos fueron parte de mi cotidianidad y entablé una gran amistad. Fue inmensamente gratificante contar con un

pedacito de mi país en todo momento, a todos les deseo lo mejor en su futuro profesional y personal.

Por último, pero no menos importante, agradezco a todas las personas que desde Colombia estuvieron siempre presentes, la comunicación constante me hizo sentir parte de sus vidas en todo momento. En especial quiero dedicar este logro a mi familia, siempre he recibido un apoyo enorme de todos y gran parte de lo que soy es gracias a ellos.

Resumen

Los objetivos de esta Tesis están direccionados al desarrollo de tres temas principales interrelacionados: la valorización de la cáscara de arroz y de las cenizas resultantes de su aprovechamiento energético, la preparación de silicatos de litio potencialmente aplicables a la captura de CO₂ a alta temperatura y la síntesis de catalizadores de níquel activos y estables en la reacción de reformado de metano.

Se evaluaron dos protocolos simples de obtención de sílice a partir de los residuos de la industria arrocera. El primero emplea tratamientos de lavado con H₂O y HCl, previos a una etapa de quemado controlado para obtener el SiO₂; mientras que el segundo, se basa en la extracción con soluciones de NaOH para formar una solución de silicato de sodio. Con ambos protocolos se obtuvieron materiales de alta pureza y con una amplia gama de propiedades texturales que permiten su aplicación en diferentes procesos.

Se sintetizaron silicatos de litio empleando la sílice generada de la cáscara de arroz, estudiando la influencia de la relación molar Li/Si y del método preparación. El uso combinado de las técnicas de DRX, Raman y FTIR permitió identificar y diferenciar las señales de tres fases de silicato presentes en los materiales. Los sólidos fueron probados en la captura de CO₂ a alta temperatura encontrando una influencia entre la proporción de fases obtenida y el desempeño del material. Los sorbentes con mejor comportamiento se evaluaron ante varios ciclos de captura/desorción, encontrando que presentan una excelente estabilidad cíclica.

Se optimizaron las condiciones de evaluación de los silicatos de litio, variando parámetros como granulometría, concentración de CO₂, tiempo y temperatura de captura. Los resultados mostraron que los materiales desarrollados pueden alcanzar su capacidad

máxima de captura a menores temperaturas que las reportadas en literatura. Además, se estudió la influencia de la adición de potasio como dopante, obteniendo que éste mejora el desempeño de los materiales a bajas temperaturas y presiones parciales de CO₂. Al realizar el análisis cinético de los sólidos, se encontró que el comportamiento de los materiales es destacable debido a la disminución de las limitaciones difusivas dentro de las partículas del sólido. Mediante DRX in situ y espectroscopía Raman operando se estudió la transformación de fases y la reversibilidad de los procesos de captura/desorción, permitiendo correlacionar la cinética de los materiales con los mecanismos que ocurren durante la etapa de captura de CO₂.

Se prepararon catalizadores de Ni mesoporosos empleando un horno de microondas como fuente de calentamiento durante la síntesis. Los materiales obtenidos presentaron una buena actividad catalítica en la reacción de reformado seco de metano, con una excelente estabilidad estructural y elevada resistencia a la formación de carbón. El catalizador que presentó el mejor desempeño fue evaluado en un test de larga duración a 700 °C, obteniendo una elevada actividad y estabilidad durante 96 h. Este material también fue empleado en un reactor de membrana, para la producción de hidrógeno de alta pureza a partir de las reacciones de reformado seco y combinado de metano. El rendimiento del material fue comparable al obtenido en la literatura con catalizadores basados en metales nobles, resaltando su potencialidad para esta aplicación.

Capítulo I

Introducción

Este capítulo presenta el estado del arte de los temas a abordar durante la Tesis. Se muestran las implicaciones que tiene el exceso de dióxido de carbono en la atmósfera, sus principales fuentes de emisión, las reglamentaciones actuales de control y las tecnologías usadas para regular las emisiones; describiendo particularmente lo que concierne a la captura de CO₂ a alta temperatura con silicatos de litio. Adicionalmente, se expone la reacción de reformado seco de metano como una alternativa para el aprovechamiento del CO₂ en la obtención de H₂ y los principales desafíos encontrados para su potencial aplicabilidad.

Por otro lado, se desarrollan los aspectos principales de la cáscara de arroz como un residuo agroindustrial con alto contenido de SiO₂, los problemas de disposición final que presenta, sus actuales usos y su potencialidad como precursor de sílice.

I.1. El CO₂ como contaminante ambiental

El dióxido de carbono (CO₂) es el principal gas de efecto invernadero emitido por actividades antropogénicas. Este gas está naturalmente presente en la atmósfera ya que hace parte del ciclo de carbón, por ende circula en la atmósfera, océanos, suelo, plantas y animales. Sin embargo, las actividades humanas están alterando este ciclo aumentando los niveles de concentración en la atmósfera y disminuyendo las principales fuentes de control natural [1].

En la Figura I.1 se observa como el CO₂ representa el 76% de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEIs), este porcentaje está dividido en un 65% por el uso de

combustibles fósiles y procesos industriales y un 11% por impactos humanos principalmente relacionados con la silvicultura. El metano representa un 16% de las emisiones de los GEIs y el 8% restante lo ocupan los compuestos nitrogenados y fluorados, derivados principalmente de fertilizantes agrícolas y procesos industriales de refrigeración [1].

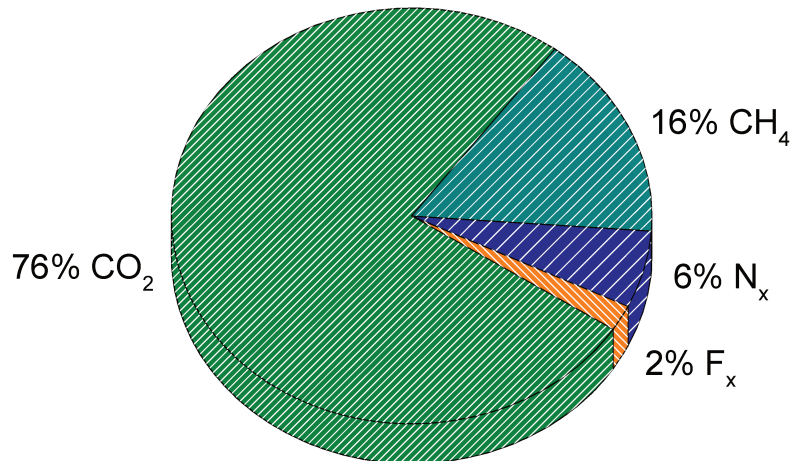


Figura I.1. Emisiones porcentuales de los gases de efecto invernadero [1].

Las emisiones de los GEIs han aumentado considerablemente a través de los años, específicamente en el caso del dióxido de carbono el aumento ha sido drástico. La Figura I.2 muestra las emisiones de este gas desde el año 1850 hasta el 2017, en ésta se observa un crecimiento acelerado especialmente desde el año 1950 [1]. En el año 2011 las emisiones ascendían a 32 Gigatoneladas de CO₂ y se proyectaba que para el año 2020 aumentaría a 36 Gigatoneladas, cifra que fue alcanzada mucho antes de lo esperado en el año 2013. El aumento desmedido en las emisiones de este gas trae consigo dos efectos principales: la acidificación del agua marina y el aumento en la concentración atmosférica (415 ppm actualmente), lo cual deriva en un mayor efecto invernadero y variaciones en los regímenes climatológicos.

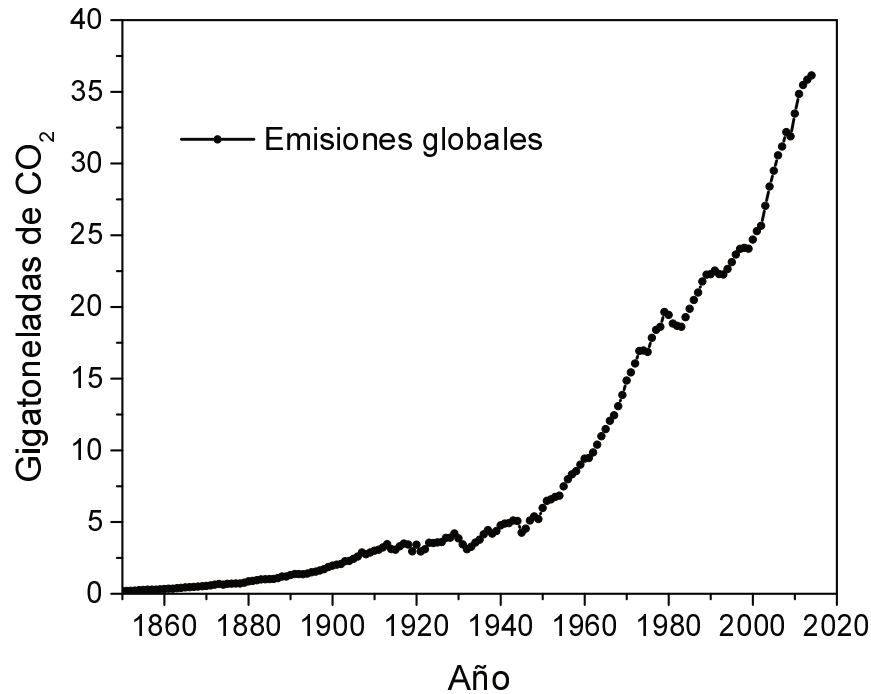


Figura I.2. Emisiones globales de CO₂ por año [1].

El desarrollo de las comunidades está directamente relacionado con el aumento de la disponibilidad energética y la economía de los países está principalmente basada en la producción, explotación y consumo de los recursos naturales [2]. Este aumento de los requerimientos energéticos trae como consecuencia el incremento de las emisiones de CO₂, debido a que en la mayoría de los casos, la energía proviene del consumo de combustibles fósiles [3, 4].

La Figura I.3 muestra una discriminación porcentual de las emisiones de CO₂ por sector, donde se observa que entre los sectores de transporte, energía (plantas de potencia) e industria se produce el 82% de las emisiones totales de este gas. Este porcentaje es elevado debido a que la mayoría de estos sectores están fuertemente vinculados con el uso de combustibles fósiles como principal recurso energético.

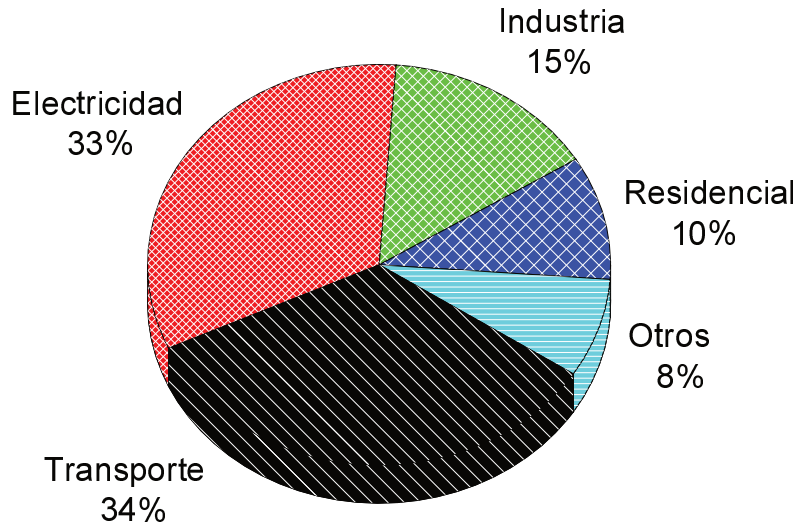


Figura I.3. Emisiones globales de CO₂ discriminadas por sector [1].

I.1.1. Políticas de control de emisiones

A pesar de la incesable búsqueda de energías amigables con el medio ambiente y el desarrollo de tecnologías que permitan aumentar la generación energética, la viabilidad económica de utilizar estas fuentes aún no es competitiva con el uso de combustibles fósiles. Haciendo que los combustibles fósiles sigan siendo la principal fuente de energía utilizada en el planeta, sin embargo, la gran problemática ambiental motiva a emplear mecanismos que limiten las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

En el año 1997, se estableció la reducción de las emisiones de CO₂ como una de las principales metas de la conferencia llevada a cabo en Kyoto, Japón. El protocolo de Kyoto entró en vigencia desde el 2005 y planteó como objetivo la reducción de las emisiones mundiales del CO₂ y otros 5 gases de efecto invernadero, en al menos un 5,2% con respecto a las emisiones de 1990 [5]. De manera similar, el acuerdo de París (Francia) que comenzó a regir en el año 2016 planteó como objetivo principal la reducción de emisiones de estos gases con el fin de combatir y limitar el calentamiento global [6].

I.1.2. Estrategias para el control de emisiones

Debido al panorama ambiental presentado, se han incrementado las actividades de investigación focalizadas en el desarrollo de nuevas tecnologías que reduzcan el consumo de combustibles fósiles, que generen procesos de producción más eficientes y que permitan reducir las emisiones de CO₂ [7].

Una de las tecnologías estudiadas para reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera es el proceso de captura y almacenamiento de carbón (CCS, por sus siglas en inglés). Éste comprende principalmente un proceso de separación del CO₂ de la corriente que lo contenga, seguido por procesos de compresión, transporte y almacenaje. La etapa que implica un mayor desarrollo para poder aplicar este proceso es la de separación del CO₂, la cual puede dividirse en procesos de temperatura baja, media y alta. Dentro de las tecnologías de separación, se plantea la captura de CO₂, mediante los procesos de absorción, adsorción, separación por membranas, criogénica, enzimática e híbridas (combinación de una o más tecnologías). Sin embargo, la aplicación acertada de cualquiera de ellas, depende de los procesos donde se captura el CO₂, post-combustión, pre-combustión, oxicombustión o la separación en una corriente de gas natural [8].

Actualmente, la tecnología más utilizada para separar el CO₂ de manera industrial es el proceso de absorción con soluciones de aminas. Este proceso alcanza altos rendimientos de extracción (>98%), sin embargo, genera un alto consumo energético, impacto ambiental negativo y dificultades técnicas en su operación debido al gran volumen que maneja. Por tal motivo, las investigaciones relacionadas con procesos de membranas y de sorción con materiales sólidos han aumentado notoriamente en los últimos años. Estas tecnologías plantean procesos más eficientes y condiciones de operación más amplias [3, 9, 10].

I.1.3. Captura de CO₂ con materiales sólidos

La captura de CO₂ a alta temperatura con materiales sólidos se plantea tanto para procesos de pre-combustión como post-combustión [11, 12]. En los procesos de post-combustión se proyecta como una alternativa para los sistemas convencionales de adsorción química con solventes, especialmente en las plantas de potencia alimentadas con combustibles fósiles [13]. En los procesos de pre-combustión se plantea el uso combinado con reacciones químicas como el reformado con vapor de combustibles (metano y etanol) para la producción de H₂. El uso de sorbentes en los procesos de reformado incrementa la conversión de los hidrocarburos, obteniendo hidrógeno de alta pureza y al mismo tiempo una corriente de CO₂ altamente concentrado [12, 14-16].

En la última década, se ha planteado el uso de óxidos de metales alcalinotérreos como CaO, MgO y los cerámicos alcalinos como silicatos, circonatos, y aluminatos de Li, Na y Fe como materiales para la captura de CO₂ a alta temperatura (450 - 800 °C) [17-20]. Los primeros estudios se enfocaron principalmente en el CaO debido a su alta capacidad de captura, este sorbente tiene un valor teórico 0,78 gramos de CO₂ por cada gramo de material (0,78 gCO₂/gMat) y rápida velocidad de sorción [21, 22]. Sin embargo, este material requiere altas temperaturas de regeneración y presenta desactivación en su desempeño como sorbente cuando es empleado en varios ciclos de captura/desorción, principalmente debido a la sinterización de las partículas [21, 23]. Algunas investigaciones se direccionaron a reformar la cinética de desorción de estos materiales con la adición de dopantes y mejorar su estabilidad empleando soportes de óxidos como Al₂O₃ y ZrO₂. Sin embargo, si bien se logró mejorar sus propiedades con respecto al material de partida, la capacidad de captura siempre disminuye notoriamente cuando se evalúa la estabilidad de los materiales luego de varios ciclos [22, 24, 25].

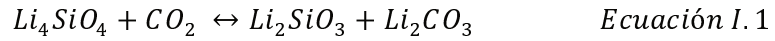
Por otro lado, se destaca el estudio de compuestos alcalinos como circonatos de litio (Li_2ZrO_3) y ortosilicato de litio (Li_4SiO_4), los cuales presentan una capacidad de captura aceptable y una mejor estabilidad cíclica que el CaO [12, 21, 26, 27]. El material Li_2ZrO_3 fue reportado por primera vez por Nakagawa et al. en 1998, este sorbente posee una buena capacidad de captura (valor teórico $0,28 \text{ mgCO}_2/\text{mgMat}$) y pequeños cambios de volumen durante los procesos de captura y desorción [26]. Sin embargo, dentro de las principales desventajas que presenta es que no posee un buen desempeño como sorbente a bajas pCO_2 y las partículas presentan sinterización cuando es empleado de manera cíclica, lo cual favorece su desactivación [12].

El material Li_4SiO_4 fue propuesto por primera vez como sorbente en el año 2002 por Kato et al. [19]. Este sorbente posee una alta capacidad de captura (valor teórico $0,367 \text{ mgCO}_2/\text{mgMat}$) en un amplio rango de temperatura ($450\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$) y posee una excelente estabilidad. Sin embargo, al igual que el material Li_2ZrO_3 el desempeño del material se ve fuertemente afectado a bajas concentraciones de CO_2 ($<30\%$) [4, 10].

Desde que se propusieron estos materiales como sorbentes, ambos han sido continuamente estudiados con el fin de fortalecer sus propiedades para que éstos puedan ser aplicados a nivel industrial [13, 28, 29].

I.2. Captura de CO_2 empleando materiales basados en Li_4SiO_4

Como se expuso anteriormente el ortosilicato de litio se ha destacado como sorbente de CO_2 a alta temperatura, especialmente porque posee una alta capacidad de sorción (valor teórico de $0,36 \text{ gCO}_2/\text{gMat}$), temperaturas bajas de regeneración, buenas propiedades mecánicas y de regenerabilidad. Varios científicos estudiaron las etapas de sorción y desorción en este material, obteniendo que estos procesos pueden representarse mediante la siguiente reacción reversible [30, 31]:



El concepto básico de aplicación para este material es un sistema cíclico, el cual está compuesto principalmente por dos reactores interconectados, uno donde se da la captura y en el otro la regeneración (Figura I.4). Cuando la corriente gaseosa que contiene el CO₂ fluye a través del reactor de captura, el CO₂ es atrapado por el material mediante la reacción de carbonatación, dando como resultado gases libres de CO₂. Luego, el material carbonatado pasa al reactor de regeneración para que ocurra el proceso de desorción, el CO₂ concentrado obtenido a la salida de este reactor es comprimido transportado y almacenado para su posterior reutilización. Por último, el material regenerado es nuevamente utilizado en el reactor de captura [14].

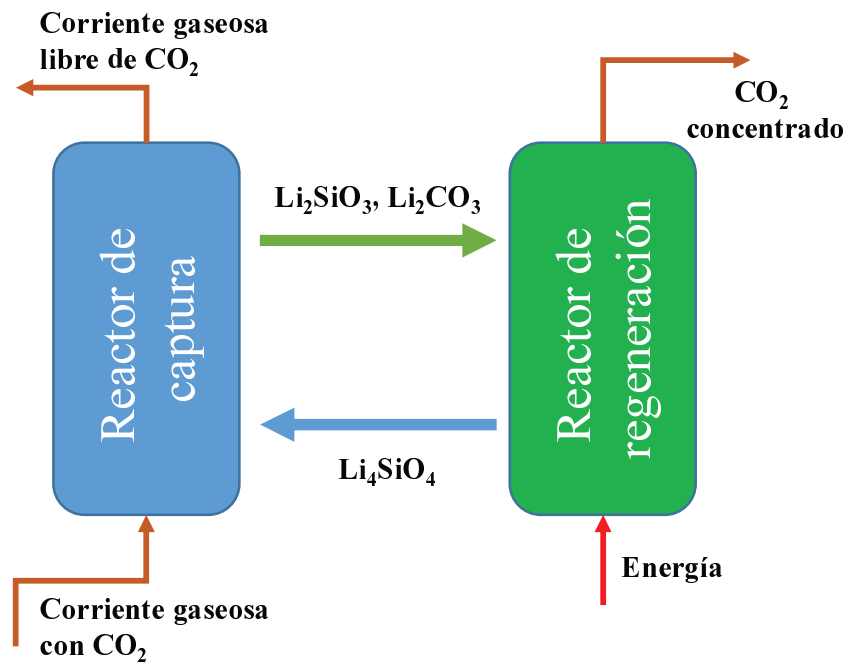


Figura I.4. Ilustración del sistema cíclico planteado para la captura de CO₂ con Li₄SiO₄ [14].

Teniendo en cuenta este sistema, la potencial aplicabilidad de estos sorbentes depende fuertemente de la estabilidad que tengan ante varios ciclos de captura/desorción y de la cinética que presenten durante ambas etapas. Además de las condiciones de operación de ambos procesos, estas propiedades de sorción se ven afectadas por factores como: método de síntesis, precursores de Li y Si, modificaciones estructurales post-síntesis y la adición de un segundo metal (dopaje) [4, 10, 32, 33]. Por ende, es necesario explorar y estudiar todas estas variables con el fin de mejorar el desempeño de los materiales y viabilizar así su aplicación.

I.2.1. Métodos de síntesis

El método de síntesis afecta las propiedades de los sorbentes. En la literatura se encuentra que la mayoría de los materiales empleados en procesos de captura a alta temperatura son sintetizados mediante el método de reacción de estado sólido, en el cual la pureza de la fase Li_4SiO_4 obtenida esta principalmente determinada por la relación molar Li/Si, la temperatura de la reacción y el tiempo empleado [4, 19, 34, 35]. Las condiciones de síntesis reportadas por este método son diferentes para cada autor pero en general se emplean temperaturas superiores a los 800 °C para poder obtener materiales compuestos principalmente por la fase ortosilicato [36, 37]. Las condiciones tan severas a las que se exponen los precursores favorecen los procesos de aglomeración y sinterización, dando como resultado materiales densos con gran tamaño de partícula (40-100 micrones) y desfavoreciendo el proceso de sorción del material [14, 38-40].

A pesar de estas desventajas del método de reacción de estado sólido, éste sigue siendo ampliamente utilizado para la síntesis de estos materiales y son pocas las investigaciones que han estudiado otros métodos de síntesis que permitan obtener silicatos de litio a menores temperaturas y con mejores características. Dentro de las rutas alternativas de

síntesis, se destacan los métodos sol-gel, solución combustión e impregnación [34, 37, 41].

Método sol-gel: el método de síntesis sol-gel presenta grandes ventajas con respecto a los demás métodos, la más distintiva es la posibilidad de controlar la morfología y la microestructura del material. La síntesis de sorbentes por este método se realiza en 3 etapas: la formación de una solución estable donde se encuentran los precursores y agentes quelantes, la generación del gel por reacciones de condensación y por último un tratamiento térmico para obtener el material final [42-44]. La principal desventaja que presenta este método es que requiere de agentes promotores (como 1,2-tetradecanodiol, bencil éter, etc), solventes y comúnmente precursores de Li y Si poco convencionales, aumentando el costo de síntesis del material.

Puccini et al. sintetizaron nanopartículas de Li_4SiO_4 para la captura de CO_2 mediante el método sol-gel, empleando tetraacetato de silicio e hidróxido de litio como precursores de Si y Li, respectivamente [43]. El silicato de litio obtenido presentó morfología de tamaño uniforme en agregados <500 nm conformados por partículas de tamaño uniforme <100 nm. Cuando el material se evaluó en la captura de CO_2 a 700 °C, la sorción obtenida fue de un 82% de la capacidad teórica [43]. Wang et al. sintetizaron silicatos de Li dopados con K, Mg, Ce y Cr mediante síntesis sol-gel empleando ácido cítrico como agente quelante [3]. Dentro de los resultados más relevantes obtuvieron silicatos de litio con una estructura porosa en forma de espuma que favoreció la captura de CO_2 , obteniendo un 87% de la capacidad teórica a 690 °C [3].

Método solución-combustión: la síntesis de sólidos por solución combustión emplea normalmente como precursor un nitrato del metal (en este caso de Li), este método se basa en usar una solución saturada de este precursor en combinación con un combustible

orgánico que se emplea como agente reductor. La mezcla de estos componentes se calienta hasta una temperatura donde comienza el proceso de auto-ignición, usualmente a temperaturas $<500^{\circ}\text{C}$. La reacción exotérmica que se genera incrementa la temperatura del sólido hasta descomponer toda la sal precursora, produciendo generalmente un material cristalino con tamaño nanométrico como consecuencia de la gran cantidad de gases producida durante la síntesis. En algunos casos es necesario un proceso de calcinación posterior dependiendo de la relación combustible/nitrato empleada [45].

Choudhary et al. sintetizaron silicatos de litio empleando los métodos de solución combustión y reacción de estado sólido [37]. Los resultados mostraron que por el método de solución combustión fue posible obtener materiales compuestos por la fase Li_4SiO_4 pura a una temperatura de 650°C , mientras que por el método de reacción de estado sólido este resultado se obtuvo a 800°C . El tamaño de partícula obtenido por el método de solución-combustión fue de 120 nm , el cual fue mucho menor que el obtenido mediante reacción de estado sólido [37]. Rao et al. sintetizaron ortosilicato de litio por el método de solución-combustión, en esta investigación se obtuvo la fase Li_4SiO_4 pura a 700°C [46]. El material obtenido estaba compuesto por partículas de 72 nm y cuando se evaluó la captura de CO_2 del material, éste alcanzó un 84% de la capacidad teórica a 700°C [46].

Método de impregnación: este método consiste en suspender un precursor sólido en una solución líquida que contiene el otro precursor. Esta mezcla se mantiene a temperatura controlada bajo agitación hasta que ocurra la evaporación completa del líquido, posteriormente el material es calcinado para obtener el silicato de litio [12, 47]. Debido a que se realiza una mezcla homogénea de los dos precursores, el Li_4SiO_4 puede ser sintetizado a temperaturas más bajas que cuando se emplea la reacción de estado

sólido. Dependiendo del volumen de líquido utilizado la impregnación es húmeda o a humedad incipiente.

Shan et al. sintetizaron sorbentes basados en Li_4SiO_4 mediante el método de impregnación, empleando temperaturas de calcinación entre 600 y 700 °C. Los materiales presentaron un buen desempeño en la captura de CO_2 , durante las evaluaciones se alcanzó un 93% de la capacidad teórica de captura cuando el material se evaluó a 700 °C. Salazar et al. sintetizaron silicatos de litio empleando el método de impregnación, la calcinación de los materiales se realizó a 650 °C observando la formación de la fase Li_4SiO_4 a esta temperatura [29]. Los sorbentes fueron evaluados en la captura de CO_2 a 590 °C obteniendo el 100% de la capacidad teórica del material [29].

I.2.2. Precursores de silicio

Desde que se implementaron los materiales basados en Li_4SiO_4 para la captura de CO_2 , las investigaciones muestran cada vez más interés en buscar fuentes rentables y eficientes de silicio. Esta variable es de gran importancia porque afecta tanto el costo de desarrollo del material como el desempeño del mismo. En la síntesis de estos materiales se emplea comúnmente el SiO_2 en polvo y sus diferentes formas (sílice pirógena, sílice coloidal, gel de sílice amorfa, cuarzo etc.). Sin embargo, en el último tiempo se han estudiado otras fuentes de sílice que pueden dividirse principalmente en 3 grupos: minerales naturales con alto contenido de sílice, cenizas de biomasa y materiales basados en zeolitas.

Minerales naturales: la principal razón por la que se usan estos materiales en la síntesis de silicatos de litio es porque se encuentran abundantemente en la naturaleza, la diatomita o tierras diatomeas son unas de las más empleadas dentro de este grupo. Shan et al. sintetizaron silicatos de litio a partir de diatomita (75% SiO_2) mediante el método de impregnación [47-49]. Los materiales obtenidos presentaron una mezcla de fases

cristalinas de Li_4SiO_4 y $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (debida a la reacción entre el Al_2O_3 presente en la diatomita y el precursor de Li); cuando éstos se evaluaron en la captura de CO_2 se alcanzó un 93% de la capacidad teórica a $700\text{ }^\circ\text{C}$ [47]. Gao et al. emplearon caolinita como fuente de sílice en la síntesis de silicatos de litio, el material obtuvo un 92% de la capacidad teórica a $700\text{ }^\circ\text{C}$ [50]. Zhang et al. sintetizaron sorbentes basados en Li_4SiO_4 empleando vermiculita como fuente de silicio, éstos fueron evaluados en la captura de CO_2 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ obteniendo un 50% de la capacidad teórica de captura [39].

Cenizas de biomasa: el silicio es un elemento que se encuentra en una gran cantidad de residuos de biomasa, dentro de este grupo se destacan la cáscara de arroz (20% de SiO_2) y las cenizas provenientes del quemado de las mismas (>50% de SiO_2) [34, 51]. Wang et al. prepararon silicatos de litio a partir de diferentes fuentes de silicio (Cuarzo, sílice pirógena y cenizas de la cáscara de arroz) [34]. Los materiales obtenidos a partir de la cáscara de arroz mostraron un mejor desempeño (94% de la capacidad teórica) con respecto a los otros dos materiales (< 79%), este comportamiento fue adjudicado a la presencia de metales como K, Ca y Al en el SiO_2 obtenido a partir de la cáscara de arroz [34].

Zeolitas: El uso de zeolitas en la preparación de silicatos de litio es bastante reciente, estos materiales despiertan gran interés debido a la alta superficie específica y el ordenamiento poroso que poseen. Estas características tienen un papel fundamental en el proceso de síntesis de los materiales, mejorando el contacto con el Li y confiriendo buenas propiedades texturales al silicato preparado [38, 39, 52]. Zhang et al. emplearon el método de reacción de estado sólido para sintetizar silicatos de litio a partir de zeolitas microporosas (ZSM-5 y TS-1) y mesoporosas (MCM-41 y MCM-48) [38]. En todos los casos, la estructura ordenada de los precursores de silicio se destruyó cuando se generaron los silicatos de litio, obteniendo materiales de baja superficie. Sin embargo, todos los

materiales presentaron un 95% de la capacidad teórica de captura cuando fueron evaluados a 650 °C [38].

I.2.3. Modelos cinéticos para el proceso de captura de CO₂

El análisis cinético del proceso de captura mediante modelos matemáticos es importante para entender el mecanismo de reacción entre el CO₂ y el sorbente (Ecuación I.1). Además, los resultados de este análisis permiten obtener información valiosa para mejorar las propiedades de los materiales y su desempeño en la captura de CO₂ [14].

Los principales mecanismos para la captura de CO₂ se ilustran en la Figura I.5, en general se acepta que la captura de CO₂ ocurre en dos etapas. Primero el CO₂ reacciona con la superficie del material, generando un cubrimiento de la partícula por los productos de reacción (Li₂SiO₃ y Li₂CO₃), este cubrimiento puede estar formado por 1 capa (ambos productos mezclados Figura I.5c y d) o dos capas (una capa externa de Li₂CO₃ y una capa interna de Li₂SiO₃ Figura I.5a y b) [14]. Cuando finaliza la etapa de reacción superficial comienza el proceso de difusión dentro del material para que el Li₄SiO₄ que se encuentra cubierto siga reaccionando, en este proceso la captura se encuentra limitada por la difusión tanto del CO₂ como de los iones Li⁺ y O²⁻ [14]. Cuando se habla de los procesos de difusión dentro del sólido no hay un consenso en la literatura que permita aclarar cuál de los dos es el que controla esta segunda etapa, algunos trabajos reportan que es la difusión del CO₂ dentro del material (Figura I.5a y c) [3, 4, 10], mientras que otros dicen que es la difusión de los iones (Figura I.5b y d) [33, 53].

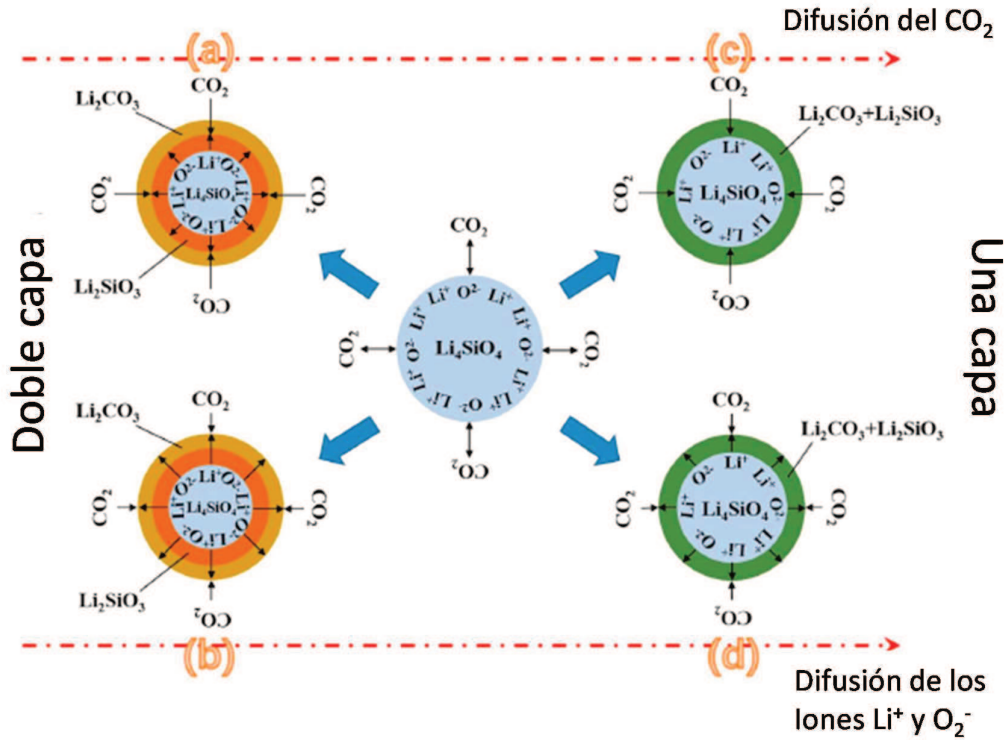


Figura I.5. Diferentes modelos de sorción en sorbentes basados en Li₄SiO₄. a,b) doble capa c,d) una capa; a,c) control por difusión del CO₂ en el sólido b,d) control por difusión de los iones [14].

La Tabla I.1 resume algunos de los modelos más empleados para describir el proceso de captura en materiales basados en ortosilicato de litio, dentro de estos modelos los más utilizados son el “shrinking core”, Avrami-Erofeev y el modelo doble exponencial [12, 14].

El modelo shrinking core asume inicialmente que las partículas del sorbente son de tamaño uniforme y no porosas, que la reacción de carbonatación comienza en la superficie de las partículas y luego la zona de reacción se mueve hacia el centro de las mismas. Además, este modelo plantea que durante todo este proceso de sorción el radio de la partícula permanece constante mientras que el radio del núcleo (Li₄SiO₄ sin reaccionar) disminuye a medida que pasa el tiempo [30, 54, 55].

Tabla I.1. Resumen de modelos cinéticos para la captura de CO₂ en Li₄SiO₄.

Modelo	T (°C)	Expresión	Referencia
Ley de potencia	530-575	$\frac{d\alpha}{dt} = Kf(P_{CO_2})(1-\alpha)^2$	[16]
Jander	460-600	$F_p(\alpha) = \left(1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right)^2$	[56]
Jander-Zhang	475-650	$F_p(\alpha) = \left(1 - (1 - Z\alpha)^{\frac{1}{3}}\right)^3$ $= k(P_{CO_2})^{n_1 t}$	[57]
Doble exponencial	460-600	$y = Aexp^{-k_1 x} + Bexp^{-k_2 x} + C$	[41] [53]
Avrami-Erofeev	550-700	$\alpha = 1 - \exp^{-k_A t^n}$	[55]
Langmuir-Hinshelwood	490-600	$\frac{d\theta_A}{dt} = -k_A\theta_A + \frac{k_D(1-\theta_A)^2}{4}$	[58]
Shrinking core	500-730	$D(x) = 1 - (1-x)^{\frac{2}{3}} + 2(1-x)$	[54] [30]

El modelo de Avrami-Erofeev es empleado especialmente para materiales sólidos de alta cristalinidad y está asociado con el mecanismo de reacción de la formación y crecimiento de los cristales durante la reacción [55]. La expresión matemática de este modelo está basada en una reacción gas-sólido típica y plantea la formación de dos capas durante la reacción química superficial. Luego de que se forman estas dos capas, el CO₂ gaseoso difunde a través de la capa de carbonato y reacciona en la superficie de la capa Li₂SiO₃ con los iones Li⁺ y O²⁻ que difundieron desde el Li₄SiO₄ sin reaccionar hasta la capa de Li₂SiO₃ [14, 55].

El modelo doble exponencial asume que sólo hay dos procesos durante la captura de CO₂: el primero está asociado al proceso de reacción superficial entre las moléculas de CO₂ y la superficie externa del sólido (k_1); mientras que el segundo se da cuando se forma la capa externa de carbonato y la captura queda controlada por los procesos de difusión dentro de la partícula del sorbente (k_2) [53]. Este modelo es ampliamente utilizado en materiales basados en Li₄SiO₄ debido a que posee muy buen ajuste a los datos experimentales y permite analizar la dependencia con la temperatura de ambos procesos (k_1 y k_2) [3, 10, 33, 41, 59].

I.2.4. Modificaciones micro-estructurales y adición de dopantes

A pesar de que los silicatos de litio exhiben buenas propiedades de estabilidad cíclica, estos materiales necesitan ser estudiados para mejorar las propiedades de captura bajo condiciones desfavorables (temperaturas moderadas y bajas pCO₂). Teniendo en cuenta que están principalmente destinados a ser aplicados en plantas de potencia, turbinas de gas y desplazar el equilibrio de reacciones como la reacción del gas de agua o el reformado de metano con vapor, el rango de temperatura que será usualmente empleado está entre 450-600 °C y la concentración de CO₂ oscilará entre 5-50%. Bajo estas condiciones los materiales poseen baja cinética de captura, lo que conlleva a emplear estrategias como reducción del tamaño de partícula, modificaciones estructurales y dopaje alcalino para mejorar las propiedades del material [12, 18, 29, 42].

Modificaciones micro-estructurales

Siendo la captura de CO₂ con sorbentes basados en Li₄SiO₄ una reacción gas-sólido, este proceso se ve fuertemente afectado por la microestructura de los sorbentes, como el tamaño de partícula, el área superficial y la porosidad. Los silicatos de litio tienen por lo general una superficie específica entre 1-5 m²/g, los reportes muestran que mediante

procesos mecánicos de molienda el tamaño de las partículas del sorbente disminuye mejorando el desempeño del material [32, 60]. Kanki et al. sintetizaron silicatos de litio mediante reacción de estado sólido, los materiales fueron molidos en un molino de bolas durante 300 minutos [60]. La superficie específica de los materiales cambió de 0,52 a 2,86 m²/g después del proceso de molienda y la capacidad de captura (medida a 600 °C) también mejoró pasando del 27 al 68% de la capacidad teórica del sorbente [60]. Romero-Ibarra et al. sintetizaron materiales basados en Li₄SiO₄ mediante reacción de estado sólido, los materiales preparados fueron tratados en un molino de bolas durante 90 minutos [32]. La superficie específica de los materiales cambió de 0,4 a 4,9 m²/g después del tratamiento de molienda mejorando el desempeño de los materiales en la captura de CO₂ [32].

Otra ruta para mejorar la microestructura de los materiales se basa en tratamientos con ácidos orgánicos, los cuales generan cavidades en el material y mejoran la superficie específica expuesta influyendo positivamente en el proceso de captura de CO₂ [14, 61, 62]. Wang et al. modificaron la estructura de silicatos de litio empleando ácido glucónico en diferentes relaciones molares [61]. El tamaño de cristalita determinado mediante los difractogramas de las muestras disminuyó de 181 a 74 nm después del tratamiento con ácido, la capacidad de captura del material tratado se vio favorecida alcanzando un 90% de la capacidad teórica de captura en comparación con el sólido sin tratar (13%) [61].

Adición de dopantes alcalinos

El dopaje alcalino es una de las estrategias que más se destaca para modificar las propiedades de captura en los materiales basados en Li₄SiO₄. Dentro de los metales alcalinos más empleados se encuentra el K y el Na, los cuales mejoran la captura de CO₂ a bajas temperaturas y concentraciones de CO₂ [11, 40, 63-65]. El mejoramiento de los

materiales se adjudica principalmente a la formación de fases eutécticas que se funden durante el proceso de captura que facilitan los procesos de difusión dentro del sólido, etapa que es comúnmente reportada como limitante durante el proceso de sorción [4, 64]. Wang et al. sintetizaron silicatos de litio dopados con Na por el método de reacción de estado sólido [10]. Cuando se evaluaron los materiales en la captura de CO₂ a 475 °C el material sin dopar sólo alcanzó un 27% de la capacidad de captura teórica mientras que el material dopado presentó un 90% [10]. El análisis cinético de estos materiales se realizó mediante el modelo doble exponencial y se propuso el mecanismo de reacción ilustrado en la Figura I.6.

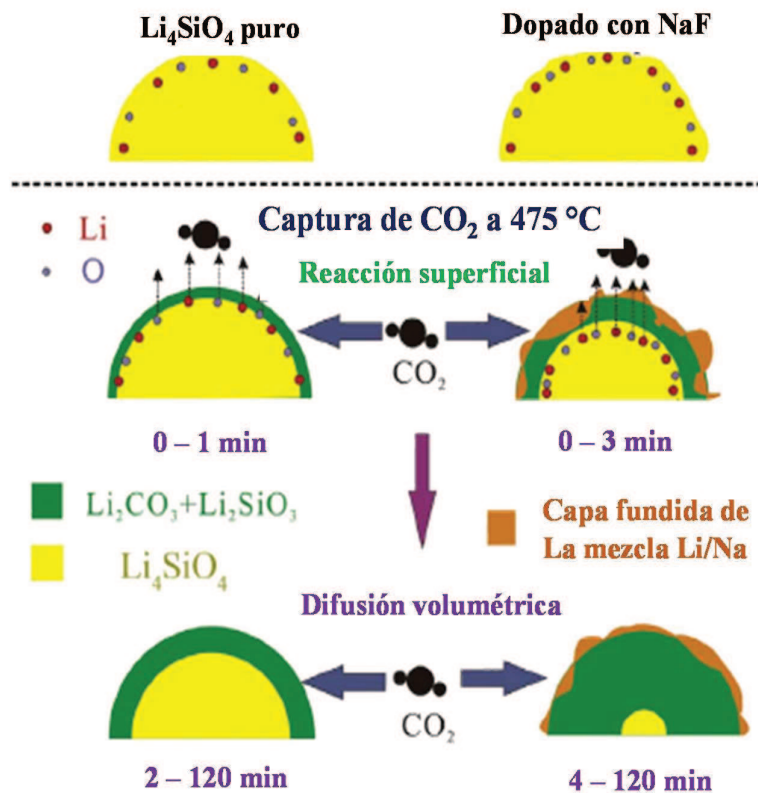


Figura I.6. Ilustración del mecanismo de sorción en el material sin dopar y dopado con NaF [10].

Zhang et al. sintetizaron silicatos de litio mediante reacción de estado sólido a partir de MCM-41, posteriormente estos materiales fueron dopados con Na_2CO_3 y K_2CO_3 [10]. La evaluación de los materiales en la captura de CO_2 se realizó a $550\text{ }^\circ\text{C}$ obteniendo un 32% de la capacidad teórica de captura para el material sin dopar, mientras que para los dopados este porcentaje fue 88 y 95% para las muestras dopadas con K y Na, respectivamente [10]. El mecanismo propuesto para los materiales dopados y sin dopar se ilustra en la Figura I.7, en ésta se observa como en el material sin dopar se forman dos capas (una interna de Li_2SiO_3 y otra externa de Li_2CO_3). Por otro lado, en el material dopado se obtiene la capa interna de Li_2SiO_3 y una capa externa compuesta por una fase fundida de los carbonatos de Li y de dopante (Na o K), la cual facilita los procesos de difusión en comparación con el material sin dopar.

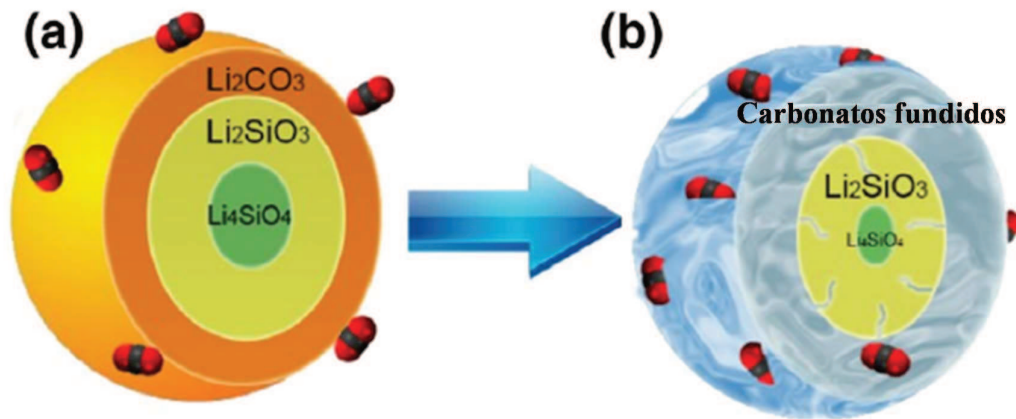


Figura I.7. Ilustración del proceso de captura sobre un material a) sin dopar y b) dopado con un metal alcalino [10].

I.3. Reformado de metano con CO_2

El reformado seco de metano (DRM) o reformado de metano con CO_2 es un proceso que genera gran interés debido a que plantea la producción de H_2 a partir CO_2 y CH_4 , dos de los principales gases de efecto invernadero. A pesar de este potencial, el proceso no se

considera completamente desarrollado porque existen ciertas limitaciones en cuanto a su aplicación, como lo son: alto requerimiento energético por la naturaleza endotérmica de la reacción, la rápida formación de carbón durante el proceso que resulta en la desactivación del catalizador y el requerimiento de CO₂ puro en la alimentación [66]. Desde la catálisis, estas limitaciones se han abordado planteando el diseño de catalizadores que sean activos y estables a temperaturas moderadas, y que además presenten alta resistencia a la formación de carbón.

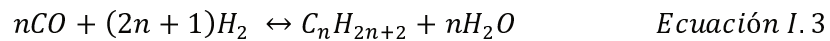
Una alternativa para solucionar el requerimiento de CO₂, es que éste sea provisto como resultado del sistema cíclico planteado para la captura de dióxido de carbono (Figura I.4). Como la sorción de CO₂ se da a partir de la reacción de este gas con el sorbente, cuando se realiza el proceso de regeneración el CO₂ obtenido es libre de otros gases contaminantes que estuvieran presentes en la corriente de la cual fue retirado. Este ideal de acoplamiento, sumado a las grandes reservas no convencionales de gas natural con las que cuenta Argentina, despiertan el interés en el desarrollo de materiales que permitan avanzar y conferir viabilidad a este proceso.

I.3.1. Características de la reacción

La reacción de reformado seco de metano (DRM) se caracteriza por ser altamente endotérmica ($\Delta H_{298\text{ K}} = 247\text{ kJ/mol}$) y requerir temperaturas que oscilan entre 650 y 1000 °C para poder alcanzar conversiones altas. Estas condiciones severas de reacción, acoplado a la rápida formación de carbón, hacen que el proceso necesite constantemente nuevos desarrollos, específicamente en el área de catálisis [67]. La reacción de DRM está dada por:



La mezcla de los productos de esta reacción (CO e H₂) es conocida como gas de síntesis. Existen otras alternativas de reformado para convertir el metano en gas de síntesis, como es el caso del reformado con vapor y el reformado auto-térmico. Estas reacciones difieren en el agente oxidante usado y la relación de productos obtenida, la relación H₂/CO para el reformado con vapor es igual a 3, producto que puede ser usado directamente para la síntesis de productos que requieran altas relaciones H₂/CO como metanol y amonio. En el caso del reformado seco de metano la relación H₂/CO obtenida es de 1, producto que puede ser usado en la síntesis de Fischer-Tropsch (Ecuación I.2). Si bien este proceso requiere una relación H₂/CO de 2, cuando se alimentan bajas relaciones (~1) se incrementa la selectividad a cadenas largas de hidrocarburos [68].



Nikoo et al. realizaron un estudio termodinámico mediante minimización de la energía libre de Gibbs, encontrando que las principales reacciones que pueden ocurrir durante el reformado seco de metano son las presentadas en la Tabla I.2, Adicionalmente, también se analizaron las constantes de equilibrio de cada una de las reacciones en función de la temperatura, encontrando que la reacción de reformado seco (1) está termodinámicamente favorecida para temperaturas superiores a los 727 °C y que las reacciones 7 y 8 sólo pueden ocurrir a temperaturas inferiores a 527 °C [69]. Además, en el estudio se identificó que la descomposición de metano (3), la reacción de Boudouard (4), la hidrogenación de dióxido de carbono y de monóxido de carbono (5 y 6) son las cuatro principales reacciones formadoras de carbón durante DRM, de las cuales sólo la reacción de descomposición de metano es favorecida a altas temperaturas, las otras 3 sólo a T < 527 °C [69].

Tabla I.2 Reacciones en reformado seco de metano

Número de R.	Reacción	$\Delta H_{25^\circ C}$ (kJ/mol)
1	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	247
2	$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	41
3	$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$	74,9
4	$2CO \leftrightarrow C + CO_2$	-172,4
5	$CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow C + 2H_2O$	-90
6	$H_2 + CO \leftrightarrow H_2O + C$	-131,3
7	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165
8	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206,2

Dada la complejidad de este proceso, para que sea potencialmente aplicable y exitoso, es necesario diseñar catalizadores que permitan suprimir las reacciones paralelas formadoras de depósitos carbonosos que afectan los sitios activos del material y generan su desactivación. [70, 71].

I.3.2. Catalizadores y soportes

Influencia del metal activo

La reacción de reformado seco de metano se ha investigado empleando catalizadores basados en metales nobles (Rh, Ru, Pd y Pt) y metales no-nobles (Ni, Co y Fe). Los metales nobles presentan ventajas como resistencia a la formación de carbón, alta estabilidad y una buena actividad catalítica especialmente a alta temperatura (>750 °C) [7, 68, 72]. Hou et al. investigaron el efecto que tienen diferentes metales nobles (Rh, Ru, Pt, Pd e Ir) soportados sobre alúmina, dentro de los resultados se obtuvo que con una

carga metálica del 5% todos los catalizadores presentaron una alta estabilidad y resistencia a la formación de carbón [73].

Los catalizadores basados en metales no nobles como Ni y Co son ampliamente estudiados debido a su bajo costo, disponibilidad y alta actividad catalítica [74-76]. Sin embargo, a pesar de su aparente conveniencia para aplicaciones industriales, la alta formación de coque asociada con el uso de estos catalizadores conduce a su desactivación y constituye un gran inconveniente operativo [7, 66].

La combinación de metales no nobles con bajas proporciones de metales nobles ha sido planteada como alternativa para la aplicación de la catálisis heterogénea en esta reacción. Los metales nobles promueven la dispersión de la fase activa haciendo que el tamaño de partícula siga siendo pequeño, manteniendo la actividad del material y reduciendo la formación de carbón. Las combinaciones de metales que han mostrado buena actividad y estabilidad han sido catalizadores preparados con 10% de Ni-Co y estabilizados con porcentajes bajos de Rh, Ru, Pt, Pd o Ir [7].

Influencia del soporte

El desempeño de un catalizador no es sólo función del metal activo, sino también del soporte. Estos proveen propiedades fisicoquímicas y texturales que juegan un rol importante en mejorar la dispersión de la fase activa y generar resistencia a la formación de carbón. Una selección apropiada del soporte involucra el estudio de propiedades texturales y químicas como la superficie específica, tamaño de poro, estabilidad térmica, reducibilidad, basicidad superficial y capacidad de almacenamiento de oxígeno [66, 68].

Dentro de los soportes, los materiales mesoporosos son de gran interés debido a su estructura uniforme, alta porosidad, área superficial, neutralidad y estabilidad térmica. Específicamente en DRM, al brindar buena interacción con las especies activas, mejora

la reducibilidad y la dispersión de las partículas generando una alta actividad [77-80]. Algunos investigadores evaluaron las propiedades de catalizadores basados en níquel utilizando diferentes soportes, y obtuvieron resultados prometedores como alta actividad y estabilidad utilizando SiO₂ mesoporoso [81-85].

Ibrahim et al. sintetizaron catalizadores de Ni con un 1% de promotor (Gd, Sc, Ce, Cs y Ga) empleando como soporte MCM-41 [84]. Los materiales evaluados en la reacción de DRM presentaron una alta estabilidad y resistencia a la formación de carbón, el material promovido con Ga fue evaluado durante 25 h a 800 °C observando una buena actividad y estabilidad [84]. Zhang et al. sintetizaron un catalizador de Ni dopado con Ce sobre un soporte de SBA-16, el material presentó partículas de Ni con tamaño uniforme de 5,7 nm [85]. Este material fue evaluado en un test de larga duración, obteniendo que el material permanece estable después de 100 h en reacción a 700 °C [85].

Liu et al. sintetizaron un catalizador de Ni empleando como soporte KIT-6, este material presentó una alta dispersión y tamaño de partícula uniforme [86]. El catalizador presentó una buena estabilidad cuando fue evaluado a 800 °C por 180 h en la reacción de DRM y una excelente resistencia a la formación de carbón [86]. Zhang et al. sintetizaron catalizadores de Ni empleando como soporte SBA-15 y MCM-41, obteniendo que las partículas metálicas quedaron ancladas a la superficie de los canales [87]. Estos materiales presentaron una buena estabilidad durante 100 h a 700 °C [87].

1.3.3. Producción de hidrógeno en reactores de membrana

Cuando se tienen materiales catalíticos altamente eficientes y resistentes a la formación de carbón, una manera de superar las limitaciones termodinámicas de la reacción de DRM es el uso de reactores de membrana (RM) que permitan la separación de hidrógeno en el mismo dispositivo [68, 88]. Este tipo de reactores mejora la eficiencia

del proceso comparado con los reactores de lecho fijo convencionales y permite integrar la reacción química con la recuperación de H₂ de alta pureza [66, 89, 90]. Al substraer este producto de reacción, no sólo se aumenta la conversión a temperaturas de operación moderadas sino que también se desfavorecen las reacciones gas de agua y la reacción de Boudouard [67, 68, 88, 91, 92].

En trabajos previos de reacciones de reformado han empleado diferentes tipos de membranas para la separación de hidrógeno: membranas cerámicas, de vidrio poroso y membranas basadas en películas de paladio [90, 93]. Dentro de éstas, las membranas de Pd o aleaciones de Pd son unas de las más usadas debido a que son altamente selectivas a H₂ [89, 91, 92]. El mecanismo de permeación de hidrógeno a través de una membrana ha sido ampliamente estudiado, éste involucra las siguientes etapas (Figura I.8) : (1) difusión de las moléculas de hidrógeno hacia la superficie de la membrana; (2) quimisorción disociativa del hidrógeno molecular en la superficie de la membrana; (3) disolución del hidrógeno atómico en el metal; (4) difusión del hidrógeno atómico en la película metálica; (5) transporte del hidrógeno atómico desde el metal hacia la superficie (6) desorción asociativa del hidrógeno (7) difusión del hidrógeno molecular en la corriente gaseosa [94].

Varios artículos han sido publicados utilizando reactores de membrana para la reacción de reformado seco de metano empleando diferentes tipos de membranas y catalizadores [67, 91, 93, 95]. Todos ellos reportan un aumento en la conversión de metano cuando se extrae el H₂ del medio de reacción, pero sólo unos pocos [88, 93] emplearon membranas altamente selectivas a H₂. Los resultados dependen de las condiciones en que las reacciones se llevaron a cabo, tales como W/F, relación CO₂/CH₄, propiedades de la membrana, temperatura, catalizador empleado, etc.

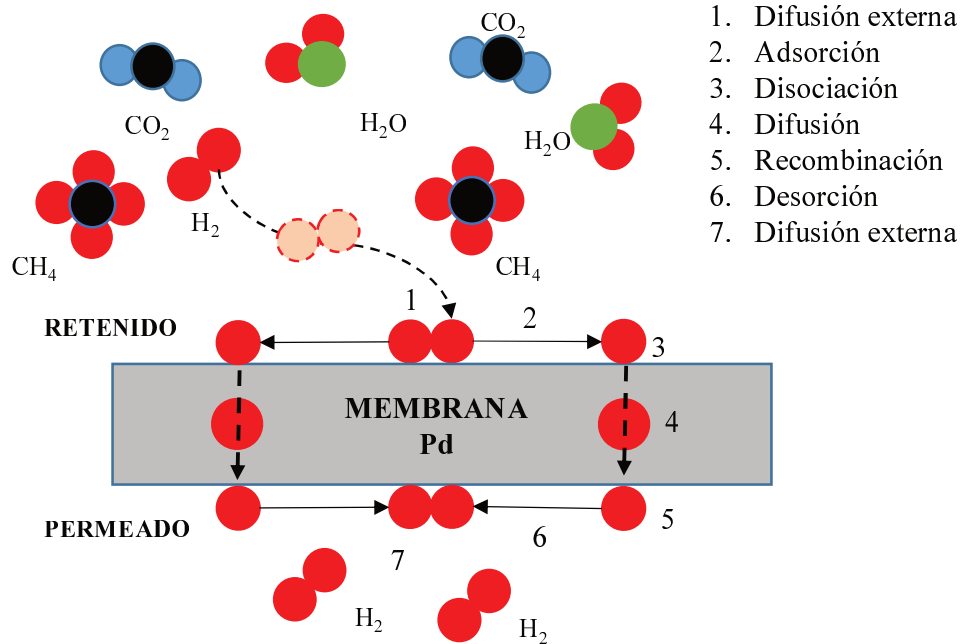


Figura I.8. Mecanismo de solución-difusión para la permeación de H₂ a través de una membrana de Pd [94].

En la literatura se han empleado los reactores de membrana para evaluar catalizadores de Rh [96] y Ru [88] (sobre soportes mixtos de La₂O₃-SiO₂) bajo condiciones de reformado combinado de metano. Agregando O₂ a la corriente de alimentación, además de la reacción de DRM también se produjo la oxidación parcial metano, POM ($CH_4 + 1/2O_2 \leftrightarrow 2H_2 + CO$). Bajo estas condiciones se logró un mejor aprovechamiento de la fuente de carbón y se obtuvieron mayores flujos de hidrógeno en el permeado [88, 96].

I.4. Cáscara de arroz

La obtención de materiales de mayor valor agregado a partir de los residuos industriales es un tema que ha obtenido gran atención, principalmente porque permite maximizar el aprovechamiento de los recursos energéticos. Lo cual va de la mano con solucionar diversas problemáticas ambientales y sociales que ha traído el crecimiento de la población.

El aprovechamiento de la cáscara de arroz tiene gran interés en la provincia de Santa Fe debido a que existen gran cantidad de empresas arroceras (producción de 154.000 toneladas al año 2018/2019 [97]). Este residuo no es aprovechado por las empresas debido a que por su alto contenido de sílice no es posible usarlo en la elaboración de suplementos alimenticios y su baja densidad hace que el transporte y la disposición final se convierta en un problema para las empresas [98].

Este material está constituido por una parte orgánica (celulosa, hemicelulosa y lignina) con valores que oscilan entre el 75 y el 90%, el resto es principalmente sílice y un bajo porcentaje de impurezas metálicas como Fe, Mn, Ca, Na, K y Mg. Se han realizado numerosos esfuerzos para revalorizar este residuo incluyendo procesos de gasificación, como combustible alternativo para la producción de energía [20, 21]; en la elaboración de carbón activado y materiales adsorbentes [22], en la construcción como aditivo del concreto y para la obtención de sílice o compuestos silíceos [23].

El aprovechamiento de este residuo mediante procesos de gasificación consiste en quemar este material en un reactor que emplea bajas concentraciones de O₂, durante la gasificación ocurren procesos de volatilización de biomasa, reacciones de oxidación, craqueo y reformado, produciendo principalmente gas de síntesis (H₂, CO, CO₂ y CH₄). Este producto puede ser usado posteriormente en la producción de energía eléctrica mediante generadores sostenidos por motores de combustión interna [99, 100].

Después de los procesos de combustión de la cáscara de arroz se generan cenizas que están principalmente compuestas por SiO₂ y carbón, este material es insoluble en efluentes y posee buenas propiedades de estabilidad química y durabilidad [101]. Características que combinadas con el bajo costo que tiene este residuo, despierta gran

interés para ser usado como bio-adsorbente en la remoción de ácidos grasos, pigmentos, metales pesados, pesticidas y otros contaminantes orgánicos [101-103].

La cáscara de arroz y las cenizas producidas después de su combustión son materiales de bajo costo que pueden emplearse para la producción de sílice y carbón mesoporoso [101, 104-107]. A partir de la cáscara de arroz la obtención de sílice comúnmente implica una etapa de lavado para remover impurezas metálicas y posteriormente una etapa de quemado controlado para eliminar el material orgánico y obtener el SiO_2 [101, 107, 108]. En el caso de las cenizas, la obtención de sílice se realiza mediante un proceso de extracción alcalina seguido de procesos de precipitación con soluciones ácidas [37, 109, 110]. El proceso de extracción alcalina comúnmente se realiza con una solución de NaOH con $\text{pH} > 10$, bajo estas condiciones la sílice se solubiliza quedando en forma de Na_2SiO_3 , luego de este proceso se realiza una filtración para separar el sobrenadante que finalmente es neutralizado con una solución ácida y lavado para obtener el SiO_2 de alta pureza [101]. La torta de filtración, que se obtiene luego de separar el sobrenadante, está compuesta principalmente por residuos carbonosos que mediante procesos de acidificación y lavado también pueden ser aprovechados para la obtención de carbón activado [101, 103].

Particularmente en la síntesis de silicatos de litio, algunos autores han planteado la obtención de sílice a partir de la cáscara de arroz y su uso como precursor de sílice en la síntesis de estos materiales [29, 34, 37, 111]. Los resultados obtenidos son prometedores, ya que los sorbentes alcanzan valores cercanos a su capacidad teórica de captura de CO_2 , mantienen su capacidad a lo largo de varios ciclos de captura/desorción y presentan una mejoría en la cinética de reacción, comparado con los materiales obtenidos a partir de sílice comercial [109, 112-114].

I.5. Objetivos generales y específicos

Como objetivo general de la Tesis se plantea valorizar la cáscara de arroz y las cenizas provenientes de su combustión, para la obtención de sílice de alta pureza. Este material será utilizado posteriormente en la síntesis de silicatos de litio para la captura de CO₂ a alta temperatura. Adicionalmente, la sílice obtenida también se usará en la preparación de materiales mesoporosos, los cuales servirán como soporte de catalizadores de níquel aplicables a la reacción de reformado seco de metano.

Los objetivos específicos que direccionaron las actividades de esta Tesis hacia el desarrollo de la meta propuesta fueron:

- ✓ Evaluar diferentes tratamientos de obtención de sílice tanto para la cáscara de arroz como para las cenizas provenientes de su combustión.
- ✓ Sintetizar silicatos de litio para la captura de CO₂ a alta temperatura, optimizando las condiciones de operación del proceso.
- ✓ Mejorar las propiedades de los silicatos de litio y modelar cinéticamente sus comportamientos como sorbentes de CO₂.
- ✓ Aplicar técnicas de caracterización operando para analizar las transformaciones de los silicatos durante el proceso de captura/regeneración.
- ✓ Preparar materiales mesoporosos con elevada área superficial, que permitan obtener catalizadores estables y activos.
- ✓ Valorar catalíticamente los materiales en la reacción de reformado seco de metano en reactores convencionales y de membrana.
- ✓ Correlacionar el comportamiento catalítico de los catalizadores con las características fisicoquímicas, que permitan mejorar el desempeño de los materiales.

I.6. Referencias

- [1] U.S. EPA's, Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks, (1990-2017).
- [2] W. Al-Marri, A. Al-Habaibeh, M. Watkins, An investigation into domestic energy consumption behaviour and public awareness of renewable energy in Qatar, *Sustain. Cities Soc.*, 41 (2018) 639-646.
- [3] K. Wang, Z. Yin, P. Zhao, Z. Zhou, Z. Su, J. Sun, Development of metallic element-stabilized Li_4SiO_4 sorbents for cyclic CO_2 capture, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (2017) 4224-4232.
- [4] Z. Zhou, K. Wang, Z. Yin, P. Zhao, Z. Su, J. Sun, Molten K_2CO_3 -promoted high-performance Li_4SiO_4 sorbents at low CO_2 concentrations, *Thermochim. Acta*, 655 (2017) 284-291.
- [5] V. Alcántara, E. Padilla, Input–output subsystems and pollution: An application to the service sector and CO_2 emissions in Spain, *Ecol. Econ.*, 68 (2009) 905-914.
- [6] M. Boglioni, S. Zambelli, Specialization Patterns and Reduction of CO_2 Emissions, *Energ. Econ.*, (2018).
- [7] M. Usman, W.M.A. Wan Daud, H.F. Abbas, Dry reforming of methane: Influence of process parameters-A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 45 (2015) 710-744.
- [8] C. Dinca, N. Slavu, A. Badea, Benchmarking of the pre/post-combustion chemical absorption for the CO_2 capture, *J. Energy Inst.*, 91 (2018) 445-456.
- [9] M. Seggiani, M. Puccini, S. Vitolo, Alkali promoted lithium orthosilicate for CO_2 capture at high temperature and low concentration, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 17 (2013) 25-31.
- [10] K. Wang, Z. Zhou, P. Zhao, Z. Yin, Z. Su, J. Sun, Molten sodium-fluoride-promoted high-performance Li_4SiO_4 -based CO_2 sorbents at low CO_2 concentrations, *Appl. Energy*, 204 (2017) 403-412.

- [11] S. Zhang, M.B.I. Chowdhury, Q. Zhang, H.I. de Lasa, Novel Fluidizable K-Doped HAc-Li₄SiO₄ Sorbent for CO₂ Capture Preparation and Characterization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55 (2016) 12524-12531.
- [12] Y. Zhang, Y. Gao, H. Pfeiffer, B. Louis, L. Sun, D. O'Hare, Q. Wang, Recent advances in lithium containing ceramic based sorbents for high-temperature CO₂ capture, *J. Mater. Chem. A*, 7 (2019) 7962-8005.
- [13] Y. Xianyao, L. Yingjie, M. Xiaotong, Z. Jianli, W. Zeyan, Performance of Li₄SiO₄ Material for CO₂ Capture: A Review, *Int. J. Mol. Sci.*, 20 (2019) 928.
- [14] Y. Hu, W. Liu, Y. Yang, M. Qu, H. Li, CO₂ capture by Li₄SiO₄ sorbents and their applications: Current developments and new trends, *Chem. Eng. J.*, 359 (2019) 604-625.
- [15] Y. Chen, Y. Zhao, J. Zhang, C. Zheng, Hydrogen production through CO₂ sorption-enhanced methane steam reforming: Comparison between different adsorbents, *Sci. China: Technol. Sci.*, 54 (2011) 2999.
- [16] H.K. Rusten, E. Ochoa-Fernández, D.C. Håvard Lindborg, H.A. Jakobsen, Hydrogen Production by Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming Using Lithium Oxides as CO₂-Acceptor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 8729-8737.
- [17] K. Essaki, M. Kato, H. Uemoto, Influence of temperature and CO₂ concentration on the CO₂ absorption properties of lithium silicate pellets, *J. Mater. Sci.*, 40 (2005) 5017-5019.
- [18] M.E. Bretado, V. Guzmán Velderrain, D. Lardizábal Gutiérrez, V. Collins-Martínez, A.L. Ortiz, A new synthesis route to Li₄SiO₄ as CO₂ catalytic/sorbent, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 863-867.
- [19] M. Kato, S. Yoshikawa, K. Nakagawa, Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations, *J. Mater. Sci.*, 21 (2002) 485-487.

- [20] K. Essaki, K. Nakagawa, M. Kato, H. Uemoto, CO₂ Absorption by Lithium Silicate at Room Temperature, *J. Chem. Eng. Japan.*, 37 (2004) 772-777.
- [21] H.K. Park, M.W. Bae, O.S. Yoon, S.-G. Kim, CO₂ sorption by dry sorbent prepared from CaO–SiO₂ resources, *Chem. Eng. J.*, 195-196 (2012) 158-164.
- [22] S.S. Kazi, A. Aranda, J. Meyer, J. Mastin, High performance CaO-based sorbents for pre- and post- combustion CO₂ capture at high temperature, *Energy Procedia*, 63 (2014) 2207-2215.
- [23] S. Yasipourtehrani, S. Tian, V. Strezov, T. Kan, T. Evans, Development of robust CaO-based sorbents from blast furnace slag for calcium looping CO₂ capture, *Chem. Eng. J.*, 387 (2020) 124140.
- [24] A. Biasin, C.U. Segre, G. Salviulo, F. Zorzi, M. Strumendo, Investigation of CaO–CO₂ reaction kinetics by in-situ XRD using synchrotron radiation, *Chem. Eng. Sci.*, 127 (2015) 13-24.
- [25] A. Perejón, L.M. Romeo, Y. Lara, P. Lisbona, A. Martínez, J.M. Valverde, The Calcium-Looping technology for CO₂ capture: On the important roles of energy integration and sorbent behavior, *Appl. Energy*, 162 (2016) 787-807.
- [26] K. Nakagawa, T. Ohashi, A Novel Method of CO₂ Capture from High Temperature Gases, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 1344-1346.
- [27] H.A. Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch, H. Pfeiffer, Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO₂) on Lithium Oxide (Li₂O), *Chem. Mater.*, 18 (2006) 2307-2310.
- [28] D. Peltzer, J. Múnera, L. Cornaglia, Operando Raman spectroscopic studies of lithium zirconates during CO₂ capture at high temperature, *RSC Adv.*, 6 (2016) 8222-8231.

- [29] L.A. Salazar Hoyos, B.M. Faroldi, L.M. Cornaglia, Reactivity of rice husk-derived lithium silicates followed by in situ Raman spectroscopy, *J. Alloys Compd.*, 778 (2019) 699-711.
- [30] S.M. Amorim, M.D. Domenico, T.L.P. Dantas, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, Lithium orthosilicate for CO₂ capture with high regeneration capacity: Kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions, *Chem. Eng. J.*, 283 (2016) 388-396.
- [31] M. Seggiani, M. Puccini, S. Vitolo, High-temperature and low concentration CO₂ sorption on Li₄SiO₄ based sorbents: Study of the used silica and doping method effects, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 5 (2011) 741-748.
- [32] I.C. Romero-Ibarra, J. Ortiz-Landeros, H. Pfeiffer, Microstructural and CO₂ chemisorption analyses of Li₄SiO₄: Effect of surface modification by the ball milling process, *Thermochim. Acta*, 567 (2013) 118-124.
- [33] V.L. Mejía-Trejo, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer, Textural, Structural, and CO₂ Chemisorption Effects Produced on the Lithium Orthosilicate by Its Doping with Sodium (Li_{4-x}NaxSiO₄), *Chem. Mater.*, 20 (2008) 7171-7176.
- [34] K. Wang, P. Zhao, X. Guo, Y. Li, D. Han, Y. Chao, Enhancement of reactivity in Li₄SiO₄-based sorbents from the nano-sized rice husk ash for high-temperature CO₂ capture, *Energy Convers. Manag.*, 81 (2014) 447-454.
- [35] K. Wang, X. Guo, P. Zhao, F. Wang, C. Zheng, High temperature capture of CO₂ on lithium-based sorbents from rice husk ash, *J Hazard Mater*, 189 (2011) 301-307.
- [36] S.C. Lee, M.J. Kim, Y.M. Kwon, H.J. Chae, M.S. Cho, Y.K. Park, H.M. Seo, J.C. Kim, Novel regenerable solid sorbents based on lithium orthosilicate for carbon dioxide capture at high temperatures, *Sep. Purif. Technol.*, 214 (2019) 120-127.

- [37] A. Choudhary, B.S. Sahu, R. Mazumder, S. Bhattacharyya, P. Chaudhuri, Synthesis and sintering of Li_4SiO_4 powder from rice husk ash by solution combustion method and its comparison with solid state method, *J. Alloys Compd.*, 590 (2014) 440-445.
- [38] Y. Zhang, Y. Gao, B. Louis, Q. Wang, W. Lin, Fabrication of lithium silicates from zeolite for CO_2 capture at high temperatures, *J. Energy Chem.*, 33 (2019) 81-89.
- [39] Y. Zhang, Y. Gao, F. Yu, Q. Wang, Synthesis of hierarchical Li_4SiO_4 nanoparticles/flakers composite from vermiculite/MCM-41 hybrid with improved CO_2 capture performance under different CO_2 concentrations, *Chem. Eng. J.*, 371 (2019) 424-432.
- [40] C. Gauer, W. Heschel, Doped lithium orthosilicate for absorption of carbon dioxide, *J. Mater. Sci.*, 41 (2006) 2405-2409.
- [41] M.J. Venegas, E. Fregoso-Israel, R. Escamilla, H. Pfeiffer, Kinetic and Reaction Mechanism of CO_2 Sorption on Li_4SiO_4 : Study of the Particle Size Effect, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 2407-2412.
- [42] P.V. Subha, B.N. Nair, P. Hareesh, A.P. Mohamed, T. Yamaguchi, K.G.K. Warriar, U.S. Hareesh, Enhanced CO_2 absorption kinetics in lithium silicate platelets synthesized by a sol-gel approach, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 12792.
- [43] M. Puccini, T. Haradab, E. Stefanellia, S. Vitoloa, T.A. Hatton, Sol-gel Synthesis of Li_4SiO_4 Nanoparticles for CO_2 Capture at High Temperature, *Chem. Eng. Trans.*, 57 (2017) 1147-1152.
- [44] B. Zhang, M. Nieuwoudt, A.J. Easteal, Sol-Gel Route to Nanocrystalline Lithium Metasilicate Particles, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008) 1927-1932.
- [45] S.L. González-Cortés, F.E. Imbert, Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS), *Appl. Catal., A*, 452 (2013) 117-131.

- [46] G.J. Rao, R. Mazumder, S. Bhattacharyya, P. Chaudhuri, Synthesis, CO₂ absorption property and densification of Li₄SiO₄ powder by glycine-nitrate solution combustion method and its comparison with solid state method, *J. Alloys Compd.*, 725 (2017) 461-471.
- [47] S. Shan, S. Li, Q. Jia, L. Jiang, Y. Wang, J. Peng, Impregnation Precipitation Preparation and Kinetic Analysis of Li₄SiO₄-Based Sorbents with Fast CO₂ Adsorption Rate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 6941-6945.
- [48] S. Shan, Q. Jia, L. Jiang, Q. Li, Y. Wang, J. Peng, Preparation and kinetic analysis of Li₄SiO₄ sorbents with different silicon sources for high temperature CO₂ capture, *Chinese Sci. Bull.*, 57 (2012) 2475-2479.
- [49] S. Shan, Q. Jia, L. Jiang, Q. Li, Y. Wang, J. Peng, Novel Li₄SiO₄-based sorbents from diatomite for high temperature CO₂ capture, *Ceram. Int.*, 39 (2013) 5437-5441.
- [50] N. Gao, K. Ma, T. Ding, J. Cai, Y. Tian, X. Li, Enhanced carbon dioxide adsorption performance and kinetic study of K and Al co-doped Li₄SiO₄, *Chin. Chem. Lett.*, 29 (2018) 482-484.
- [51] K. Wang, P. Zhao, X. Guo, D. Han, Y. Chao, High temperature capture of CO₂ on Li₄SiO₄-based sorbents from biomass ashes, *Environ. Prog. Sustainable Energy*, 34 (2015) 526-532.
- [52] Y. Pan, Y. Zhang, T. Zhou, B. Louis, D. O'Hare, Q. Wang, Fabrication of Lithium Silicates As Highly Efficient High-Temperature CO₂ Sorbents from SBA-15 Precursor, *Inorg. Chem.*, 56 (2017) 7821-7834.
- [53] R. Rodríguez-Mosqueda, H. Pfeiffer, Thermokinetic analysis of the CO₂ chemisorption on Li₄SiO₄ by using different gas flow rates and particle sizes., *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 4535-4541.

- [54] H. Takasu, S. Funayama, N. Uchiyama, H. Hoshino, Y. Tamura, Y. Kato, Kinetic analysis of the carbonation of lithium orthosilicate using the shrinking core model, *Ceram. Int.*, 44 (2018) 11835-11839.
- [55] Z. Qi, H. Daying, L. Yang, Y. Qian, Z. Zibin, Analysis of CO₂ sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanisms on Li₄SiO₄, *AIChE J.*, 59 (2013) 901-911.
- [56] S. Kaniwa, M. Yoshino, E. Niwa, T. Hashimoto, Evaluation of reaction kinetics of CO₂ and Li₄SiO₄ by thermogravimetry under various CO₂ partial pressures, *Mater. Res. Bull.*, 97 (2018) 56-60.
- [57] Q. Zhang, D. Peng, S. Zhang, Q. Ye, Y. Wu, Y. Ni, Behaviors and kinetic models analysis of Li₄SiO₄ under various CO₂ partial pressures, *AIChE J.*, 63 (2017) 2153-2164.
- [58] M.R. Quddus, M.B.I. Chowdhury, H.I. de Lasa, Non-isothermal kinetic study of CO₂ sorption and desorption using a fluidizable Li₄SiO₄, *Chem. Eng. J.*, 260 (2015) 347-356.
- [59] K. Wang, Z. Yin, P. Zhao, Synthesis of macroporous Li₄SiO₄ via a citric acid-based sol-gel route coupled with carbon coating and its CO₂ chemisorption properties, *Ceram. Int.*, 42 (2016) 2990-2999.
- [60] K. Kanki, H. Maki, M. Mizuhata, Carbon dioxide absorption behavior of surface-modified lithium orthosilicate/potassium carbonate prepared by ball milling, *Int. J. Hydrog. Energy*, 41 (2016) 18893-18899.
- [61] K. Wang, F. Gu, P.T. Clough, P. Zhao, E.J. Anthony, CO₂ Capture Performance of Gluconic Acid Modified Limestone-Dolomite Mixtures under Realistic Conditions, *Energy Fuels*, 33 (2019) 7550-7560.
- [62] K. Wang, Z. Zhou, P. Zhao, Z. Yin, Z. Su, J. Sun, Synthesis of a highly efficient Li₄SiO₄ ceramic modified with a gluconic acid-based carbon coating for high-temperature CO₂ capture, *Appl. Energy*, 183 (2016) 1418-1427.

- [63] T. Zhang, M. Li, P. Ning, Q. Jia, Q. Wang, J. Wang, K_2CO_3 promoted novel Li_4SiO_4 -based sorbents from sepiolite with high CO_2 capture capacity under different CO_2 partial pressures, *Chem. Eng. J.*, 380 (2020) 122515.
- [64] E. Stefanelli, M. Puccini, S. Vitolo, M. Seggiani, CO_2 sorption kinetic study and modeling on doped- Li_4SiO_4 under different temperatures and CO_2 partial pressures, *Chem. Eng. J.*, 379 (2020) 122307.
- [65] J. Liu, Z. Wang, Z. Wang, J. Song, G. Li, Q. Xu, J. You, H. Cheng, X. Lu, Alkali carbonates promote CO_2 capture by sodium orthosilicate, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21 (2019) 13135-13143.
- [66] N.A.K. Aramouni, J.G. Touma, B.A. Tarboush, J. Zeaiter, M.N. Ahmad, Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 82 (2018) 2570-2585.
- [67] S.T. Oyama, P. Hacırlıoğlu, Y. Gu, D. Lee, Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: Comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 10444-10450.
- [68] D. Pakhare, J. Spivey, A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts, *Chem Soc Rev*, 43 (2014) 7813-7837.
- [69] M.K. Nikoo, N.A.S. Amin, Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation, *Fuel Process. Technol.*, 92 (2011) 678-691.
- [70] J. Sehested, Four Challenges for Nickel Steam-Reforming Catalysts, 2006.
- [71] C.H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Appl. Catal., A*, 212 (2001) 17-60.
- [72] J. Múnera, B. Faroldi, L. Cornaglia, Nanoparticle Design and Characterization for Catalytic Applications in Sustainable Chemistry CHAPTER 10, The Royal Society of Chemistry 2019.

- [73] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima, Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31 (2006) 555-561.
- [74] Q.L.M. Ha, U. Armbruster, C. Kreyenschulte, H. Atia, H. Lund, H.T. Vuong, S. Wohlrab, Stabilization of low nickel content catalysts with lanthanum and by citric acid assisted preparation to suppress deactivation in dry reforming of methane, *Catal. Today*, 334 (2019) 203-214.
- [75] E. Lovell, Y. Jiang, J. Scott, F. Wang, Y. Suhardja, M. Chen, J. Huang, R. Amal, CO₂ reforming of methane over MCM-41-supported nickel catalysts: altering support acidity by one-pot synthesis at room temperature, *Appl. Catal., A*, 473 (2014) 51-58.
- [76] O. Daoura, M.-N. Kaydouh, N. El-Hassan, P. Massiani, F. Launay, M. Boutros, Mesocellular silica foam-based Ni catalysts for dry reforming of CH₄ (by CO₂), *J. CO₂ Util.*, 24 (2018) 112-119.
- [77] C. Wang, X. Jie, Y. Qiu, Y. Zhao, H.A. Al-Megren, S. Alshihri, P.P. Edwards, T. Xiao, The importance of inner cavity space within Ni@SiO₂ nanocapsule catalysts for excellent coking resistance in the high-space-velocity dry reforming of methane, *Appl. Catal., B*, 259 (2019) 118019.
- [78] Y. Dou, Y. Pang, L. Gu, Y. Ding, W. Jiang, X. Feng, W. Ji, C.-T. Au, Core-shell structured Ru-Ni@SiO₂: Active for partial oxidation of methane with tunable H₂/CO ratio, *J. Energy Chem.*, 27 (2018) 883-889.
- [79] Y. Lu, D. Guo, Y. Ruan, Y. Zhao, S. Wang, X. Ma, Facile one-pot synthesis of Ni@HSS as a novel yolk-shell structure catalyst for dry reforming of methane, *J. CO₂ Util.*, 24 (2018) 190-199.

- [80] F. Huang, R. Wang, C. Yang, H. Driss, W. Chu, H. Zhang, Catalytic performances of Ni/mesoporous SiO₂ catalysts for dry reforming of methane to hydrogen, *J. Energy Chem.*, 25 (2016) 709-719.
- [81] D. Liu, R. Lau, A. Borgna, Y. Yang, Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts, *Appl. Catal., A*, 358 (2009) 110-118.
- [82] N. El Hassan, M.N. Kaydouh, H. Geagea, H. El Zein, K. Jabbour, S. Casale, H. El Zakhem, P. Massiani, Low temperature dry reforming of methane on rhodium and cobalt based catalysts: Active phase stabilization by confinement in mesoporous SBA-15, *Appl. Catal., A*, 520 (2016) 114-121.
- [83] S. Das, J. Ashok, Z. Bian, N. Dewangan, M.H. Wai, Y. Du, A. Borgna, K. Hidajat, S. Kawi, Silica-Ceria sandwiched Ni core-shell catalyst for low temperature dry reforming of biogas: Coke resistance and mechanistic insights, *Appl. Catal., B*, 230 (2018) 220-236.
- [84] A.A. Ibrahim, A.A. Al-Fatesh, H. Atia, A.H. Fakeeha, S.O. Kasim, A.E. Abasaeed, Influence of promoted 5% Ni/MCM-41 catalysts on hydrogen yield in CO₂ reforming of CH₄, *Int. J. Energy Res*, 42 (2018) 4120-4130.
- [85] S. Zhang, S. Muratsugu, N. Ishiguro, M. Tada, Ceria-Doped Ni/SBA-16 Catalysts for Dry Reforming of Methane, *ACS Catal.*, 3 (2013) 1855-1864.
- [86] Z. Liu, J. Zhou, K. Cao, W. Yang, H. Gao, Y. Wang, H. Li, Highly dispersed nickel loaded on mesoporous silica: One-spot synthesis strategy and high performance as catalysts for methane reforming with carbon dioxide, *Appl. Catal., B*, 125 (2012) 324-330.
- [87] Q. Zhang, T. Zhang, Y. Shi, B. Zhao, M. Wang, Q. Liu, J. Wang, K. Long, Y. Duan, P. Ning, A sintering and carbon-resistant Ni-SBA-15 catalyst prepared by solid-state grinding method for dry reforming of methane, *J. CO₂ Util.*, 17 (2017) 10-19.

- [88] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Ru/La₂O₃-SiO₂ catalysts for hydrogen production in membrane reactors, *Catal. Today*, 172 (2011) 209-217.
- [89] S. Sumrunronnasak, S. Tantayanon, S. Kiatgamolchai, T. Sukonket, Improved hydrogen production from dry reforming reaction using a catalytic packed-bed membrane reactor with Ni-based catalyst and dense PdAgCu alloy membrane, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (2016) 2621-2630.
- [90] F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. van Sint Annaland, Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production, *Chem. Eng. Sci.*, 92 (2013) 40-66.
- [91] F.R. García-García, M.A. Soria, C. Mateos-Pedrero, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, K. Li, Dry reforming of methane using Pd-based membrane reactors fabricated from different substrates, *J. Membr. Sci.*, 435 (2013) 218-225.
- [92] A. Arratibel Plazaola, D.A. Pacheco Tanaka, M. Van Sint Annaland, F. Gallucci, Recent Advances in Pd-Based Membranes for Membrane Reactors, *Molecules*, 22 (2017).
- [93] P. Ferreira-Aparicio, M. Benito, K. Kouachi, S. Menad, Catalysis in membrane reformers: a high-performance catalytic system for hydrogen production from methane, *J. Catal.*, 231 (2005) 331-343.
- [94] F. Gallucci, J.A. Medrano, E. Fernandez, M. J., M.v.s. Annaland, D.A. Pacheco-Tanaka, Advances on High Temperature Pd-Based Membranes and Membrane Reactors for Hydrogen Purification and Production, *J. Membr. Sci.*, 3 (2017) 142-156.
- [95] V. Jayaraman, Y.S. Lin, M. Pakala, R.Y. Lin, Fabrication of ultrathin metallic membranes on ceramic supports by sputter deposition, *J. Membr. Sci.*, 99 (1995) 89-100.

- [96] J.F. Múnera, C. Carrara, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, Combined oxidation and reforming of methane to produce pure H₂ in a membrane reactor, *Chem. Eng. J.*, 161 (2010) 204-211.
- [97] Sistema de Estimaciones Agrícolas del Centro - Norte de la Provincia de Santa Fe, Bolsa de Comercio de Santa Fe, 2019.
- [98] M. Olivares-Marín, T.C. Drage, M.M. Maroto-Valer, Novel lithium-based sorbents from fly ashes for CO₂ capture at high temperatures, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 4 (2010) 623-629.
- [99] Y.A. Situmorang, Z. Zhao, A. Yoshida, A. Abudula, G. Guan, Small-scale biomass gasification systems for power generation (<200 kW class): A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 117 (2020) 109486.
- [100] M. Ye, Y. Tao, F. Jin, H. Ling, C. Wu, P.T. Williams, J. Huang, Enhancing hydrogen production from the pyrolysis-gasification of biomass by size-confined Ni catalysts on acidic MCM-41 supports, *Catal. Today*, 307 (2018) 154-161.
- [101] Y. Zou, T. Yang, CHAPTER 9: Rice Husk, Rice Husk Ash and Their Applications 2019.
- [102] H. Moayedi, B. Aghel, M.a.M. Abdullahi, H. Nguyen, A. Safuan A Rashid, Applications of rice husk ash as green and sustainable biomass, *J. Cleaner Prod.*, 237 (2019) 117851.
- [103] N. Soltani, A. Bahrami, M.I. Pech-Canul, L.A. González, Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials, *Chem. Eng. J.*, 264 (2015) 899-935.
- [104] S. Azat, A.V. Korobeinyk, K. Moustakas, V.J. Inglezakis, Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan, *J. Cleaner Prod.*, 217 (2019) 352-359.

- [105] J. Prasara-A, S.H. Gheewala, Sustainable utilization of rice husk ash from power plants: a review, *J. Cleaner Prod.*, 167 (2017) 1020-1028.
- [106] T.N. Ang, G.C. Ngoh, A.S. Chua, Comparative study of various pretreatment reagents on rice husk and structural changes assessment of the optimized pretreated rice husk, *Bioresour Technol*, 135 (2013) 116-119.
- [107] V.B. Carmona, R.M. Oliveira, W.T.L. Silva, L.H.C. Mattoso, J.M. Marconcini, Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization, *Ind. Crops. Prod.*, 43 (2013) 291-296.
- [108] T.-H. Liou, S.-J. Wu, Kinetics Study and Characteristics of Silica Nanoparticles Produced from Biomass-Based Material, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2010) 8379-8387.
- [109] W. Zeng, H. Bai, Swelling-agent-free synthesis of rice husk derived silica materials with large mesopores for efficient CO₂ capture, *Chem. Eng. J.*, 251 (2014) 1-9.
- [110] S. Sinyoung, K. Kunchariyakun, S. Asavapisit, K.J.D. MacKenzie, Synthesis of belite cement from nano-silica extracted from two rice husk ashes, *J. Environ. Manage.*, 190 (2017) 53-60.
- [111] A. Choudhary, R. Mazumder, S. Bhattacharyya, P. Chaudhuri, Synthesis and Characterization of Li₄SiO₄ Ceramics from Rice Husk Ash by a Solution-Combustion Method, *Fusion Sci. Technol.*, 65 (2017) 273-281.
- [112] M. Bhagiyalakshmi, L.J. Yun, R. Anuradha, H.T. Jang, Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting, *J. Hazard. Mater.*, 175 (2010) 928-938.
- [113] A. Kumar, S. Singha, D. Dasgupta, S. Datta, T. Mandal, Simultaneous recovery of silica and treatment of rice mill wastewater using rice husk ash: An economic approach, *Ecol. Eng.*, 84 (2015) 29-37.

[114] Y. Li, C. Zhao, Q. Ren, L. Duan, H. Chen, X. Chen, Effect of rice husk ash addition on CO₂ capture behavior of calcium-based sorbent during calcium looping cycle, *Fuel Process. Technol.*, 90 (2009) 825-834.

Capítulo II

Materiales y métodos

En este capítulo se describen las metodologías empleadas para la preparación, caracterización y evaluación de los materiales que fueron desarrollados a lo largo de esta Tesis. Se detallan las condiciones de síntesis tanto de los sorbentes de CO₂ como de los catalizadores para la reacción de Reformado de metano. Se mencionan las técnicas de caracterización empleadas mostrando una descripción breve del principio en el que se basa, el equipo utilizado y la preparación de la muestra para cada análisis. Finalmente, se describen todas las condiciones y los sistemas utilizados que permitieron la evaluación de los materiales en sus respectivas aplicaciones.

II.1. Preparación de los sólidos

II.1.1. Óxido de silicio derivado de las cáscaras de arroz

La obtención de sílice se realizó a partir la cáscara de arroz y de las cenizas provenientes del proceso de gasificación de las mismas. La obtención de la sílice se realizó por dos métodos: tratamientos de lavado seguidos de un proceso de quemado controlado y extracción con una solución de NaOH (únicamente realizado para las cenizas). A continuación se resumen los aspectos principales de estas dos rutas de obtención y la descripción pormenorizada se realiza en el Capítulo III.

Lavado y quemado controlado: Inicialmente los materiales (cáscaras y cenizas) fueron lavados bajo agitación magnética empleando temperaturas de 100 °C (con H₂O y HCl 3M) y de 30 °C (con H₂O, únicamente para la cáscara de arroz). El tiempo total de la etapa de lavado fue de 1 h y se empleó una relación líquido/sólido de 20 mL/gMaterial.

Después del lavado, los materiales fueron secados en estufa a 80 °C por 24 h y quemados en mufla a 550 °C por 6 h, empleando una rampa de calentamiento de 4,4 °C/min.

Extracción con NaOH: el tratamiento de extracción se realizó mediante agitación en una solución de NaOH 1,5M (15 mL Solución/g Cenizas), para cada etapa se evaluaron dos condiciones: 30 °C por 24 h y 100 °C por 1 h. Después de la extracción, se realizó una etapa de filtración para separar la sílice en forma de silicato de sodio (Filtrado) de las cenizas residuales (Torta de filtración). El Filtrado fue centrifugado para remover las partículas sólidas de menor tamaño, posteriormente se neutralizó con HCl concentrado (37%) para precipitar el SiO₂ y por último, este sólido es lavado exhaustivamente con H₂O destilada y secado a 80 °C por 24 h.

II.1.2. Preparación de materiales para la captura de CO₂

Los materiales planteados para la captura de CO₂ están basados en ortosilicato de litio (Li₄SiO₄). Como precursor de Li en todas las síntesis se utilizó LiNO₃ grado reactivo analítico, marca Sigma-Aldrich (99,99%); la fuente de silicio utilizada se obtuvo a partir del lavado y quemado controlado de la cáscara de arroz (SiO₂-W), tanto el procedimiento de obtención como la pureza de este precursor es detallada en el capítulo III. La preparación de los silicatos fue realizada por tres métodos diferentes, los cuales se describen a continuación.

Impregnación a humedad incipiente: se prepararon materiales con relaciones molares Li/Si = 1, 2, 3 y 4, realizando impregnaciones sucesivas a humedad incipiente. Después de cada aumento en la relación Li/Si, el material fue secado en estufa a 80 °C por 24 h y calcinado en flujo de aire a 650 °C por 6 h, la rampa de calentamiento fue de 1,75 °C/min. Adicional a los materiales mencionados, también se preparó un sólido con relación

Li/Si = 4 empleando sólo una etapa de incorporación del Li, este material fue secado y calcinado bajo las mismas condiciones descritas anteriormente.

Solución-combustión: se preparó un material con relación Li/Si = 4,1, empleando ácido cítrico como combustible en una relación molar combustible/litio = 18, relación que fue basada en la investigación de Choudary et al. [1]. Inicialmente se preparó una solución acuosa de los precursores de litio y silicio manteniendo una relación de 20 mgSiO₂/mLH₂O. Posteriormente, fue adicionado el ácido cítrico y se ajustó el pH de la mezcla a 7 empleando hidróxido de amonio. Esta mezcla fue transferida a una cápsula de porcelana y calentada a 70 °C en una manta calefactora, a medida que se evaporó el líquido se formó el gel y su posterior combustión (Figura II.1). Después de finalizar la combustión, el material fue calcinado en mufla a 650 °C por 6 h, empleando una rampa de calentamiento de 1,75 °C/min.

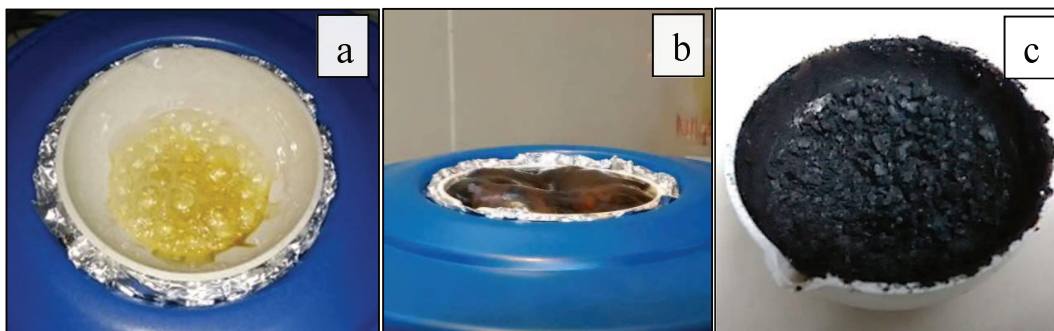


Figura II.1. Imágenes de las etapas de la síntesis de solución combustión a) gelación b) autocombustión y c) postcombustión

Impregnación húmeda: Se prepararon materiales con una relación Li/Si = 4,1 usando como fuentes de silicio el material SiO₂-W, AEROSIL-200 (sílice pirógena) y una zeolita MFI silicalita. En este método, los precursores de Li y Si fueron disueltos en agua manteniendo una relación de 20 mgSiO₂/mLH₂O, la mezcla se calentó a 70 °C y se mantuvo bajo agitación magnética hasta sequedad. Posteriormente, el material fue secado

a 80 °C por 24 h y calcinado en flujo de aire a 650 °C por 6 h, empleando una rampa de calentamiento de 1,75 °C/min.

II.1.3. Síntesis de soportes mesoporosos

Los soportes tipo MCM-41 se sintetizaron a partir de la solución de silicato de sodio, generada durante el proceso de extracción con una solución de NaOH 1,5M de las cenizas de cáscaras de arroz. Se prepararon sólidos con la adición de Zr, Ca y La (con una carga nominal del 5% expresada como ZrO_2 , La_2O_3 o CaO) por el método One-Pot (adición del metal durante la formación del gel de síntesis). Los precursores utilizados fueron $ZrCl_4$ grado reactivo analítico, marca Sigma-Aldrich; $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ grado reactivo analítico, marca Anedra; $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ grado reactivo analítico, marca Sigma-Aldrich. En todos los casos el agente estructurante fue Bromuro de cetiltrimetilamonio CTABr, grado reactivo analítico, marca Sigma-Aldrich.

La solución de silicato de sodio y el agente estructurante fueron mezclados mediante agitación magnética hasta obtener una solución homogénea, posteriormente se incorporó el precursor del dopante y se ajustó el pH a 10 con la adición de ácido acético glacial. La composición molar de la mezcla fue de $1SiO_2:0.3CTAB:137H_2O:x(\text{dopante})$, donde x representa la relación molar del dopante adicionado con respecto a la cantidad de sílice. Esta mezcla se mantuvo a temperatura ambiente bajo agitación por 1 h, luego se transfirió a una autoclave de teflón donde fue irradiada mediante microondas por 5 h a una temperatura de 70 °C, empleando una potencia máxima de 500 W. Las condiciones de síntesis en el microondas fueron adoptadas del protocolo realizado por Rungsi et al. [2]. El precipitado resultante fue lavado vigorosamente con agua destilada hasta obtener un pH neutro en la solución de lavado. Por último, el material fue secado a 80 °C por 24 h y calcinado en mufla a 550 °C por 6 h, empleando una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

II.1.4. Síntesis de catalizadores de Ni

Se prepararon catalizadores de Ni empleando soportes basados en sílice mediante dos métodos, impregnación a humedad incipiente y One-Pot. El precursor de Ni ambos métodos fue $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ grado reactivo analítico, marca Sigma-Aldrich.

Método One-Pot con microondas: las condiciones de síntesis fueron las mismas que se emplearon para la preparación de soportes mesoporosos, éste método fue empleado inicialmente por Arbag et al. para obtener catalizadores de Ni sobre una estructura mesoporosa usando una ruta de síntesis hidrotermal convencional [3]. Se prepararon materiales con un 5% de carga nominal Ni y catalizadores dopados (con una carga nominal del 5% expresada como ZrO_2 , La_2O_3 o CaO) empleando igualmente un 5% de carga nominal de Ni. En este caso el precursor del dopante y/o del Ni fue adicionado al gel de síntesis antes de ajustar el pH a 10. Las condiciones de secado y calcinación también fueron las mismas mencionadas en el anterior protocolo.

Impregnación a humedad incipiente: Se prepararon catalizadores de Ni empleando un 10% de carga nominal de Ni sobre diferentes soportes silíceos. El metal se incorporó al soporte mediante una solución preparada en etanol absoluto, posteriormente el material fue secado a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h y calcinado en flujo de aire a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h, utilizando una rampa de calentamiento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Las características de los soportes empleados se discuten en el capítulo III.

II.2. Técnicas de caracterización

II.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es la dispersión elástica de los fotones de rayos X por átomos en una red periódica. El fundamento del método se basa en que un cristal tiene una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que

la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los Rayos X.

Los Rayos X monocromáticos dispersados que están en concordancia de fase dan lugar a una interferencia constructiva. La Figura II.2 ilustra cómo la difracción de rayos X de los planos de un cristal permiten obtener los espacios entre los planos atómicos utilizando la ley de Bragg.

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

Donde n es un número entero llamado orden de reflexión, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos x, d es la distancia característica entre los planos del cristal y θ es el ángulo entre el haz incidente y el normal al plano reflejante [4].

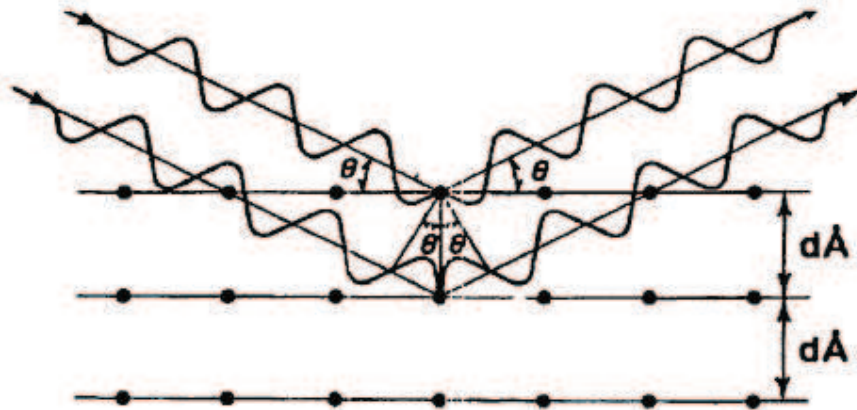


Figura II.2. Representación esquemática de la ley de Bragg.

El patrón de difracción adquirido por el equipo consiste en una serie de datos de posición angular e intensidades relativas. Estos datos pueden ser comparados con patrones de difracción de varios compuestos que están disponibles en la base de datos PDF (Powder Diffraction File), la cual es actualizada anualmente por el centro internacional para datos de difracción ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Mediante esta comparación, puede realizarse la identificación de fases cristalinas presentes en los sólidos, partiendo de la base de que cada fase cristalina posee un patrón o diagrama de difracción único.

Estimación del tamaño de cristalita

La ecuación de Scherrer es ampliamente utilizada para estimar el tamaño de cristal mediante los datos de DRX. Este método se basa en que el ancho de los picos depende de la perfección del cristal y de su tamaño. Los materiales policristalinos con alto grado de cristalinidad tienen picos de difracción muy delgados, mientras que en los cristales con tamaño inferior a 100 nm los picos comienzan a ensancharse [4, 5]. La expresión matemática empleada es:

$$dc = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \text{Ecuación II. 2}$$

Donde λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X (para Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$); K es el factor de forma de los cristal (0,7-1,7, normalmente 0,9); θ es el ángulo de Bragg del pico; dc es el tamaño de cristalita y β es el ancho del pico.

El tamaño es la principal fuente de ensanchamiento en las difracciones de los cristales, aunque también puede haber factores instrumentales que influyan en este ensanchamiento. Para corregir estos efectos el ancho del pico se puede expresar como:

$$\beta^\phi = FWHM^\phi - b^\phi \qquad \text{Ecuación II. 3}$$

Donde b es la contribución del ancho originado por el instrumento, obtenido a partir del difractograma de una muestra patrón de Si; FWHM es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra; y ϕ es el parámetro de deconvolución, el cual cambia para de acuerdo al tipo de perfil del pico, para un perfil Gaussiano $\phi = 2$ y para uno Lorentziano $\phi = 1$.

DRX ex situ: los difractogramas de los materiales se adquirieron en un equipo marca Shimadzu modelo XD-D1 equipado con un tubo de rayos X con radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ a 30 kV y 40 mA. La velocidad de barrido para los materiales utilizados en la captura fue de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, abarcando un rango de 2θ entre 10 y 70° . Para los catalizadores de Ni y los soportes de sílice la velocidad fue de $2^\circ/\text{min}$ y el rango fue de 2θ entre 5 y 70° .

DRX in situ: se realizaron medidas de difracción de rayos X en flujo de N_2 , para los materiales de captura, durante un proceso de calentamiento hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$. El equipo utilizado fue X'Pert Pro PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands. La velocidad de barrido utilizada fue de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, abarcando un rango de 2θ entre 10 y 70° . El flujo de N_2 fue $50\text{ mL}/\text{min}$ y la velocidad de calentamiento $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

DRX a bajo ángulo: los experimentos de difracción de rayos X a bajo ángulo fueron realizados usando un equipo modelo XEUSS 1.0, de XENOCS, con un detector de rayos X Pilatus100K (DECTRIS, Suiza) y una fuente de rayos X de $\text{Cu K}\alpha 1,2$ ($\lambda = 1.54178\text{ \AA}$). El rango evaluado fue de 2θ entre $0,1$ y 9° .

II.2.2. Análisis térmicos (TA)

Los análisis térmicos se refieren a un grupo de técnicas que estudian las propiedades de los materiales y sus cambios con la temperatura. Estas técnicas permiten obtener una variedad de propiedades en muchos compuestos y sistemas reactivos, incluyendo entalpía, cambios de masa y coeficientes de expansión térmica. La química de estado sólido usa los análisis térmicos para estudiar reacciones en estado sólido, reacciones de degradación térmica, transiciones de fase y construcción de diagramas de fase. Dentro de los métodos que se envuelven en este grupo son: Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis térmico diferencial (DTA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC),

Dilatometría y Análisis de Gas Generado (EGA). En muchos casos estas técnicas pueden ser medidas simultáneamente como es el caso del TGA/DTA y TGA/EGA [6].

El TGA es una técnica que permite medir la variación de la masa de una muestra bajo una temperatura y atmósfera controlada. La pérdida o ganancia de masa durante el proceso suministra información sobre cambios en la composición, la estabilidad térmica y los parámetros cinéticos para una reacción química [7]. En el DTA, el material bajo estudio y uno de referencia (inerte) son tratados bajo las mismas condiciones, durante esta medida se registra la diferencia de temperatura entre ambos materiales. Este análisis permite observar cambios en la transferencia de calor asociados a adsorciones y desorciones físicas, cambios en la estructura cristalina, cristalizaciones, temperaturas de fundición, vaporización, sublimación, quimisorción, reacciones gas-sólido y reacciones en estado sólido. El DSC permite seguir cambios similares al DTA, sin embargo, es más empleado porque mide específicamente la diferencia de calor y permite realizar un análisis más fino. Como en cualquier técnica analítica existen diversos factores que afectan la naturaleza, precisión y optimización de las medidas. En este caso, debido a la naturaleza dinámica de los cambios producidos en la muestra en función de la temperatura, hay un elevado número de factores que pueden influir en la medida, como lo son:

- ✓ Velocidad de calentamiento de la muestra.
- ✓ Atmósfera en la que se realiza el análisis.
- ✓ Geometría del horno y del portamuestras.
- ✓ Sensibilidad del equipo.
- ✓ Composición del portamuestras.

Los análisis térmicos realizados fueron llevados a cabo en un equipo marca Mettler Toledo TGA/SDTA 851. Se realizaron experimentos isotérmicos para los materiales de

captura y dinámicos para la caracterización de los procesos de descomposición en el resto de materiales. En todos los casos la velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 10 °C/min. Se cargaron entre 10-15 mg del sólido y el flujo de alimentación fue de 30 mL/min.

II.2.3. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La Fluorescencia de Rayos X es un método no-destrutivo usado para realizar análisis elemental de los materiales. La técnica se basa en la emisión de rayos X secundarios (o fluorescentes) característicos de un material que ha sido excitado mediante el bombardeo con rayos X de alta energía. Este fenómeno es muy utilizado para realizar análisis elemental y análisis químico, particularmente en la investigación de metales, vidrio, cerámicos, entre otros. Al exponer el material a rayos X de longitudes de onda cortas o a rayos gamma, los átomos que constituyen el material se ionizan. Este proceso de ionización consiste en la eyección de uno o más electrones desde el átomo y ocurre cuando el átomo es expuesto a una radiación cuya energía exceda la del potencial de ionización [8].

Tanto los rayos X como los gamma pueden ser lo suficientemente energéticos para desprender electrones fuertemente ligados en los orbitales internos del átomo. Tal remoción electrónica deja en condición inestable a la estructura electrónica del átomo, y los electrones de orbitales más elevados caen hacia el orbital más bajo para ocupar los huecos de los electrones internos desprendidos. La energía generada en esta caída o transición, se libera mediante emisión de un fotón. El valor de la energía de ésta partícula es igual a la diferencia de energía entre los dos orbitales involucrados. Por lo tanto el material emite radiación cuya energía es característica de los átomos que lo componen.

Esta técnica se utilizó para estimar la composición química de los materiales obtenidos de la cáscara de arroz, así como de los catalizadores sintetizados. Las mediciones fueron realizadas en un espectrómetro marca SHIMADZU, modelo EDX-720 (Energy dispersive X-ray spectrometer). Los resultados porcentuales determinados no corresponden a valores absolutos debido a que el equipo utilizado no analiza todos los posibles elementos presentes (C, H, O, N, etc.), los resultados son relativos a los elementos detectados en el rango Na¹¹ a U⁹² para cada muestra. Los espectros fueron adquiridos mediante Parámetros Fundamentales, método de cuantificación que utiliza la teoría de emisión fluorescente de rayos X, sin utilizar estándares externos

II.2.4. Microscopio de configuración estereoscópica (Estereoscopio)

El estereoscopio fue creado por Charles Wheatstone en el año 1840, es un instrumento que presenta dos imágenes de un mismo objeto, que al unirse en una sola imagen produce la ilusión de profundidad. Con este instrumento se pueden visualizar los objetos en imágenes tridimensionales y tiene como ventaja una gran profundidad de campo, a diferencia de los microscopios ópticos tradicionales.

El equipo utilizado fue un estereoscopio Leica S8 APO con cámara digital EC3 de adquisición de imágenes. Éste se usó para observar las cáscaras de arroz, las cenizas y también los materiales luego de ser sometidos a diferentes tratamientos térmicos y de lavado.

II.2.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X consiste en la excitación, mediante un haz de rayos X, de los niveles internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones de la superficie, los cuales tienen energías características según los átomos presentes en la superficie.

La técnica XPS es altamente específica de la superficie debido al corto alcance de los fotoelectrones que son excitados desde el sólido [9]. Las energías de los fotoelectrones que salen de la muestra son determinadas usando un analizador hemisférico concéntrico y esto da un espectro con una serie de picos de fotoelectrones. La energía de enlace de los picos es característica de cada elemento y las áreas de los picos se pueden usar para determinar la composición de los materiales superficie [9]. Se dice que es una técnica sensible a la superficie porque solo aquellos electrones generados a una profundidad mayor a 5 nm por debajo de la superficie no pueden escapar con suficiente energía para ser detectados [10].

La diferencia entre la energía del haz emitido ($h\nu$) y la energía cinética (EC) con la que el fotoelectrón sale luego de interactuar con la muestra, permite determinar la energía de enlace (EE) de los átomos de la muestra en estudio. La expresión que se asocia a este fenómeno es $EE = h\nu - EC$ donde h = constante de Planck y ν = frecuencia de la onda. Cuando se emite un fotoelectrón, un electrón del nivel energético superior cae a la vacante del orbital interno, provocando un exceso de energía que da lugar a la emisión de un segundo electrón o electrón Auger [11].

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo Multitécnica UniSpecs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y la fuente de rayos X con un ánodo de Mg operado a 200 W. Las muestras fueron tratadas en flujo de Ar (200 °C) ó H₂/Ar (400 °C) en la cámara de reacción del instrumento, dependiendo de la necesidad de la medida. Las regiones espectrales correspondientes al C 1s, O 1s, Si 2p, Si 2s, Ca 2p, Ca 3s, Al 2s, K 2p, Mn 2p, Fe 2p y Cu 2p se registraron para cada muestra. En el caso de los silicatos de litio también fue registrada la región del Li 1s y para los catalizadores las regiones de Ni 2p y Ni 3p. El

procesamiento de los espectros de XPS se usó el programa Casa XPS (Casa Software Ltd., UK).

II.2.6. Espectroscopía Raman

El efecto Raman se produce cuando la luz incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los átomos de esa molécula. El fotón incidente excita uno de los electrones a un estado virtual [12]. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama entonces dispersión Raman anti-Stokes [13]. Para que la molécula exhiba el efecto Raman es necesario un desplazamiento en la polarizabilidad molecular, o cantidad de deformación de la nube de electrones con respecto a la coordenada vibracional. La cantidad del desplazamiento de polarizabilidad determinará la intensidad de la dispersión Raman, siempre que el desplazamiento Raman sea igual al nivel vibracional que está involucrado [12].

Esta técnica fue utilizada en los materiales de captura para distinguir las diferentes fases de silicatos y en los catalizadores usados para analizar la formación de carbón. El equipo utilizado fue un espectrómetro LabRam (Horiba- Jobin-Yvon) acoplado a un microscopio Olympus (100X para pastillas y 50 X *in situ*), equipado con un detector CCD enfriado a -70°C utilizando efecto Peltier. La fuente de excitación fue de 532 nm proveniente de un láser de estado sólido Spectra Physics. La potencia del láser se fijó en 30 mW.

Raman operando: se realizaron empleando una celda Linkam de alta temperatura acoplada al espectrómetro, en la cual se colocaron 30 mg de sorbente y se siguió la evolución de las fases del material durante 2 ciclos completos de captura. Los gases a la

salida de la cámara fueron monitoreados en simultáneo utilizando un espectrómetro de masas Dymaxion Dycor marca AMETEK, el cual está equipado con una estación de bombeo Pfeiffer HiCube™ ECO. En todos los casos el flujo de gases de alimentación fue de 20 mL/min.

II.2.7. Espectroscopía infrarroja (IR)

Un espectrofotómetro con transformada de Fourier provee información mucho más rápida comparada con un espectrofotómetro tradicional [12]. El instrumento produce un rayo de radiación infrarroja, el cual es emitido desde una fuente de cuerpo negro brillante. Seguidamente, el rayo pasa a través de un interferómetro donde ocurre la codificación espectral [14]. La recombinación de rayos con diferentes longitudes de trayectoria en el interferómetro crea interferencias constructivas y destructivas que son llamadas interferograma. Luego, el rayo entra al compartimiento donde se encuentra la muestra y ésta absorbe una frecuencia de energía específica, esta absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, genera una transición de niveles vibracionales en una molécula, dentro del estado electrónico en que se encuentre la especie [14, 15].

La radiación reflejada que emerge de la muestra es recogida y dirigida hacia el detector del espectrómetro por un espejo cóncavo. Esta señal permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. Además la intensidad de estas bandas puede utilizarse para determinar la concentración de las especies en la muestra [15].

Para la realización de estos experimentos se empleó un equipo de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) marca Shimadzu IR Prestige-21, modelo 8101 M, equipado con un detector de alta sensibilidad DLATGS. Las muestras fueron diluidas con KBr en una proporción másica muestra:KBr igual a 1:18, posteriormente

fueron comprimidas aplicando una presión de 2 ton por 1 min. Los espectros fueron obtenidos con una resolución de 4 cm^{-1} y 40 escaneos de acumulación.

DRIFT in situ: se realizaron empleando una celda Linkam de alta temperatura acoplada a un espectrómetro Smiths Illuminator II JY. Los espectros se obtuvieron con una resolución de 4 cm^{-1} y 128 scans.

II.2.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica que permite obtener imágenes con alta resolución de las superficies. Las características principales de los microscopios de barrido son el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen [16]. La profundidad de campo permite que en las imágenes de SEM se puedan enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas. En un microscopio electrónico de barrido el cañón de electrones emite un haz fino con una determinada aceleración, el cual pasa a través de un sistema de lentes condensadores y de objetivo y es finalmente enfocado y barrido sobre la superficie de la muestra [16]. En esta interacción, la muestra emite electrones de baja energía (electrones secundarios), y estos son contabilizados mediante el empleo de un detector. La señal emitida procedente del detector se utiliza para modular la intensidad de haz de electrones de un monitor, el cual a su vez es barrido sobre la pantalla del monitor en forma sincronizada con el barrido del haz de electrones sobre la muestra, formándose así la imagen [17].

Esta técnica nos permite obtener información directa sobre la morfología y tamaño de las partículas de los materiales. El instrumento utilizado fue un microscopio Carl Zeiss NTS SUPRA 40.

II.2.9. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En un microscopio electrónico de transmisión la muestra es iluminada por un haz de electrones producidos en el cañón situado en la parte superior del microscopio. Antes de alcanzar la muestra, el haz de electrones es modificado por las lentes condensadoras y la abertura objetiva para mejorar la coherencia del haz [18].

Cuando el haz interactúa con la muestra tienen lugar varios procesos: procesos elásticos en que los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía y procesos inelásticos en que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material [18]. La lente objetivo, situada debajo y alrededor de la muestra, focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen intermedia. El hecho de que los electrones estén cargados permite que tras un fenómeno de difracción equivalente al que ocurre con los rayos X, los electrones dispersados puedan ser focalizados para formar una imagen [5]. Los equipos utilizados para la adquisición de las imágenes fueron:

- Microscopio electrónico de transmisión (JEOL modelo JEM-2100F) de 200 kV con cañón de emisión de campo tipo Schottky (FEG), con lente de alta resolución con resolución puntual de 0,2 nm, y límite de información de 0,12 nm (Centro Científico Tecnológico Santa Fe, Argentina).

- Microscopio electrónico de transmisión (JEOL modelo JEM-2100 plus) de 200kV cañón de electrones con filamento emisión termoiónica de hexaboruro de lantano (LaB_6), lente de alta resolución con resolución puntual de 0,2 nm (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, España).

Ambos microscopios están equipados con unidad de barrido (STEM). Con detectores incorporados para obtener imágenes en los siguientes modos: campo brillante (HRTEM),

campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-TEM), campo oscuro (DF) y campo brillante (BF) con resolución de 0,5 nm.

II.2.10. Análisis textural por fisisorción de N₂

La adsorción de gases se usa ampliamente para determinar el área de un material finamente dividido o poroso. De la isoterma se obtiene el volumen de la monocapa V_m , expresada como un volumen de gas en condiciones normales [19]. El área superficial del sólido se obtiene multiplicando el valor del número de moléculas de la monocapa por el área de una molécula de adsorbato, según la ecuación:

$$A = \frac{V_m a_m N \times 10^{-18} \text{ m}^2 / \text{g}}{22,414} \quad \text{Ecuación II. 4}$$

Donde V_m es el volumen de la monocapa en cm³ (STP) g⁻¹; a_m es el área de la molécula de adsorbato en nm²; N es el número de Avogadro; 22,414 es el volumen molar de un mol de gas ideal en condiciones normales en cm³/g y A es la superficie específica.

La forma más común de calcular la superficie específica de un sólido, a partir de adsorción de gases, es hallar el valor de la monocapa a partir de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) para describir la isoterma [19, 20]. Esta descripción se basa en el trabajo de Langmuir, pero con una extensión de la teoría más allá del modelo de la monocapa, hasta la adsorción en multicapa. La superficie del sólido se considera como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio dinámico con el adsorbato, donde la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos iguala la velocidad de evaporación de las moléculas en lugares ocupados. La ecuación que describe este estado se escribe normalmente como:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1 + (C - 1) \frac{P}{P_0}}{V_m C} \quad \text{Ecuación II. 5}$$

Donde V_m es la capacidad de la monocapa; C es una constante; P es la presión de equilibrio y P_0 es la presión de saturación del vapor.

V_m y C se pueden obtener de la representación del primer término de la ecuación $P/V(P_0-P)$ frente a P/P_0 , donde V es el volumen de gas adsorbido a una presión relativa (P/P_0) expresado en $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ en condiciones normales. Esta representación tiene una parte lineal en un rango limitado de presiones relativas en el que se produce la adsorción en monocapa [19]. El rango de linealidad puede variar considerablemente dependiendo de la naturaleza del sólido. Para las isothermas tipos II y IV el rango varía entre 0,05 y 0,35 de presión relativa, mientras que para las de isothermas tipo I suele estar a presiones relativas entre 0,02 y 0,12 [19, 20].

Se midieron las isothermas de adsorción/desorción, usando un sortómetro marca MICROMERITICS modelo ASAP 2020, equipado para fisisorción y quimisorción. Antes de realizar las medidas, las muestras fueron desgasadas a 90°C por 1 h y luego a 200°C por 8 h. Las rampas de calentamiento empleadas fueron de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

II.2.11. Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada consiste en la reducción de un sólido mediante una corriente gaseosa y en un dispositivo que permite variar la temperatura en forma programada. Los objetivos de esta técnica son principalmente encontrar las condiciones de reducción más eficientes, identificar las fases soportadas y las interacciones con el soporte y caracterizar sistemas complejos, como catalizadores dopados y bimetálicos y determinar así el papel de este segundo componente (efecto promotor).

Generalmente el gas reductor es hidrógeno diluido en un gas inerte, la información química se obtiene analizando la variación de la concentración del mismo como consecuencia de la reducción [21]. Los procesos de reducción son denominados procesos

volumétricos y el grado de reducción (como función de la temperatura y la presión parcial de H_2) es interpretado en términos del mecanismo por el cual ocurre [21]. Dos modelos pueden interpretar el proceso de reducción: el modelo de nucleación y de contracción de esfera. En el primer caso, de acuerdo al mecanismo de nucleación, la reducción comienza después de una temperatura tal que lleva a la formación de un núcleo de producto sólido. Durante la nucleación, los iones de oxígeno son removidos con la formación progresiva de sólido metálico y las moléculas de hidrógeno y oxígeno difunden a la interface óxido/metal/atmósfera. Si el proceso de nucleación es muy rápido, el segundo mecanismo (contracción de esfera) no puede ser distinguido [22]. El resultado del proceso de reducción, en este caso, es el cubrimiento de la partícula de óxido sólida con una capa delgada de producto metálico.

De la experiencia de reducción a temperatura programada se obtienen una serie de picos, cada uno de ellos representa la reducción de una especie química particular del sólido. La posición cada pico en el perfil, determina la naturaleza química y el entorno de la especie, mientras que el área del pico refleja la concentración del componente presente en el sólido [22].

Esta técnica se llevó a cabo en un equipo Micromeritics AutoChem II, previo a la medida se realizó tratamiento en inerte a 300 °C por 30 minutos. Las medidas de TPR se realizaron con 60 mL/min de flujo de H_2 al 5% abarcando un rango de temperatura desde 50 °C hasta 1000 °C, empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

II.3. Medidas de captura de CO₂

La capacidad de captura de los materiales fue analizada mediante dos técnicas, medidas de desorción a temperatura programada de CO₂ (CO₂-TPD) y por termo-gravimetría (TGA). En ambos casos, una medida de captura involucró 3 etapas, pretratamiento, captura y regeneración.

(i) Pretratamiento: se realiza previo a todas las medidas con el fin de eliminar los carbonatos que se hayan generado en las muestras por exposición prolongada al ambiente. La etapa se lleva a cabo mediante calentamiento en flujo inerte (N₂) desde temperatura ambiente hasta 700 °C, esta temperatura se mantiene por 15 minutos y luego se baja hasta la temperatura de captura que se desea evaluar. Todos los procesos de calentamiento y enfriamiento fueron realizados a 10 °C/min.

(ii) Captura: durante esta etapa la muestra se alimenta isotérmicamente con una corriente de CO₂ durante 1, 2 o 3 h. La concentración de CO₂ empleada en la corriente de alimentación fue de 50%, exceptuando las evaluaciones del efecto de la presión parcial de CO₂.

(iii) Regeneración: para desorber el CO₂ capturado, se calienta la muestra en inerte desde la temperatura de captura evaluada hasta los 700 °C y ésta se mantiene por 15 minutos.

Cuando se realizaron test de estabilidad durante varios ciclos de captura/desorción, después de la etapa (iii) se realizan nuevamente las etapas de captura (ii) y regeneración (iii) hasta alcanzar la cantidad de ciclos que se desean evaluar.

II.3.1. TPD-CO₂

Las medidas de CO₂-TPD fueron realizadas en un sistema que consta de dos reactores de lecho fijo acoplados a un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC-8A) con detector de ionización de llama. En el primer reactor se cargaron 50 mg de material y se alimentó un flujo total de 60 mL/min. Cuando se realiza la etapa de regeneración (iii) los efluentes de este reactor son alimentados al segundo reactor (metanador), el cual opera a 400 °C con un catalizador de Ni. Al metanador también se alimenta una corriente de H₂ que junto con el CO₂ desorbido es convertido a CH₄ y enviado al cromatógrafo de gases. La cuantificación del CO₂ es realizada mediante procesamiento de la señal FID y calculada mediante la siguiente expresión:

$$mgCO_2/mgMat = \frac{A * F * MW_{CO_2}}{SW} \quad \text{Ecuación II.6}$$

Donde A es el área de la señal FID, F es un factor de calibración calculado mediante un estándar de CaCO₃, MW_{CO_2} es el peso molecular del CO₂ y SW es el peso exacto cargado de sorbente en mg.

El diagrama de flujo del sistema empleado para realizar las medidas de CO₂-TPD se muestra en la Figura II.3.

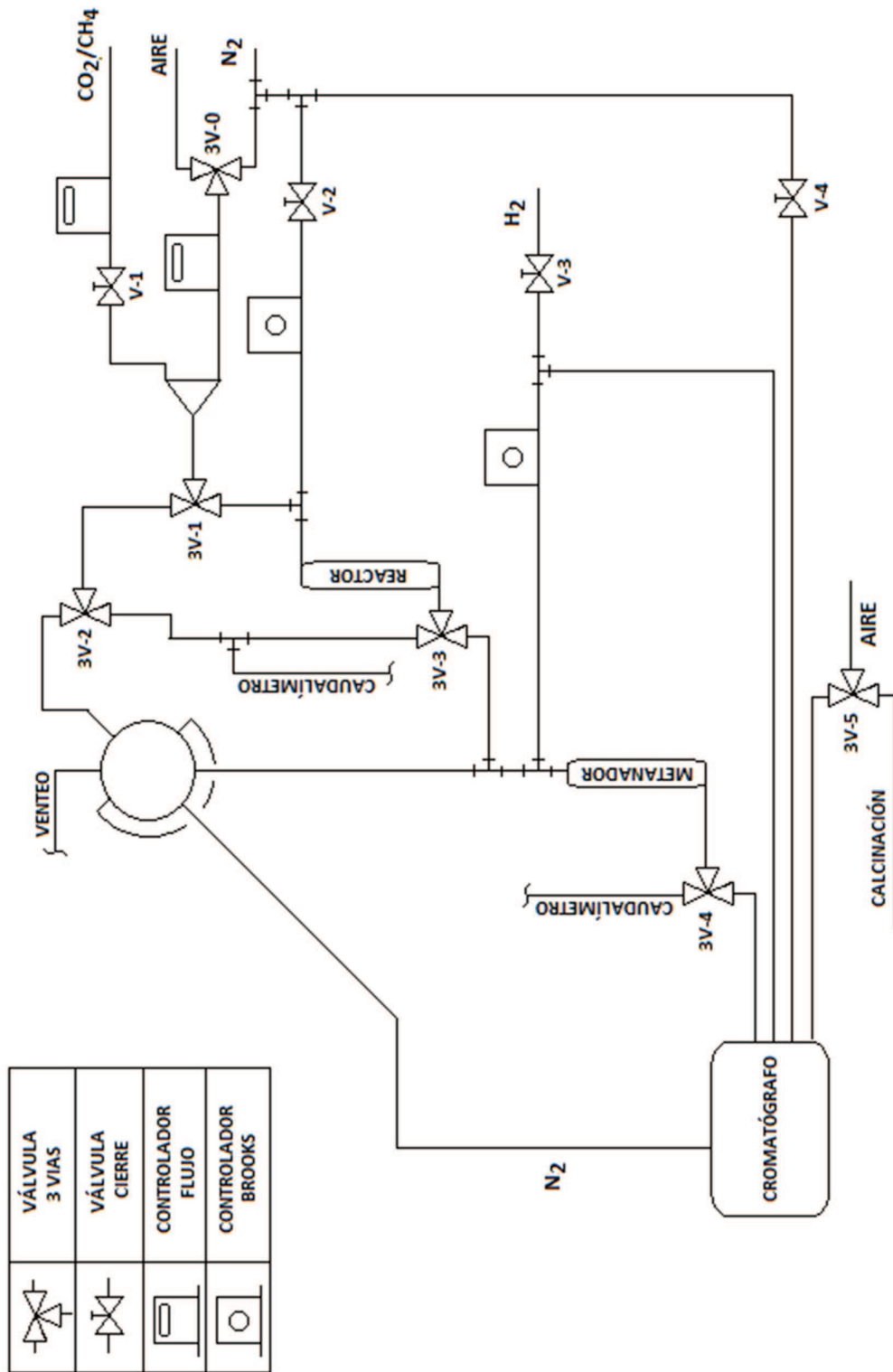


Figura II.3. Esquema del sistema en el que se realizaron las medidas de CO₂-TPD.

II.3.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las medidas se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico (Mettler Toledo Star, TGA/SDTA 851). Utilizando un crisol de alúmina de 70 μ l se cargaron entre 10 y 15 mg de muestra para cada experimento, el flujo total utilizado fue siempre de 60 mL/min y se emplearon temperaturas de captura de 500, 550, 590 y 610 °C. La ganancia de masa registrada durante la etapa de captura (ii) es asociada directamente a la cantidad de CO₂ capturado. En este equipo se evaluó el efecto de la presión parcial de CO₂ en las muestras empleando alimentaciones con 10, 30 y 50% de CO₂ durante la etapa de captura.

II.4. Evaluación Catalítica

II.4.1. Sistema de lecho fijo

El comportamiento de los catalizadores fue evaluado en la reacción de reformado seco de metano empleando un reactor de lecho fijo convencional de 6 mm de diámetro interno. Previo a la medida de reacción todos los catalizadores fueron reducidos realizando el calentamiento en una mezcla H₂/Ar al 50% hasta 600 °C y manteniendo esta temperatura durante 3 h. Posteriormente, se alimentó el flujo de reactivos con una relación CO₂:CH₄:Ar igual a [1:1:1] y un flujo total de 30 mL/min. La masa de catalizador empleada varió entre 40 y 45 mg dependiendo de la velocidad espacial a evaluar. La temperatura de reacción fue de 600 °C y la presión de 1 atm. Tanto los gases efluentes del reactor como la alimentación del mismo, fueron analizados mediante cromatografía gaseosa. El CH₄ y el CO₂ en un cromatógrafo marca Shimadzu (modelo GC- 8A) equipado con una columna rellena con Porapak, utilizando He como gas de arrastre. El H₂ y el CO fueron analizados en un cromatógrafo gaseoso marca SR18610C, equipado con una columna rellena con zeolita A, usando Ar como gas carrier.

II.4.2. Reactor de membrana

Para evaluar el rendimiento de los diferentes catalizadores las relaciones de reactivos utilizadas fueron $[\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{Ar}]$ igual a: [1:1:0:4,5], [1:1:0,3:4,2], [1,9:1:0:3,6] y [1,9:1:0,3:3,3]. La temperatura de reacción fue de 550 °C y la presión de 1 atm. La reacción de reformado seco se caracteriza porque está limitada por el equilibrio termodinámico y, además porque es altamente endotérmica. Luego de superar los 650 °C se obtienen conversiones de CH_4 mayores al 50 %. Sin embargo, cuando se emplea un reactor de membrana se logran conversiones similares trabajando a menor temperatura.

El reactor de membrana (Figura II.4) consiste en un tubo de cuarzo con un diámetro interno de 9 mm, en el cual se adaptó mediante uniones de acero inoxidable Swagelock, una membrana comercial densa de Pd-Ag (REB Research and Consulting) de selectividad infinita para el hidrógeno, esta membrana tiene como límite de temperatura de trabajo $T_{\text{máx}} < 600$ °C. En el espacio anular entre la membrana y el tubo de cuarzo, se empaca la masa de catalizador tamizado (MESH 40/70) diluida con cuarzo molido (MESH 20/70) con el fin de tener la altura necesaria de lecho catalítico. Los reactivos entran al sistema de reacción por el lado retenido de la membrana, reaccionando en el lecho catalítico. El H_2 producido permea hacia el lado del permeado y éste a su vez es evacuado del sistema por un gas de arrastre, permitiendo así mantener la fuerza impulsora entre ambos lados de la membrana.

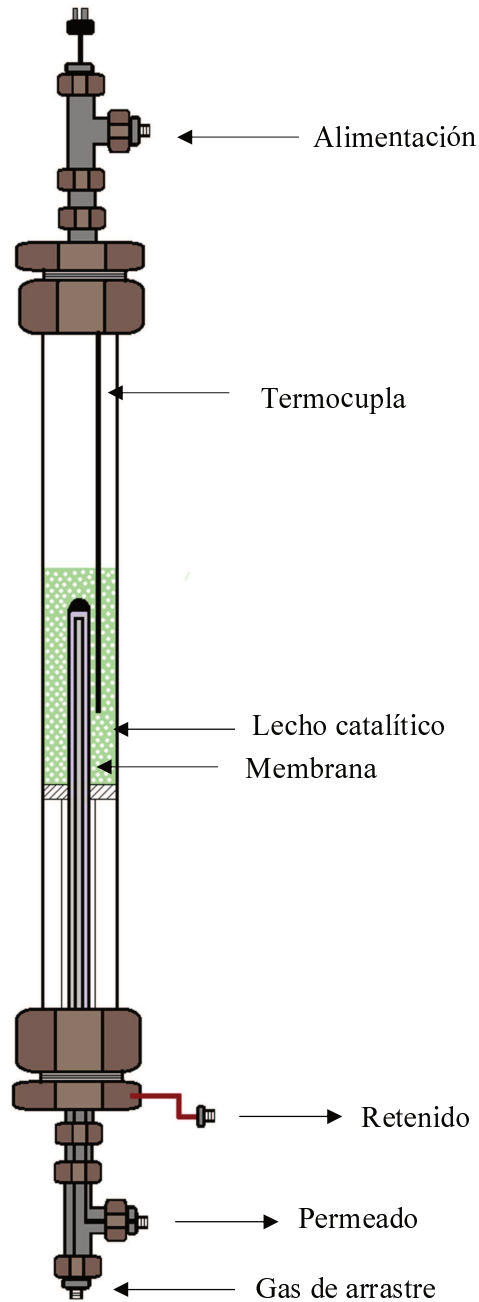


Figura II.4. Esquema de un reactor de membrana

Se evaluó el catalizador utilizando 6 cm^2 de área de permeación, la masa de catalizador utilizada fue de 0,5 g y se diluyó con 2,5 g de cuarzo. Con esta masa de catalizador diluido, se obtuvo una altura de lecho catalítico que permitió obtener el área de permeación deseada más el lecho de 1 cm por encima de la membrana (Figura II.4). Con una altura de lecho de 0,8 cm por encima de la membrana fue suficiente para hacer reaccionar el 5%

de O₂ alimentado durante el CRM. De esta manera se evitaron los daños que puede causar el oxígeno en contacto con la aleación de Pd.

Las conversiones y las velocidades de reacción para metano y dióxido de carbono se calcularon de la siguiente forma:

$$X_{CH_4} = \frac{[CH_4]_{entrada} - [CH_4]_{salida}}{[CH_4]_{entrada}} \quad \text{Ecuación II. 6}$$

$$X_{CO_2} = \frac{[CO_2]_{entrada} - [CO_2]_{salida}}{[CO_2]_{entrada}} \quad \text{Ecuación II. 7}$$

$$r_{CH_4} = \frac{X_{CH_4} F_t y_{CH_4}}{W} \quad \text{Ecuación II. 8}$$

$$r_{CO_2} = \frac{X_{CO_2} F_t y_{CO_2}}{W} \quad \text{Ecuación II. 9}$$

Donde X_{CH_4} es la conversión de metano; X_{CO_2} la conversión de dióxido de carbono; $[CH_4]_{entrada}$ la concentración de metano en los gases de alimentación; $[CH_4]_{salida}$ la concentración de metano en los productos de reacción; $[CO_2]_{entrada}$ la concentración de dióxido de carbono en los gases de alimentación; $[CO_2]_{salida}$ la concentración de dióxido de carbono en los productos de reacción; r_{CH_4} la velocidad de reacción de metano; r_{CO_2} la velocidad de reacción de dióxido de carbono; F_t el flujo total de alimentación; y_{CO_2} la fracción de dióxido de carbono en la alimentación; y_{CH_4} la fracción de metano en la alimentación y W la masa de catalizador.

El esquema del sistema empleado para realizar las medidas del reactor de membrana se presenta en la Figura II.5.

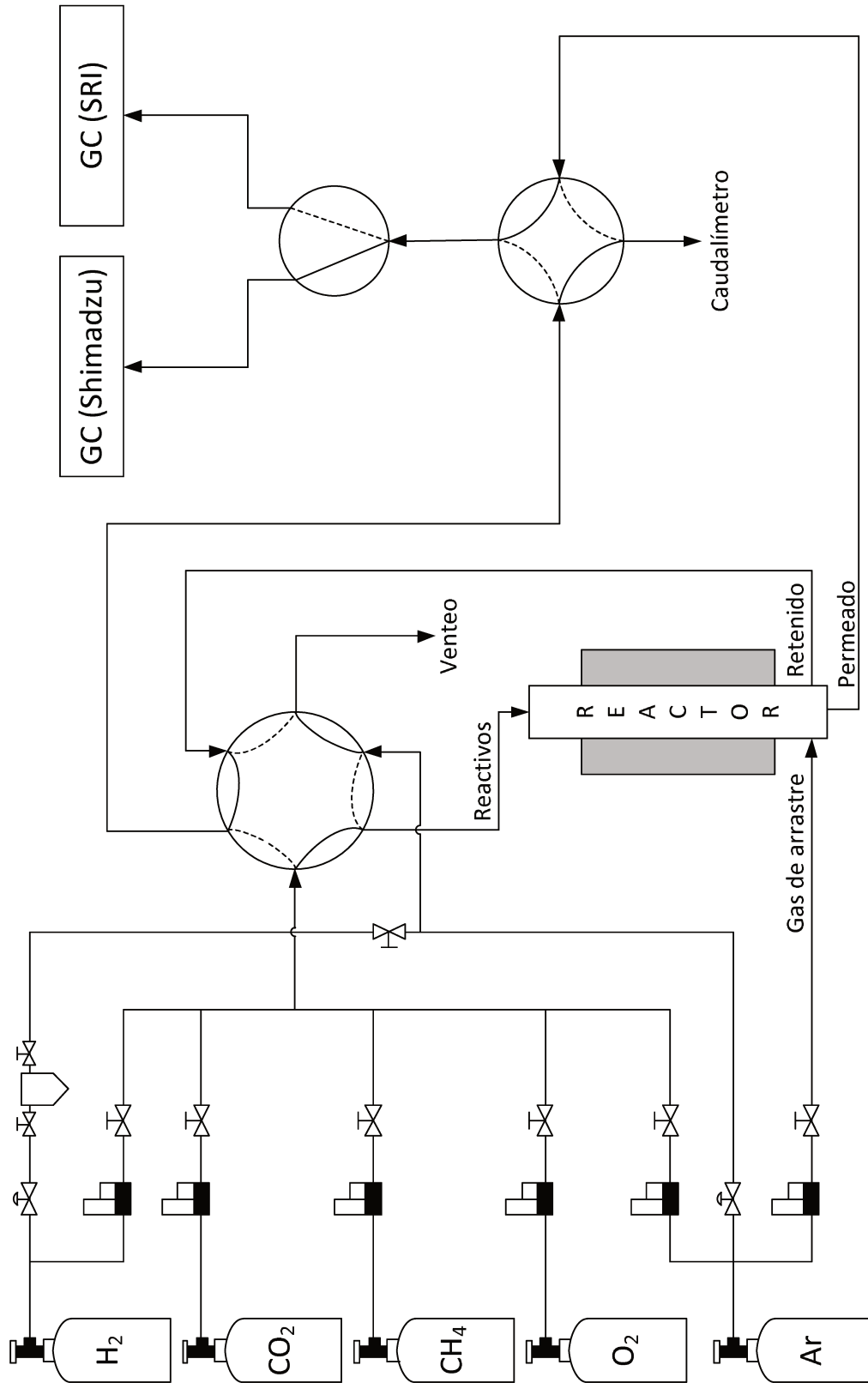


Figura II.5. Esquema del sistema de reacción con reactor de membrana [23].

Estabilización/activación de las membranas de Pd/Ag

Antes de realizar medidas en el reactor de membrana, ésta debe ser activada/estabilizada. Este procedimiento se realiza alimentando argón por ambos lados de la membrana y se calienta hasta 550 °C con una velocidad de calentamiento de 0,5 °C/min. Estando el sistema a esta temperatura, se alimenta H₂ puro del lado retenido mientras del lado permeado sigue fluyendo argón (10 mL/min). Luego de 20 horas bajo estas condiciones se evaluó la separación de la membrana a diferentes condiciones, para esto se efectuaron medidas de permeación alimentando 100 mL/min de H₂ al 10% por el lado del retenido. Los flujos de gas de arrastre (permeado) utilizados fueron 10, 30, 50, 70 y 90 mL/min, bajo cada una de la condiciones se midió la concentración de H₂ en ambas salidas del reactor de membrana (retenido y permeado).

Medidas de permeación a diferentes temperaturas

Después de estabilizar y caracterizar la membrana, se realizaron medidas de permeación a diferentes temperaturas. La permeación de H₂ a través de la membrana de Pd/Ag se midió utilizando un reactor de membrana y una presión trans-membrana de 20 kPa, las temperaturas evaluadas fueron 400, 450, 500 y 550 °C. El reactor cargado con lana de cuarzo se calentó en flujo de Ar a 400 °C y luego se alimentó un flujo de 60 mL/min de hidrógeno puro por el lado retenido, sin utilizar gas de arrastre (permeado). Las medidas de permeación se realizaron midiendo el flujo por ambos lados de la membrana a las diferentes temperaturas. Como la permeación se expresa por unidad de área, se determinó la altura de la membrana que se encuentra en la zona isotérmica del horno.

II.5. Referencias

- [1] A. Choudhary, R. Mazumder, S. Bhattacharyya, P. Chaudhuri, Synthesis and Characterization of Li_4SiO_4 Ceramics from Rice Husk Ash by a Solution-Combustion Method, *Fusion Sci. Technol.*, 65 (2017) 273-281.
- [2] A. Na Rungsi, A. Luengnaruemitchai, S. Wongkasemjit, N. Chollacoop, S.-Y. Chen, Y. Yoshimura, Influence of silica sources on structural property and activity of Pd-supported on mesoporous MCM-41 synthesized with an aid of microwave heating for partial hydrogenation of soybean methyl esters, *Appl. Catal., A*, 563 (2018) 80-90.
- [3] H. Arbag, S. Yasyerli, N. Yasyerli, G. Dogu, Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 2296-2304.
- [4] A.K. Chatterjee, 8 - X-Ray Diffraction, in: V.S. Ramachandran, J.J. Beaudoin (Eds.) *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2001, pp. 275-332.
- [5] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), (2002).
- [6] W.W. Wendlandt, Thermal Analysis, *Anal.Chem.*, 19 (1985).
- [7] A.S. Mukasyan, DTA/TGA-Based Methods, in: I.P. Borovinskaya, A.A. Gromov, E.A. Levashov, Y.M. Maksimov, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev (Eds.) *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, Elsevier, Amsterdam, 2017, pp. 93-95.
- [8] T.C. Huang, 6.1 - XRF: X-Ray Fluorescence, in: C.R. Brundle, C.A. Evans, S. Wilson (Eds.) *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann, Boston, 1992, pp. 338-348.

- [9] J.L.G. Fierro, Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts, *Methods of Surface Analysis, Stud. Surf. Sci. Catal.*, 57 (1990) 71-78.
- [10] M. Aziz, A.F. Ismail, Chapter 5 - X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), in: N. Hilal, A.F. Ismail, T. Matsuura, D. Oatley-Radcliffe (Eds.) *Membrane Characterization*, Elsevier (2017), pp. 81-93.
- [11] D. Brigg, M.P. Seah, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Practical Surface Analysis*, 1 (1990).
- [12] J.M. Chalmers, P.R. Griffith, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Wiley, (2001).
- [13] J.G. Grasselli, B.J. Bulkin, *Analytical Raman Spectroscopy*, 1991.
- [14] B.C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press (2011).
- [15] B.H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley, (2004).
- [16] P. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanand, *Electron Microscopy and Analysis*, Wiley, (2001).
- [17] M. Abd Mutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, J. Jaafar, Chapter 9 - Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy, in: N. Hilal, A.F. Ismail, T. Matsuura, D. Oatley-Radcliffe (Eds.) *Membrane Characterization*, Elsevier (2017), pp. 161-179.
- [18] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science*, (2009).
- [19] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [20] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1723-1732.

[21] A. Jones, B. D. Mc Nicol, M. Dekker, Temperature-programmed reduction for solid material characterization, Inc New York, (1986).

[22] M. Fadoni, L. Lucarelli, Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications, in: A. Dąbrowski (Ed.) Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier (1999), pp. 177-225.

[23] B. Faroldi, Desarrollo y optimización de catalizadores de Ru para la obtención de hidrógeno de alta pureza en reactores de membrana a partir de gas natural, INCAPE, Universidad Nacional del Litoral, 2012.

Capítulo III

Aprovechamiento de la cáscara de arroz para la obtención de sílice

Se desarrollaron diferentes protocolos para obtener sílice a partir de la cáscara de arroz y de las cenizas provenientes del proceso de gasificación de las mismas, los materiales silíceos fueron caracterizados por DRX, SEM, fisisorción de nitrógeno y FRX. Dependiendo del protocolo de obtención aplicado, los sólidos presentaron diferentes propiedades texturales y grados de pureza, siendo el contenido de SiO_2 superior al 91% en todos los casos.

Adicionalmente, se sintetizaron materiales mesoporosos tipo MCM-41, usando una solución de silicato de sodio generada durante la extracción de sílice a partir de las cenizas. La síntesis hidrotérmal se realizó mediante la irradiación del gel en un horno microondas por 5 h a 70 °C, este tiempo es menor al empleado en una síntesis hidrotérmal convencional de este tipo de material.

III.1. Introducción

El arroz es una fuente primaria de alimento para billones de personas, la producción global es de aproximadamente 600 millones de toneladas de arroz por año. Específicamente, en la provincia de Santa Fe la producción fue de 154 000 toneladas (cosecha 2018/2019), correspondiendo a un 15% de la producción total de arroz en Argentina [1]. Por cada tonelada de arroz cosechado que es procesado, se producen cerca de 220 kg (22%) de cáscara de arroz, convirtiéndola en un residuo agrícola muy abundante para los países productores de este alimento. En los últimos años, se ha trabajado fuertemente en el desarrollo de tecnologías que permitan darle mayor valor

agregado a la cáscara de arroz, sin embargo, el alto contenido de sílice ($\approx 20\%$) limita su aplicación en muchos procesos [2].

Actualmente, dentro de los usos que se le da a este residuo se destacan: la construcción de "camas" en la explotación avícola, la reutilización en el suelo como fertilizante y facilitador de drenaje, en procesos de aislación térmica, como fuente de energía renovable y como aditivo para el concreto. Sin embargo, la disposición final de la cáscara de arroz sigue siendo un problema para las empresas, debido a que los costos de almacenamiento y transporte son muy elevados por el gran volumen que ocupa, siendo mayor este costo que el valor económico del residuo. Por tal motivo, la mayor parte de las cáscaras de arroz son quemadas al aire libre causando problemas ambientales y de salud, especialmente en países en vía de desarrollo [2, 3].

En este capítulo se planteó estudiar diferentes protocolos que permitan la obtención de sílice de alta pureza, a partir de la cáscara de arroz y de las cenizas producidas después de realizar un proceso de gasificación. Cada material fue caracterizado para estudiar la pureza, la superficie específica y el porcentaje de recuperación obtenido mediante cada protocolo. Las diferencias en las características de los materiales, brindan una amplia gama de aplicaciones en diferentes procesos, confirmando un mayor valor agregado a este residuo agroindustrial que es producido en la provincia de Santa Fe.

En esta Tesis, los materiales obtenidos fueron posteriormente utilizados en la síntesis de silicatos de litio empleados en la captura de CO_2 a alta temperatura, y en la preparación de catalizadores de Ni evaluados en la reacción de reformado de metano.

III.2. Obtención de sílice a partir de la cáscara de arroz

La obtención de sílice a partir de la cáscara de arroz es un proceso que ha tomado gran importancia en los últimos años. Específicamente, se busca producir sílice de alta pureza mediante procesos simples, para que ésta pueda ser utilizada en diferentes industrias y conferirle así un mayor valor agregado. Los desarrollos encontrados en la literatura muestran que este proceso promete ser una de las mejores soluciones al problema de disposición final de este residuo [4-6].

III.2.1. Propiedades de la cáscara de arroz

La cáscara de arroz con la que se trabajó durante la Tesis fue obtenida de un molino arrocero (Los Cerrillos S.A.), el cual se encuentra ubicado en la provincia de Santa Fe. La caracterización inicial de este residuo fue realizada mediante análisis termogravimétrico dinámico en atmósfera controlada de aire, abarcando un rango de temperatura desde 30 a 900 °C y empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Este experimento permitió conocer los procesos que ocurren en el material y que implican una pérdida de masa, determinando ciertas propiedades del material de partida.

La Figura III.1 muestra los resultados del análisis para una alícuota de cáscara de arroz, la curva obtenida indica que la pérdida de masa ocurre en tres etapas. Inicialmente se observa una primera pérdida de masa comprendida entre 30 y 100 °C, este cambio representa un 40% en peso de la masa inicial, es una etapa rápida y está principalmente asociada con la evaporación de humedad presente en la muestra. La segunda etapa se da entre 250 y 350 °C, la masa asociada con este cambio puede deberse a la degradación de la celulosa y hemicelulosa presente en la cáscara de arroz [7]. El cambio observado en esta segunda etapa corresponde a un 25% de la masa húmeda cargada inicialmente, sin embargo, en base seca corresponde a un 42%. Este porcentaje es similar al encontrado

por otros autores para el contenido de celulosa y hemicelulosa en la cáscara de arroz [5, 8, 9]. La tercera y última pérdida de masa se encuentra entre 350 y 550 °C, ésta corresponde a un 20% de la masa inicial cargada y está principalmente asociada al proceso de descomposición de la lignina y de combustión de los residuos carbonosos [10].

Luego de los 550 °C no se presentaron cambios de masa hasta los 900 °C, indicando el agotamiento completo de los componentes volátiles y orgánicos del material. El porcentaje del material que no se descompone durante el experimento corresponde al material inorgánico presente y representa un porcentaje del 15% en base húmeda y del 25% en base seca. Este material inorgánico está compuesto principalmente por óxido de silicio, el cual es el material de interés en esta Tesis [11].

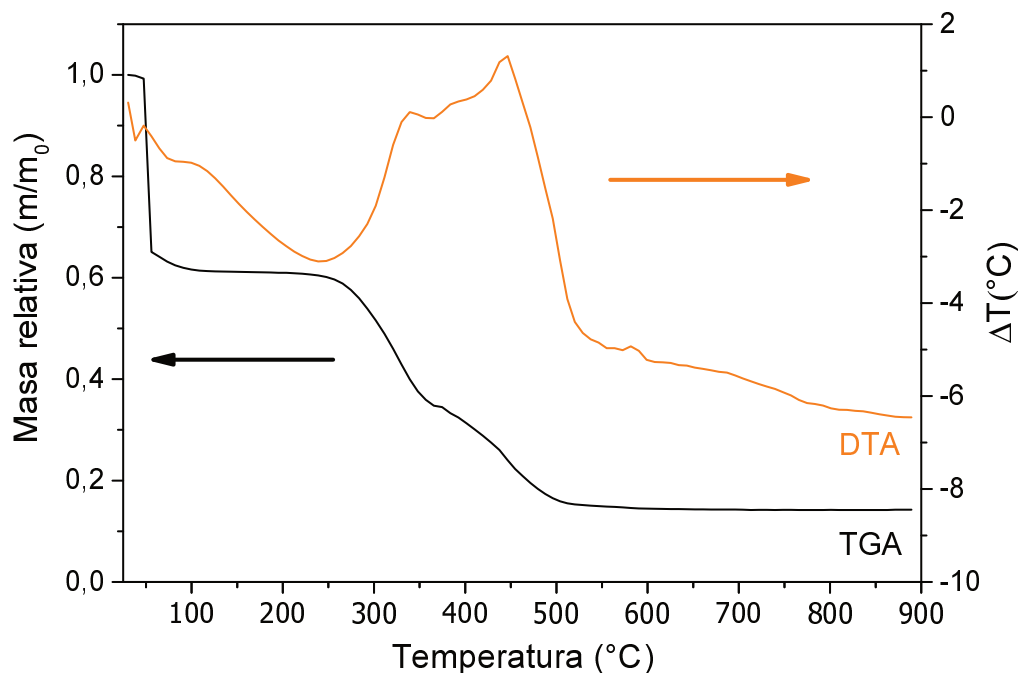


Figura III.1. Análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) para la cáscara de arroz en atmósfera de aire. Flujo total 30 mL/min y rampa de 10 °C/min.

La Figura III.1 también muestra los resultados del análisis térmico diferencial (DTA), los datos de este análisis fueron adquiridos simultáneamente a la experiencia de TGA

realizada y muestran las diferencias de temperatura que presenta la muestra con respecto a una referencia que es inerte ante los tratamientos que se realizan en el equipo. Esta técnica permite estimar la naturaleza de los procesos que ocurren como cambios en la estructura, cristalización, sublimación, combustión, etc [12].

Las variaciones en la temperatura de la muestra durante cada una de las etapas fueron acordes a los procesos asignados. En la primera pérdida de masa se observa en el DTA un proceso endotérmico correspondiente a la evaporación de la humedad, mientras que en las etapas dos y tres los procesos son principalmente exotérmicos y corresponden a la degradación de la hemicelulosa, celulosa y lignina, así como también, a la combustión de los residuos carbonosos presentes en el material luego de estos procesos de degradación [4, 11].

En la literatura se reporta que la temperatura a la cual se presenta el máximo de los picos para cada una de las etapas, puede variar significativamente con el contenido de metales presentes en la muestra de la cáscara de arroz [9]. Sonobe et al. reportaron que la presencia de estos metales alcalinos o alcalinotérreos reduce la energía de activación de los procesos de degradación térmica, disminuyendo la temperatura donde se alcanza la descomposición completa del material orgánico [7]. Particularmente, las cáscaras de arroz en estudio presentaron una eliminación completa del material orgánico a 550 °C.

III.2.2. Tratamientos de lavado y quemado controlado

Los trabajos de investigación realizados sugieren que al realizar etapas de lavado con HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃, NH₄OH y NaOH, empleando agitación y temperatura controlada, se pueden remover impurezas metálicas y obtener sílice con alta superficie específica [13-15].

En este sentido, se planteó evaluar diferentes tratamientos de lavado con el objetivo de analizar las diferencias en los materiales obtenidos. Se realizaron 3 procedimientos de lavado, en HCl 3M (100 °C) y en agua destilada a dos temperaturas diferentes (30 y 100 °C), empleando agitación magnética por 1 h. Posterior a estos tratamientos, las cáscaras tratadas con ácido fueron lavadas con agua destilada hasta obtener un pH neutro en la solución de enjuague. Luego, las cáscaras se secaron en estufa a 80 °C por 24 h y fueron quemadas en mufla a 550 °C por 6 h, empleando una rampa de calentamiento de 4,4 °C/min. La temperatura de quemado fue fijada teniendo en cuenta la caracterización realizada mediante análisis termogravimétrico (Figura III.1), donde se observó que a 550 °C se elimina todo el material orgánico presente en el residuo.

Con el fin de analizar el efecto de cada uno de los lavados se calculó el porcentaje másico de recuperación en cada una de las etapas del protocolo de purificación. Este porcentaje fue definido como una relación porcentual entre la masa obtenida después de cada etapa y la masa inicial de cáscara de arroz tratada. La Tabla III.1 resume los porcentajes de recuperación calculados. Los resultados muestran que después del tratamiento de lavado y su posterior secado, los materiales que fueron tratados con agua (30 y 100 °C) mantienen un 60% de la masa inicial tratada. Este valor de recuperación es el mismo que se obtuvo en el análisis termogravimétrico después de la etapa donde se eliminó la humedad del material; indicando que el lavado con agua no implicó una remoción evidente de los componentes que conforman la estructura de la cáscara de arroz.

Por otro lado, en el material lavado con HCl 3M este porcentaje corresponde sólo a un 42% de la masa inicial, indicando que durante este tratamiento si hay una remoción de los componentes estructurales de la cáscara de arroz. Este comportamiento se debe a que los procesos de hidrólisis ácida de la celulosa y hemicelulosa pueden darse bajo las

condiciones a las que fue expuesto el material durante el tratamiento [15-17]. Los porcentajes de recuperación de material obtenido después de la etapa de quemado fueron de 18, 17,3 y 16,9% para los tratamientos con H₂O a 30°C, H₂O a 100 °C y HCl 3M a 100 °C, respectivamente. Estos valores, son muy parecidos entre sí y difieren levemente del porcentaje de material inorgánico obtenido mediante el análisis termogravimétrico (Figura III.1).

Tabla III.1. Porcentajes de recuperación para cada tratamiento, calculados después de la etapa de lavado y del quemado controlado.

Tratamiento	Lavado	Quemado
Lavado H ₂ O a 30 °C	60 %	18,0 %
Lavado H ₂ O a 100 °C	61 %	17,3 %
Lavado HCl a 100 °C	42 %	16,9 %

La Figura III.2 muestra las imágenes obtenidas con el estereoscopio para el material sin tratar y luego de ser tratado a 100 °C con H₂O o HCl 3M (sin quemar). De manera general, se observa que la cáscara de arroz está compuesta por varias capas estructurales. Particularmente se notan dos de ellas, la epidermis externa que presenta rugosidad y vellos superficiales, y la epidermis interna cuya superficie es lisa y libre de vellos [14]. Las Figuras III.2a y b son imágenes del material sin ningún tratamiento tomadas con dos magnificaciones. Éstas, muestran además de las dos capas anteriormente mencionadas, la presencia de manchas de coloración oscura y una pequeña cantidad de sedimentos sobre la superficie de las cáscaras. Las Figuras III.2c y d corresponden al material lavado con agua, en éstas se observa que la capa externa de las cáscaras mantiene la misma morfología del material sin tratar, sin embargo, se observa una coloración más uniforme en el material, indicando la posible remoción de impurezas y sedimentos. Por otro lado,

las cáscaras tratadas con HCl 3M (Figura III.2e y f) tienen cambios apreciables con respecto al material de partida, éstas presentan una coloración oscura y la capa externa se ve fuertemente modificada. Las vellosidades del material se encuentran más expuestas debido a la remoción de una parte del material orgánico mediante el proceso de hidrólisis ácida. Este resultado soporta la hipótesis realizada durante el análisis del porcentaje de recuperación después del lavado con ácido.

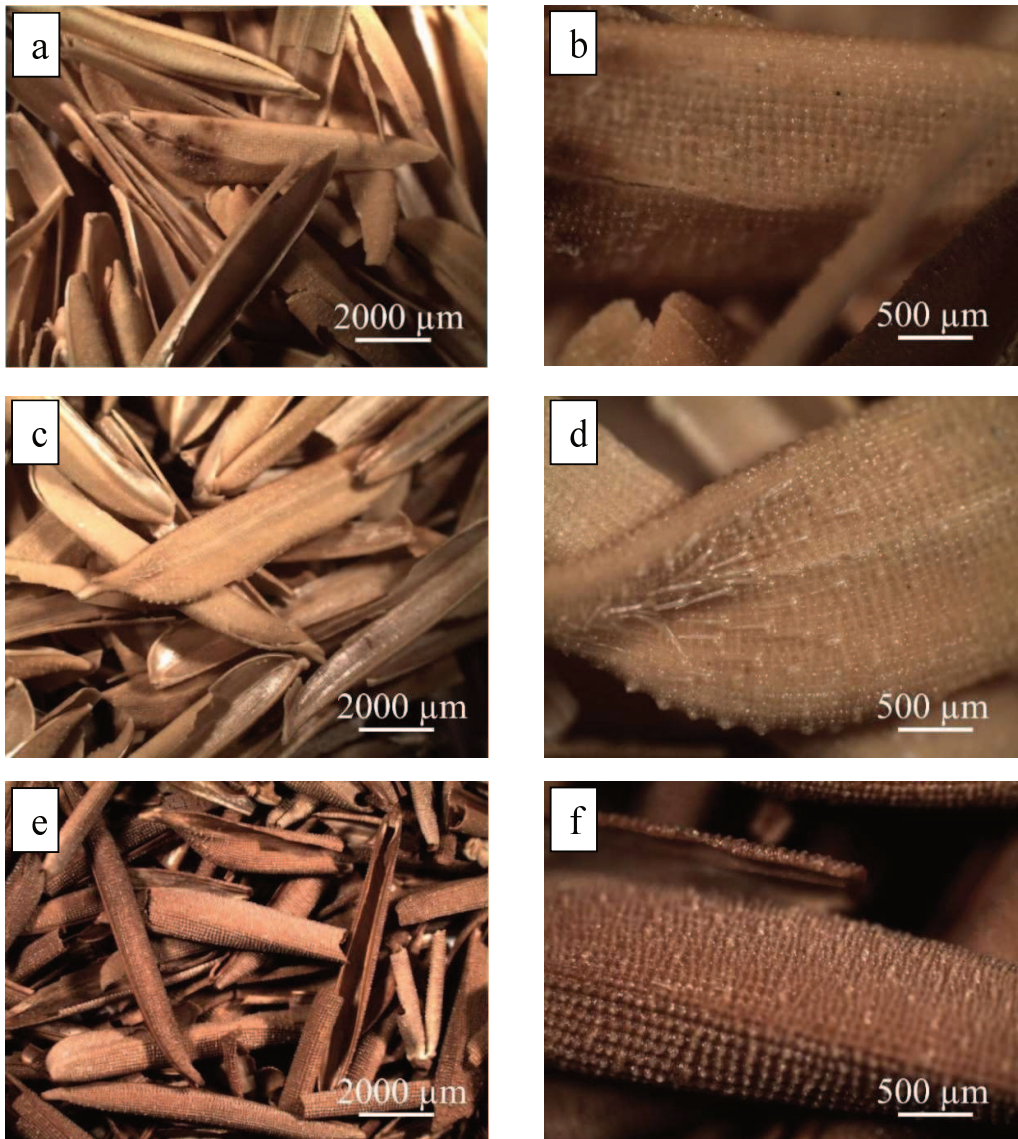


Figura III.2. Imágenes tomadas con un estereomicroscopio para los materiales a,b) sin tratar, c,d) tratado con H₂O a 100 °C y e,f) tratado con HCl 3M a 100 °C.

En la Figura III.2 también se observa que la estructura de la cáscara de arroz se conserva en todos los casos, esto se debe a que en la epidermis externa se encuentra distribuida homogéneamente la mayor cantidad de sílice en el material, y ésta no es afectada por los tratamientos realizados [14].

Después de realizar la etapa de quemado controlado a 550 °C, los materiales fueron observados nuevamente en el estereoscopio (Figura III.3). Las imágenes muestran que cuando no hubo tratamiento de lavado (Figura III.3a y b), el material final obtenido no presentó una coloración uniforme, lo cual puede deberse a la presencia de otros componentes en el material. Incluso, en algunas zonas se aprecia la presencia de residuos carbonosos, indicando que parte de éstas no alcanzaron a quemarse por completo.

El material obtenido luego del tratamiento con agua (Figura III.3c y d) posee una mayor remoción de las impurezas que estaban adheridas al material. Sin embargo, el mayor cambio es observado para el material obtenido del tratamiento con HCl 3M (Figura III.3e y f). Éste posee una coloración completamente blanca, lo cual es un indicativo de una pureza elevada. Esta coloración también fue reportada por otros autores que han realizado diferentes tratamientos de lavado con soluciones ácidas para obtener sílice de la cáscara de arroz [15-17].

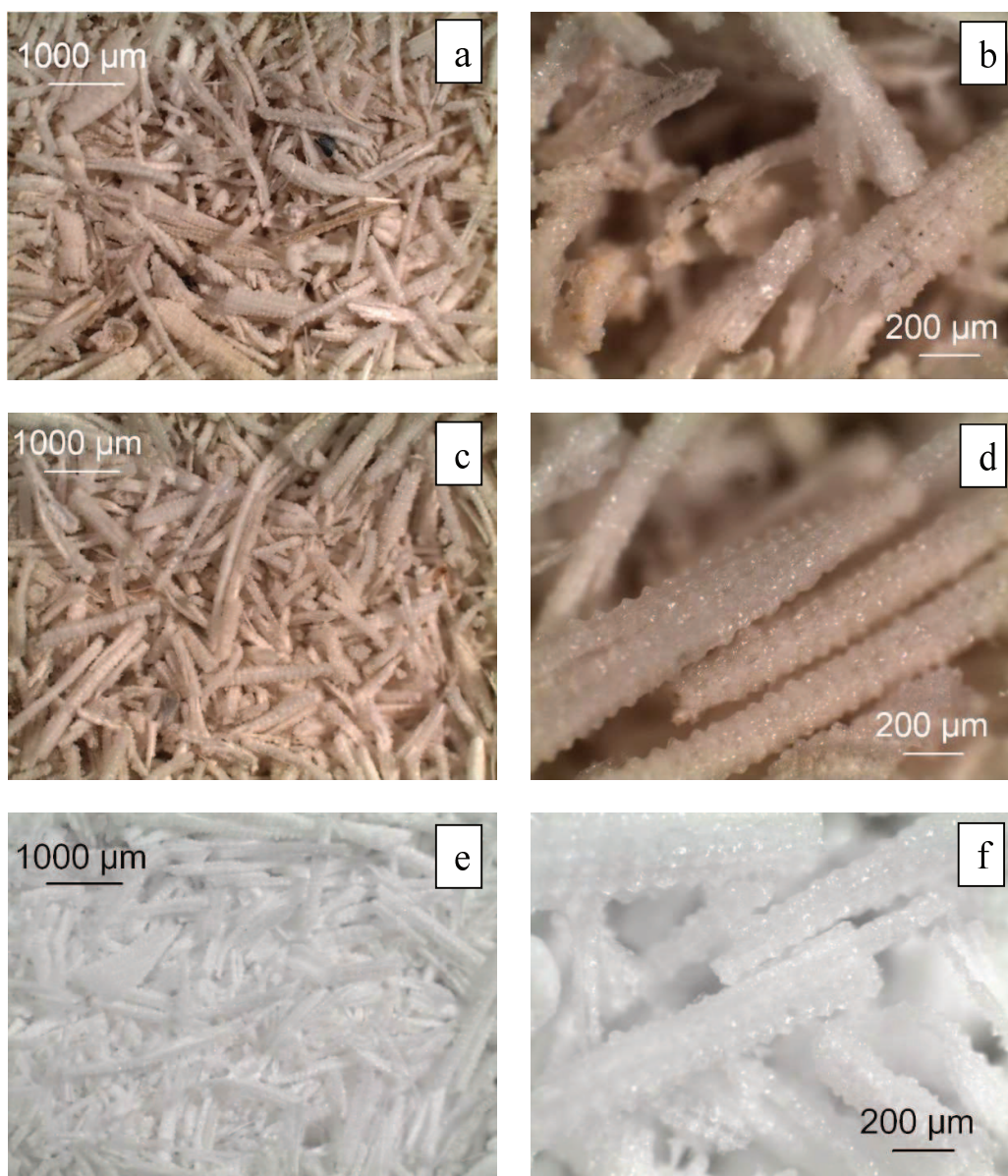


Figura III.3. Imágenes tomadas con un estereomicroscopio para los materiales después del quemado a 550 °C a,b) sin tratar, c,d) tratado con H₂O a 100 °C y e,f) tratado con HCl 3M a 100 °C.

Después del quemado todos los materiales observados siguen conservando la estructura de la cáscara de arroz, confirmando que la sílice en el residuo recubre homogéneamente toda la estructura de la cáscara. A diferencia de los materiales sin quemar, estos pueden molerse fácilmente aplicando fuerza, lo cual se debe a que el material orgánico que le confiere elasticidad a la cáscara ya fue removido.

La composición química de los sólidos fue analizada mediante FRX, la Tabla III.2 resume los resultados. La nomenclatura utilizada para los materiales fue SiO₂-W para el lavado con H₂O a 100 °C, SiO₂-30W para el lavado con H₂O a 30 °C y SiO₂-A para el lavado con HCl 3M a 100 °C.

La sílice SiO₂-W tiene una pureza de 95,7%, con un 2,23% de Al₂O₃ y pequeñas cantidades de K, Ca, S, P, Mn, Mg, Fe, Zn y Cu. La sílice SiO₂-30W presentó una pureza del 94,5% detectando proporciones similares de los elementos detallados anteriormente, la principal diferencia es el contenido K (expresado como K₂O), el cual pasó de 0,53 a 1,15%. La sílice SiO₂-A posee una pureza del 97,2%, con 2,64% de Al₂O₃ y bajas cantidades (0,11%) de Fe, S y Cu. Esto indica que el tratamiento realizado con ácido permitió una mayor extracción de estos componentes [9].

Para efectos comparativos se realizó el análisis a una muestra de control (SiO₂-NT), obtenida mediante el quemado de la cáscara sin realizar ningún tratamiento de lavado previo. Al comparar los resultados de composición química de este material con los demás, se observa que el aumento en la pureza de los materiales se da principalmente a expensas de la variación en la cantidad de K, Ca y S en el material.

Tabla III.2. Composición química de los materiales después de ser quemados a 550 °C, determinada por FRX.

Muestra	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO	CuO
SiO ₂ -A	97,2	-	-	2,64	0,09	-	-	0,01	-	0,01
SiO ₂ -W	95,7	0,53	0,76	2,23	0,39	0,09	0,26	0,03	0,01	0,01
SiO ₂ -30W	94,5	1,15	0,87	2,34	0,46	0,31	0,30	0,03	0,01	0,01
SiO ₂ -NT ^a	91,6	2,92	0,91	2,10	0,88	0,77	0,35	0,04	0,02	0,02

^a Esta muestra contiene además un 0,36% de MgO.

La Figura III.4 muestra las isotermas de adsorción/desorción de N₂ para la sílice sin tratar y las obtenidas después de los tratamientos de lavado. Éstas pueden ser clasificadas como tipo II según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) representando una adsorción monocapa-multicapa en sólidos no porosos o macroporosos. La superficie específica se calculó mediante el método BET, obteniendo valores de 303, 249, 109 y 156 m²/g para los materiales SiO₂-A, SiO₂-W, SiO₂-30W y SiO₂-NT, respectivamente. Estos resultados indican que al realizar el tratamiento a 100 °C se obtiene una mayor superficie específica en el material final, siendo mayor cuando se usa HCl 3M. Los volúmenes de poro obtenidos fueron de 0,36, 0,31, 0,20 y 0,23 cm³/g para los materiales SiO₂-A, SiO₂-W, SiO₂-30W y SiO₂-NT, respectivamente. Cabe destacar que en estos materiales tanto el volumen de poro como el bucle de histéresis que presentan las isotermas de adsorción/desorción de N₂, corresponden a poros en forma de intersticios que se generan entre los aglomerados por los que está compuesto el sólido [18].

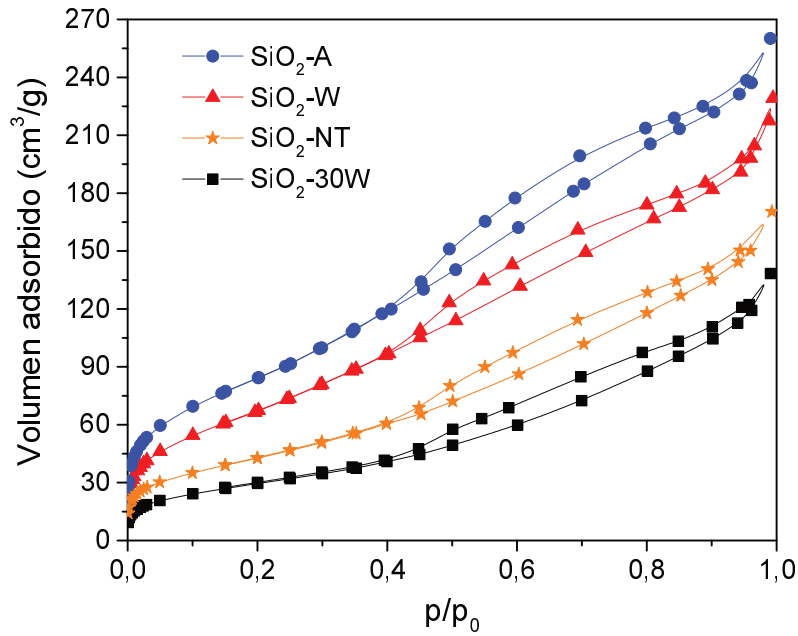


Figura III.4. Isothermas de adsorción/desorción de N₂ para los materiales SiO₂-A, SiO₂-30W, SiO₂-W y SiO₂-NT.

La Figura III.5 muestra los difractogramas de los materiales SiO₂-A, SiO₂-30W, SiO₂-W y SiO₂-NT. En todos los casos se observa un halo ancho en el rango de 2θ entre 15 y 40°, el cual es característico de materiales amorfos. Este resultado es acorde con lo reportado en la literatura, donde los materiales de sílice con estructura cristalina se obtienen con tratamientos a temperaturas superiores a los 900 °C [3].

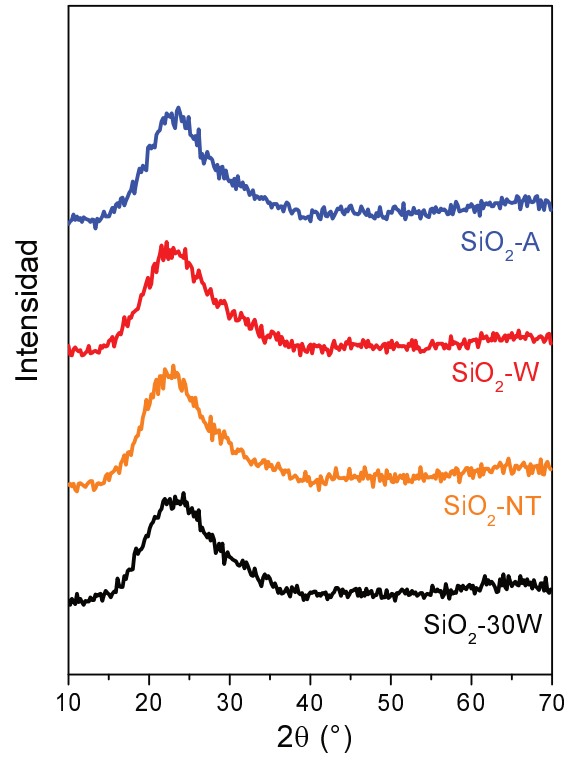


Figura III.5. Difractogramas para los materiales SiO₂-A, SiO₂-30W, SiO₂-W y SiO₂-NT.

La Figura III.6 muestra las imágenes SEM para los materiales SiO₂-A, SiO₂-30W y SiO₂-W. De manera general, se observa que todos los materiales presentan morfología en forma de aglomerados esféricos con diámetros que varían entre 50 y 100 nm, los cuales a su vez están conformados por esferas de diámetro más pequeño. Al comparar entre las muestras, se observa que el material SiO₂-30W (Figura III.6c y d) presenta aglomerados esféricos de tamaño uniforme y con bordes más definidos que los otros dos materiales.

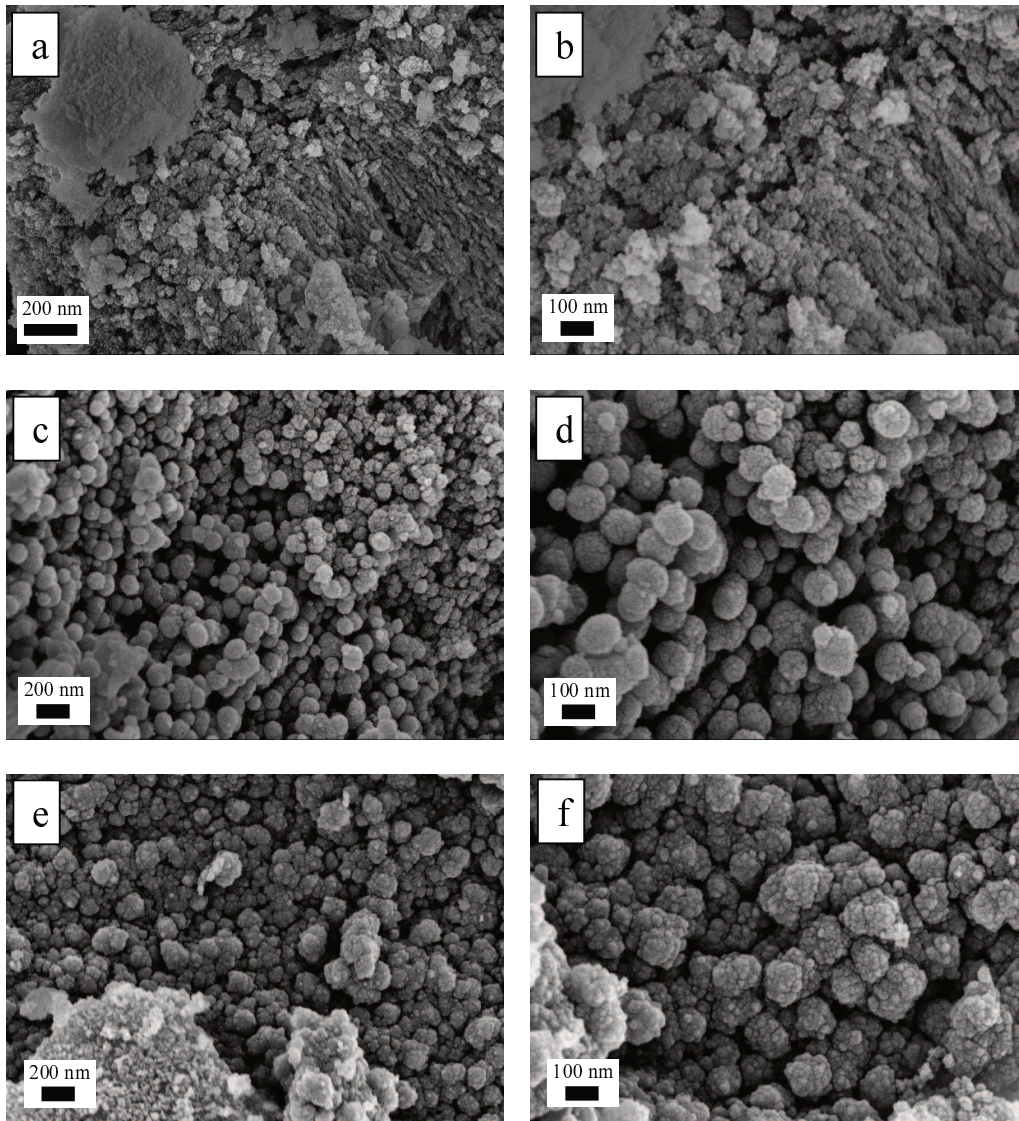


Figura III.6. Imágenes SEM para los materiales a,b) SiO₂-A, c,d) SiO₂-30W y e,f) SiO₂-W.

El material SiO₂-A no presenta formación de aglomerados esféricos tan definidos como las otras dos muestras y fue el material que a su vez presentó una mayor superficie específica (303 m²/g). Estos resultados estarían indicando que la agresividad del tratamiento realizado afecta la morfología de los materiales y la superficie específica obtenida [9].

III.3. Obtención de sílice a partir de las cenizas de la cáscara de arroz

Dentro de los posibles usos para la cáscara de arroz se encuentra la producción de energía en plantas de potencia, la producción de combustible gaseoso a partir de procesos termoquímicos en un reactor de gasificación y la descomposición mediante pirólisis para la obtención de bio-aceites. En todos los casos mencionados se genera como subproducto cenizas de cáscara de arroz [2, 8, 14, 19], surgiendo la oportunidad de realizar una valorización de las cenizas que se producen.

III.3.1. Propiedades de las cenizas de la cáscara de arroz

Las cenizas con las cuales se trabajó fueron obtenidas como residuo de un reactor downdraft a escala banco de INCAPE. En este proceso las cáscaras fueron quemadas en una atmósfera pobre en O₂ debido a que el principal objetivo es la generación de combustible para alimentar motores generadores de energía eléctrica. Bajo estas condiciones, las cenizas generadas quedan con gran cantidad de material orgánico residual carbonizado.

Con el fin de determinar las propiedades de este residuo se realizó un análisis termogravimétrico dinámico en atmósfera controlada de aire (Figura III.7). Este experimento se realizó en un rango de temperatura desde 30 a 900 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Como se observa en la Figura III.7 la pérdida de masa sólo ocurre en una etapa, la cual está comprendida entre 400 y 550 °C, rango dónde ocurre principalmente la combustión de los residuos carbonosos del material [10]. Teniendo en cuenta el análisis realizado para las cáscaras, se concluye que las cenizas obtenidas del proceso de gasificación no absorben humedad puesto que no se observa una pérdida de masa a temperaturas inferiores a los 200 °C. Además, entre 250 y 350 °C no se detectaron

los componentes orgánicos de celulosa y hemicelulosa después del quemado en el gasificador.

Por último, se observa que la fracción de material inorgánico en las cenizas es mucho mayor que en las cáscaras, ya que en este material gran parte de los compuestos orgánicos presentes ya fueron gasificados. La Figura III.7 también muestra el análisis térmico diferencial (DTA), los datos de este análisis fueron adquiridos simultáneamente al experimento de TGA y confirma que el proceso asociado a la pérdida de masa es exotérmico y puede estar principalmente asociado al quemado de los residuos carbonosos presentes en las cenizas.

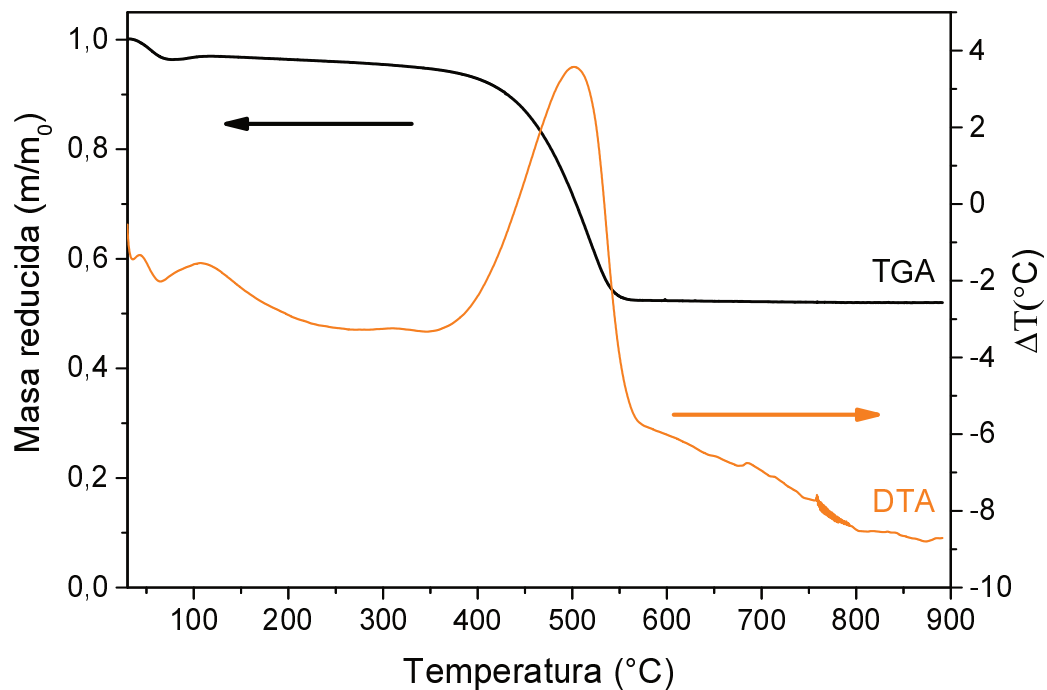


Figura III.7. Análisis termogravimétrico (TGA) de las cenizas de la cáscara de arroz en atmósfera de aire. Flujo total 30 mL/min y rampa de 10 °C/min.

Las imágenes obtenidas con el estereoscopio (Figura III.8) muestran que las cenizas conservan la forma original de la cáscara de arroz después del proceso de gasificación, debido a la gran cantidad de contenido silíceo presente en la capa estructural de las

cáscaras [14]. Adicionalmente se observa una coloración negra que está relacionada con el carbón formado debido al quemado incompleto del material orgánico presente en la cáscara de arroz durante el proceso de gasificación.

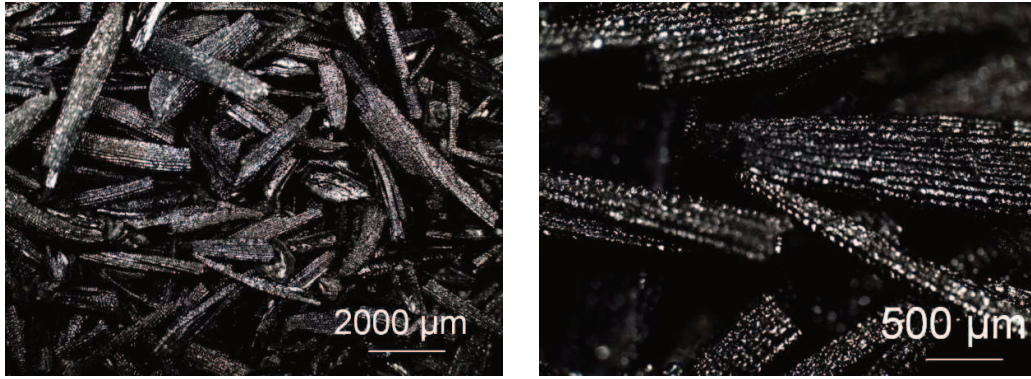


Figura III.8. Imágenes tomadas con un estereomicroscopio para las cenizas de la cáscara de arroz.

Para realizar la extracción de sílice de las cenizas de la cáscara de arroz se plantean dos procedimientos: el primero consiste en realizar tratamientos de lavado y quemado controlado en mufla, mientras que el segundo emplea una extracción básica con NaOH bajo un sistema de reflujo con agitación magnética. Ambos tratamientos se detallan en los dos ítems siguientes.

III.3.2. Tratamientos de lavado y quemado controlado

Se evaluaron procedimientos de lavado con HCl 3M y agua destilada, mediante agitación magnética por 1 h a 100 °C. Posterior a estos tratamientos, las cenizas que fueron tratadas con HCl se lavaron con agua destilada hasta obtener un pH neutro en la solución de enjuague. Luego, los sólidos se secaron en estufa a 80 °C por 24 h y fueron quemados en mufla a 550 °C por 6 h empleando una rampa de calentamiento de 4,4 °C/min.

La Tabla III.3 muestra los resultados de FRX para las muestras obtenidas después del lavado, secado y quemado; con efectos comparativos se analizó una muestra de control, la cual consiste en un material obtenido a partir del secado y quemado de las cenizas sin realizar ningún tratamiento previo de lavado. La nomenclatura de las muestras se definió como SiO₂C-A, SiO₂C-W, SiO₂C-NT para la sílice obtenida después del quemado del material lavado con HCl 3M, H₂O y sin lavar, respectivamente.

Los resultados muestran que la sílice SiO₂C-NT tiene una pureza del 91,1% mientras que la SiO₂C-W y SiO₂C-A tienen purezas de 95,3 y 96,3%, respectivamente. Por otro lado, se observa que con ambos tratamientos de lavado se logró una remoción total de los compuestos de S, Br, Rb y Cl, los cuales están presentes en la muestra de control. Estos resultados son similares a los de la sílice obtenida a partir de la cáscara de arroz, donde el porcentaje de pureza de los materiales obtenidos con los lavados aumenta a expensas de la disminución del K₂O y CaO.

Tabla III.3. Composición química de los materiales después de ser quemados a 550 °C, determinada por FRX.

	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO	CuO
SiO ₂ C-NT ^a	91,1	3,32	0,99	2,61	0,90	0,27	0,12	0,02	0,01
SiO ₂ C -W	95,3	0,88	0,74	1,89	0,80	0,24	0,10	0,01	0,01
SiO ₂ C -A	96,3	0,69	0,39	2,05	0,31	0,17	0,03	0,01	0,01

^a Esta muestra contiene 0,02% de Br, 0,23% SO₃, 0,01% Rb₂O y 0,39% Cl

La Figura III.9 muestra los difractogramas de los materiales SiO₂C-A, SiO₂C-W, SiO₂C-NT y de las cenizas de la cáscara de arroz. En todos los casos se observa un halo ancho en un rango 2θ entre 15 y 40°, el cual es característico de materiales amorfos. Este resultado indica que el material cuando fue quemado en el gasificador no superó una

temperatura de 900 °C, a la cual se reporta la formación de la estructura cristalina en los materiales de sílice [3].

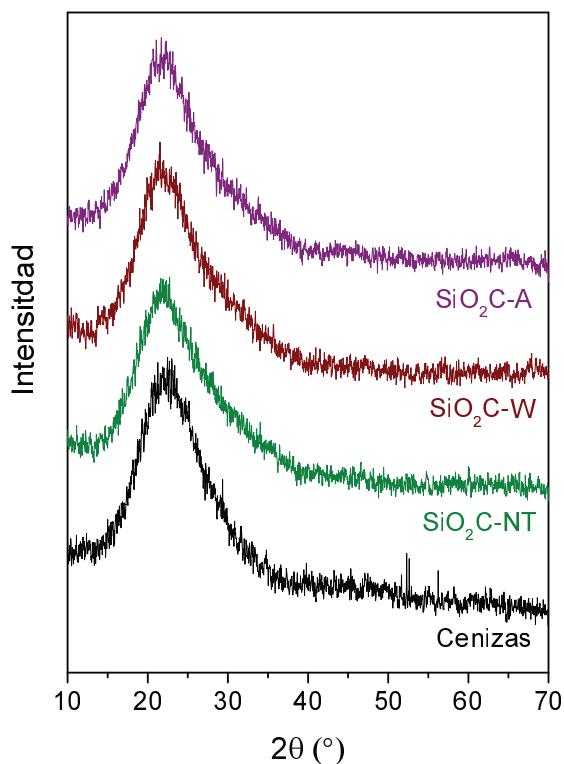


Figura III.9. Difractogramas para los materiales SiO₂C-A, SiO₂C-W, SiO₂C -NT y las cenizas de la cáscara de arroz.

La superficie específica de los materiales fue medida por fisisorción de N₂, empleando el método BET. Los valores obtenidos fueron de 158,6 y 166,5 m²/g para los materiales SiO₂C-A y SiO₂C-W, respectivamente. Al comparar estos valores con los obtenidos para los materiales SiO₂-A y SiO₂-W (con igual tratamiento pero a partir de las cáscaras de arroz) se observa que los materiales obtenidos a partir de las cenizas tienen una superficie específica más baja. Esto posiblemente está relacionado a los tratamientos realizados durante el proceso de gasificación, los cuales pueden modificar las propiedades de la estructura inorgánica obtenida.

III.3.3. Extracción básica con NaOH 1,5M

El segundo método de obtención de sílice a partir de las cenizas, se realizó mediante extracción con una solución de NaOH 1,5M, algunas condiciones de esta ruta fueron basadas en procedimientos reportados en la bibliografía [20-22]. Sin embargo, las condiciones de los procesos de precipitación, separación y lavado de la sílice fueron modificadas para obtener un mayor rendimiento. El diagrama del proceso se detalla en la Figura III.10.

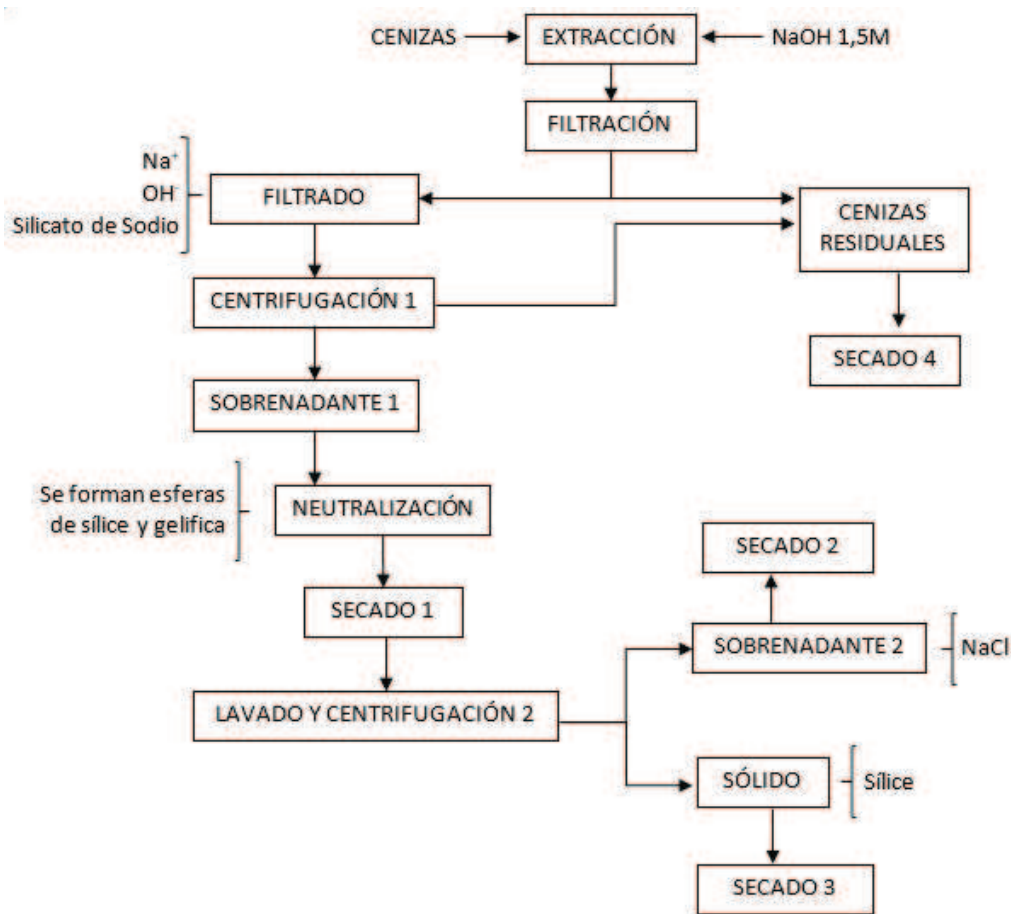


Figura III.10. Esquema del proceso para la obtención de sílice a partir de las cenizas de la cáscara de arroz.

Inicialmente hay un proceso de extracción bajo agitación magnética, luego se realiza una etapa de filtración para remover en la torta las cenizas residuales y obtener el filtrado

que es donde se encuentra la sílice extraída en forma de silicato de sodio. Posteriormente, el Filtrado es centrifugado para remover las partículas sólidas de menor tamaño que no alcanzan a separarse mediante el proceso de filtración. El sobrenadante es recuperado y neutralizado con HCl para eliminar el exceso de NaOH y precipitar el SiO₂, por último la sílice es lavada y secada en estufa a 80 °C.

Los detalles y condiciones de cada uno de los procesos se presentan a continuación:

1. **Extracción:** Esta etapa se realiza manteniendo el material bajo agitación vigorosa por el tiempo que dura el proceso. Se evaluaron dos protocolos de extracción, (a) 100 °C por 1 h y (b) 30 °C por 24 h.
2. **Filtración:** Se llevó a cabo en un sistema de filtración convencional (Büchner y Kitasato) asistida por vacío, el papel de filtro utilizado fue grado análisis cualitativo, tipo 101.
3. **Centrifugación 1:** Se realizó en etapas de 20 minutos a 12000 rpm hasta obtener una solución clara.
4. **Neutralización:** La neutralización se realizó con HCl hasta obtener un valor ≤ 7 . Además de la medición del pH, el punto de neutralización fue apreciable por la formación de un gel donde se observan partículas esféricas suspendidas (SiO₂).
5. **Secado 1:** El gel resultante de la neutralización se mantiene en estufa a 80 °C durante 24 h.
6. **Lavado y Centrifugación 2:** Se realizaron lavados con agua desionizada centrifugando después de cada lavado, el sobrenadante es descartado y se repite el proceso hasta obtener un pH neutro en el sobrenadante del lavado.
7. **Secado 3:** La sílice obtenida se secó a 80 °C por 24 h.

Después de realizar ambos protocolos de extracción, se evaluó el porcentaje de remoción de sílice realizando un TGA en flujo de aire a las cenizas residuales obtenidas

después de cada extracción, realizadas a 30 y a 100 °C (Figura III.11). Los resultados muestran que bajo ninguna de las condiciones evaluadas la extracción de sílice es completa, ya que ambas tortas de filtración presentaron un porcentaje de material inorgánico. El contenido de este material en el protocolo de extracción que se realizó a 100 °C por 1 h (15%) es menor que el obtenido a 30 °C por 24 h (24%), indicando una mayor extracción de SiO₂.

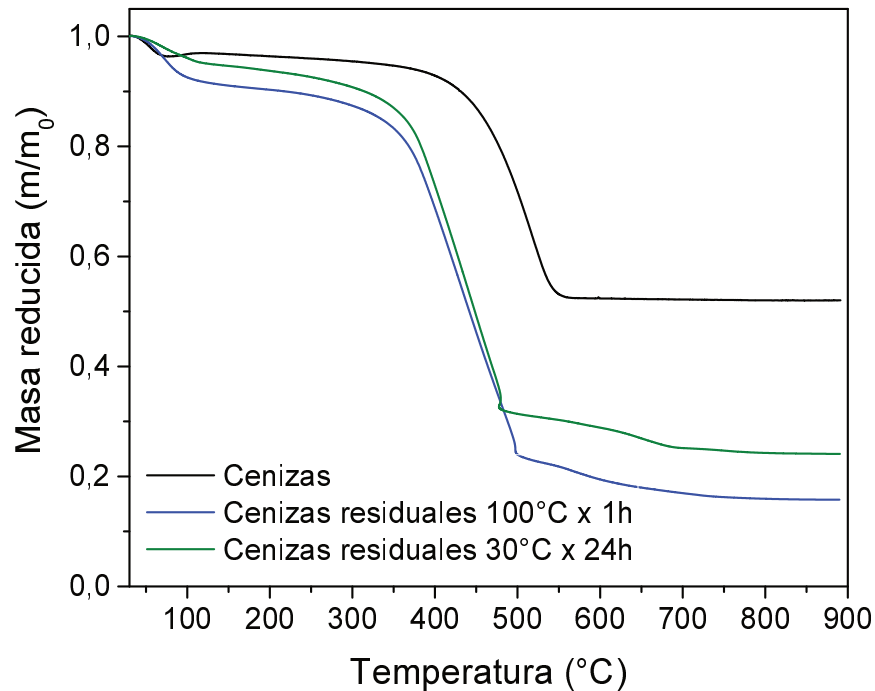


Figura III.11. Análisis termogravimétrico de las cenizas de la cáscara de arroz y las cenizas residuales de las dos extracciones. Flujo de aire 30 mL/min y rampa de 10 °C/min.

La sílice obtenida después del proceso de lavado y secado fue analizada mediante FRX para determinar la composición química del material (Tabla III.4). La nomenclatura de las muestras se definió como SiO₂C-E30 y SiO₂C-E100 para los sólidos obtenidos con una etapa de extracción a 30 °C por 24 h y a 100 °C por 1 h, respectivamente. De manera general se observa que la sílice obtenida por este método presenta una mayor pureza (> 96,7%) que la obtenida por los tratamiento de lavado y calcinación controlada.

Al comparar los resultados de ambos procedimientos de extracción, se observa que existe una leve diferencia en la pureza de la sílice y ésta se debe principalmente a una variación en el contenido de Cl presente en las muestras. Este contaminante pudo permanecer en las muestras después de las etapas de neutralización y lavado. En la Tabla III.4 también se muestran los porcentajes máxicos de recuperación (%R), calculados como la relación porcentual entre la masa de sílice obtenida al final de cada proceso sobre la teórica (estimada mediante TGA para las cenizas de la cáscara de arroz). Estos valores muestran que el porcentaje de recuperación es mayor para el método donde la etapa extracción se realizó a 100 °C, lo cual concuerda con lo observado en la Figura III.11. Si las cenizas residuales de la extracción tienen un menor contenido de material inorgánico es porque éste fue removido durante la etapa de extracción.

Tabla III.4. Composición química y porcentaje máxico de recuperación de los materiales SiO₂C-E30 y SiO₂C-E100, determinada por FRX.

Muestra	%R ^a	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CuO	Cl
SiO ₂ C-E30	58,8	96,7	2,33	0,01	0,01	0,99
SiO ₂ C-E100	68,3	97,5	2,32	0,02	0,01	0,18

^a %R = Relación porcentual entre la masa de sílice obtenida y la teórica (TGA)

Los materiales SiO₂C-E30, SiO₂C-E100 y los sobrenadantes obtenidos después de la segunda etapa de centrifugación (SOBRENADANTE 2 secado previamente en estufa a 80 °C) fueron analizados mediante Difracción de rayos X. La nomenclatura de los sobrenadantes fue definida como S-E30 y S-E100 para los obtenidos a través de las etapas de extracción a 30 °C por 24 h y a 100 °C por 1 h, respectivamente. La Figura III.12 presenta los difractogramas donde se observa que la sílice obtenida presenta un halo ubicado en una posición 2θ entre 15 y 35°, característico de una estructura amorfa,

mientras que los sobrenadantes sólo exhiben los picos de difracción característicos del NaCl formado durante el proceso de neutralización.

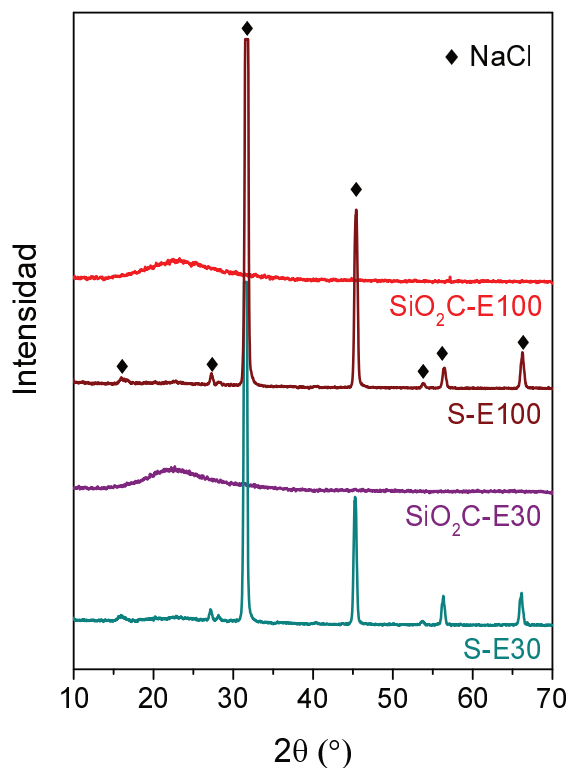


Figura III.12. Difractogramas para los materiales SiO₂C-E100, S-E100, SiO₂C-E30 y S-E30.

Los materiales SiO₂C-E30 y SiO₂C-E100 fueron calcinados a 550 °C por 6 horas empleando una rampa de calentamiento de 4,4 °C/min. La superficie específica fue medida antes y después del proceso de calcinación, los resultados se muestran en la Tabla III.5. Antes del proceso de calcinación la superficie de los materiales fue de 326,8 m²/g y 601,6 m²/g para la sílice SiO₂C-E30 y SiO₂C-E100, respectivamente, después del proceso de calcinación la superficie de los materiales bajó a 168,2 m²/g y 264,0 m²/g. Esta disminución puede deberse a que los materiales no fueron estabilizados térmicamente durante el proceso de obtención (extracción y precipitación), a diferencia de los obtenidos mediante los tratamientos de lavado y quemado controlado.

Tabla III.5. Superficie específica determinada para los materiales SiO₂C-E30 y SiO₂C-E100, antes y después de un proceso de calcinación a 550 °C.

Material	Sg sin calcinar (m ² /g)	Sg calcinado (m ² /g)
SiO ₂ C-E30	326,8	168,2
SiO ₂ C-E100	601,6	264,0

III.3.4. Soportes de elevada superficie específica tipo MCM-41

El material MCM-41 (Mobil Composition of Matter No.41) es un tipo de zeolita, miembro de la familia de sólidos mesoporosos que fueron desarrollados por la compañía Mobil en el año 1992. Este material es ampliamente conocido y usado como soporte catalítico en diferentes reacciones debido a su estabilidad estructural a altas temperaturas, la elevada superficie específica que presenta, gran volumen de poro, distribución uniforme de tamaño de poro y buenas propiedades de adsorción [23]. La preparación de este material se realiza por síntesis hidrotermal empleando un agente director de estructura CTABr, un solvente y una fuente de sílice. Comúnmente se usan fuentes de sílice sintéticas que poseen un costo elevado como el tetraetilortosilicato (TEOS) o sílice pirógena AEROSIL®. Algunas investigaciones han empleado residuos agroindustriales para la síntesis de este tipo de materiales, especialmente se destacan las cenizas de la cáscara de arroz debido a su bajo costo y el alto contenido de sílice que poseen [24, 25].

En esta Tesis se plantea emplear la solución de silicato de sodio, generada durante el proceso de extracción con NaOH 1,5M de las cenizas de cáscaras de arroz, para la síntesis de materiales tipo MCM-41. Esta ruta elimina las etapas realizadas posteriores a la extracción en el protocolo de obtención de SiO₂ y aprovecha las características de la solución de silicato (pH básico), debido a que la síntesis de la MCM-41 se realiza normalmente a pH entre 10 y 11 [26-30]. La síntesis del material se realizó empleando

irradiación en un horno microondas, el cual tiene la ventaja de emplear cortos periodos de tiempo en comparación a la síntesis hidrotérmal convencional de la MCM-41, que normalmente tiene una duración entre 2 y 7 días. Este tipo de síntesis fue previamente realizado por Rungsi et al. obteniendo el material mesoporoso en 8 h de síntesis (incluyendo la etapa de preparación del gel), empleando una fuente de sílice pirógena marca Aldrich [27].

Para la preparación de los materiales, la solución de silicato de sodio se mezcló con el surfactante (CTABr) mediante agitación magnética, posteriormente el pH se ajustó a 10 y se mantuvo bajo agitación por 1 h. El gel resultante se irradió mediante un horno microondas por 5 h manteniendo una temperatura de 70 °C con una potencia máxima de 500 W. Finalmente, el material sólido fue filtrado, lavado, secado a 80 °C y calcinado a 550 °C por 6 h empleando una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Considerando como masa teórica la cantidad de óxido de silicio obtenido después de las etapas de extracción, neutralización y lavado ($\text{SiO}_2\text{C-E30}$), el rendimiento de esta síntesis varió entre 87 y 95%.

Los materiales mesoporosos obtenidos serán empleados como soportes de catalizadores de Ni para la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono. Para evaluar el efecto que tiene la adición de dopantes se sintetizaron materiales mesoporosos con Zr, La y Ca por el método One-Pot (las condiciones de síntesis se describen en el Capítulo II). Investigaciones previas han mostrado que estos elementos tienen un efecto promotor sobre los soportes inertes como el SiO_2 , en la interacción metal-soporte y en la actividad catalítica de los materiales en diferentes reacciones [31-33]. El resumen de los materiales preparados se presenta en la Tabla III.6.

Tabla III.6. Resumen de soportes mesoporosos sintetizados mediante síntesis hidrotermal con 5 h de irradiación en horno microondas a 70 °C y una potencia de 500 W.

Nomenclatura	Descripción
MCM-41	Soporte tipo MCM-41.
ZrO ₂ -MCM (PN)	Gel de síntesis de soporte MCM-41 modificado con Zr, empleando ZrO(NO ₃) ₂ .6H ₂ O como precursor.
ZrO ₂ -MCM (PCl)	Gel de síntesis de soporte MCM-41 modificado con Zr, empleando ZrCl ₄ como precursor.
La ₂ O ₃ -MCM	Gel de síntesis de soporte MCM-41 modificado con La empleando La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O como precursor.
CaO-MCM	Gel de síntesis de soporte MCM-41 modificado con Ca, empleando Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O como precursor.
MCM-41 _{Aer}	Soporte tipo MCM-41 sintetizado en microondas a partir de sílice comercial AEROSIL-200.

La estructura ordenada de la MCM-41 presenta picos de difracción en un rango de 2θ entre 2 y 6° [24, 31]. Para determinar si los materiales sintetizados y calcinados en mufla a 550 °C presentan este ordenamiento característico, se empleó la técnica de difracción de rayos X a bajo ángulo (SAXRD) en un rango de 2θ entre 0,1 y 9°. La Figura III.13 muestra los difractogramas adquiridos, donde se observa que la estructura ordenada hexagonal típica de la MCM-41 fue obtenida para los sólidos MCM-41, MCM_{Aer}, y ZrO₂-MCM. En el soporte MCM-41 la señal principal se presenta a 2θ igual a 2,4° y corresponde al plano d_{100} , los otros dos picos se encuentran a 2θ igual 4 y 4,6° [24, 31]. Estas 3 señales también fueron observadas en los otros dos materiales con una menor intensidad y un leve desplazamiento de los picos hacia mayores ángulos de difracción.

Esto indicaría que un cambio en la fuente de sílice y la adición dopantes en el gel de síntesis, genera cambios en los parámetros de celda de la estructura mesoporosa. De Souza et al. realizaron modificaciones en el gel de síntesis de la MCM-41 con Al, Ce y La empleando diferentes relaciones molares, cuando analizaron el ordenamiento mesoporoso mediante SAXRD también observaron corrimientos en los picos principales de la estructura [34]. En este estudio se encontró que a medida que aumentaba la cantidad de dopante incorporado los parámetros de celda del ordenamiento mesoporoso cambiaban debido a una sustitución del SiO_4^+ estructural [34].

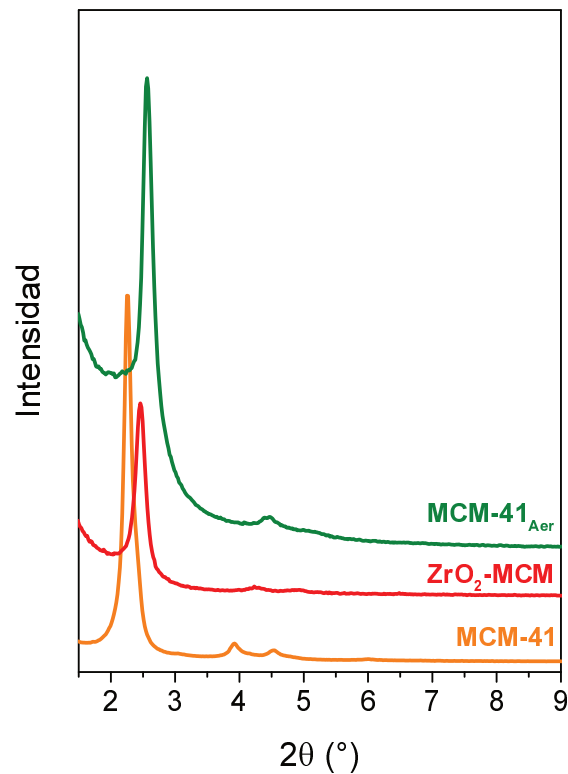


Figura III.13. Difracción de Rayos X a bajo ángulo para los sólidos MCM-41, MCM_{Aer}, y ZrO₂-MCM.

Los materiales sintetizados también fueron caracterizados mediante DRX, la Figura III.14 muestra los difractogramas en un rango de 2θ entre 5 y 70°. Todos los difractogramas muestran un halo ancho en un rango 2θ entre 15 y 40°, el cual indica que

si bien los materiales tienen poros ordenados, la estructura de la sílice sigue siendo amorfa.

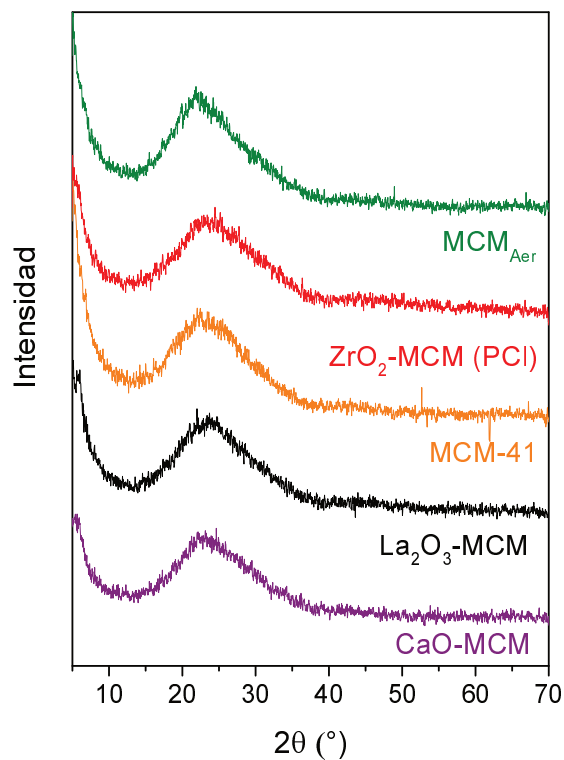


Figura III.14. Difracción de Rayos X para los sólidos MCM-41, MCM_{Aer}, La₂O₃-MCM, CaO-MCM y ZrO₂-MCM.

Los materiales MCM-41 y MCM_{Aer} presentan isothermas de fisisorción de N₂ tipo IV de acuerdo a la clasificación IUPAC (Figura III.15). Este tipo de isothermas posee una meseta de saturación a presiones relativas altas y es característica de sólidos mesoporosos. Aunque este tipo de isothermas pueden o no presentar bucle de histéresis, es más común que lo presenten debido a que éste se encuentra asociado con la condensación capilar que ocurre en el llenado y vaciado de los mesoporos que posee la estructura [18]

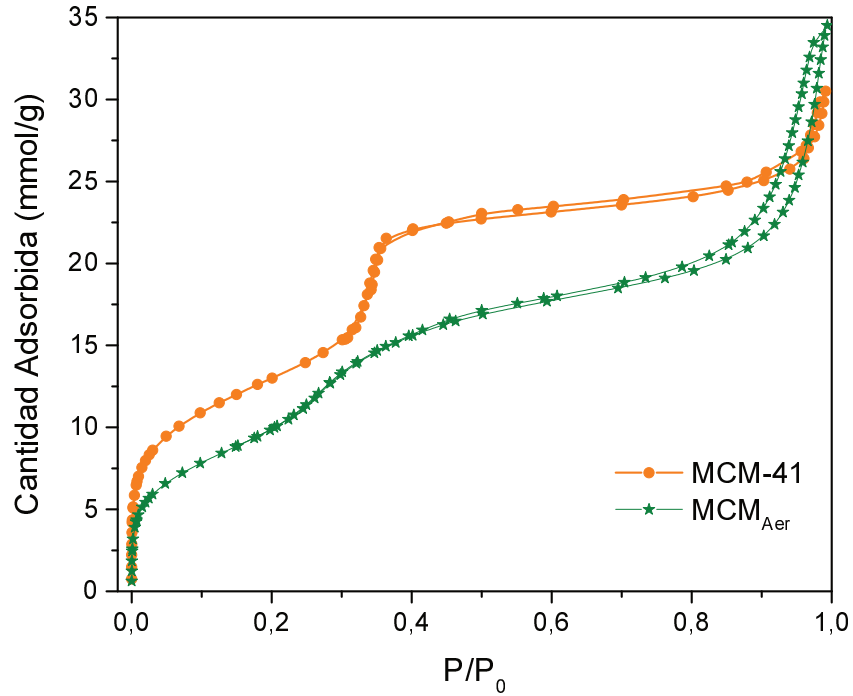


Figura III.15. Isotermas de fisisorción de N₂ para los sólidos MCM-41 y MCM_{Aer}.

Los parámetros texturales de los soportes sin dopar son mostrados en la Tabla III.7. El material MCM-41 tiene un área superficial de 1067 m²/g, mientras que el material preparado con Aerosil 962 m²/g. Los valores de volumen de poro y diámetro de poro estimados para el soporte MCM_{Aer} también son más bajos que los obtenidos para el soporte MCM-41 (Tabla III.7).

Estos resultados indican que al emplear la solución de silicato de sodio, generada a partir de la extracción de sílice a partir de las cenizas de la cáscara de arroz, se obtuvo un material mesoporoso con mejores propiedades texturales que el sintetizado a partir de sílice pirógena AEROSIL.

Tabla III.7. Parámetros texturales determinados mediante las isotermas de adsorción/desorción de N₂ para los sólidos MCM-41, y MCM_{Aer}

	Sg (m²/g)	Vp (cm³/g)	dp (nm)
MCM-41	1067	1,05	2,86
MCM _{Aer}	962	0,85	2,5

Para analizar la morfología y observar la estructura porosa del material MCM-41, se emplearon las técnicas de microscopía SEM y TEM. Las imágenes SEM (Figura III.16c y d) muestran que el material posee una morfología esférica de tamaños variables y en las imágenes TEM (Figura III.16a y b) se observa que el material presenta la estructura porosa 2D tipo panal de abejas característica de la MCM-41 [10, 26]. En la imagen de menor magnificación (Figura III.16a) se aprecia que este arreglo de poros está presente en todo el material.

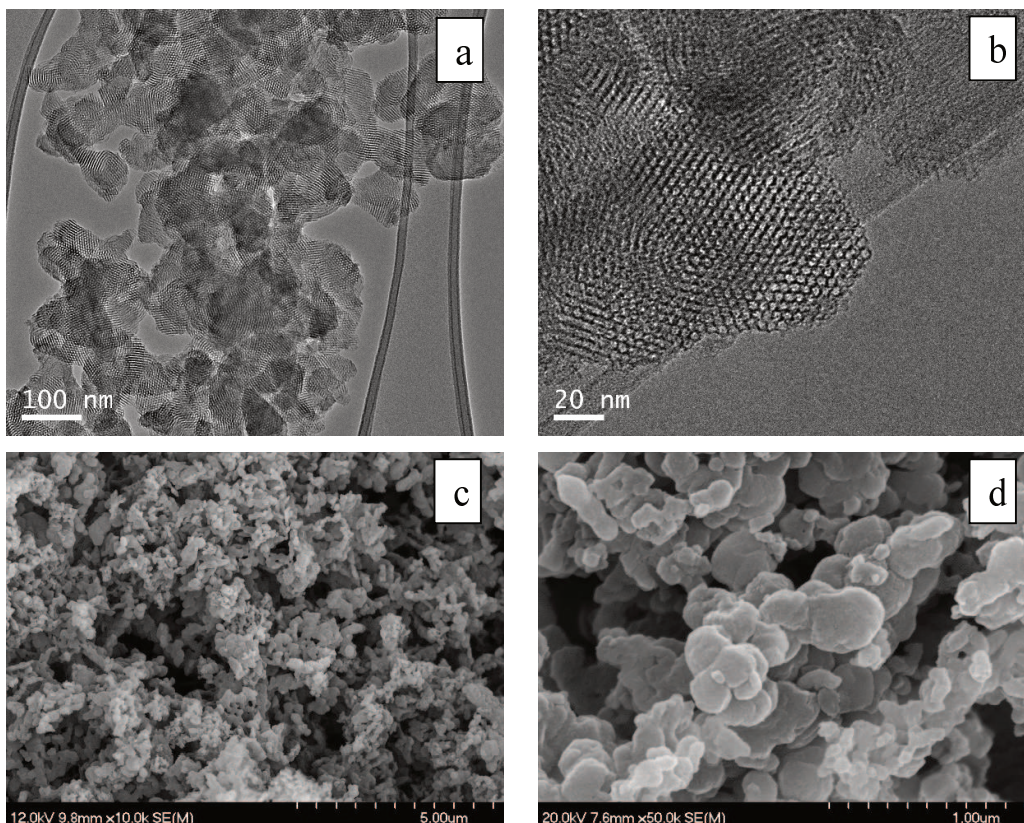


Figura III.16. Imágenes para el sólido MCM-41 a,b)TEM c,d)SEM

III.4. Conclusiones parciales

Fue posible obtener sílice de alta pureza a partir de las cáscaras de arroz mediante tratamientos simples de lavado y quemado controlado del material. El método de lavado influyó fuertemente en la morfología del material, la cual a su vez se encuentra relacionada con la superficie específica del sólido. El mejor resultado se obtuvo con el tratamiento de lavado al utilizar HCl 3M a 100 °C por 1 h, este material presentó una coloración blanca y homogénea, que fue un indicador de su alta pureza (97,2%); el área superficial obtenida fue de 303 m²/g presentando una isoterma tipo II característica de materiales no porosos.

La obtención de sílice a partir de cenizas de cáscara de arroz mediante tratamientos de lavado, dio lugar a materiales de menor superficie específica (valores entre 158-166 m²/g). Esto se atribuye a la alta temperatura alcanzada durante el proceso de gasificación, que puede modificar la estructura inorgánica de las cáscaras.

Cuando se empleó el método de extracción con NaOH, se obtuvieron materiales basados en SiO₂ con una mayor pureza (97,5%) que los obtenidos a partir de las cenizas mediante lavado y quemado controlado. Sin embargo, la superficie específica de estos materiales disminuyó luego de hacer una calcinación a 550 °C. Este cambio en la superficie está relacionado a que la obtención de sílice se basa únicamente en procesos de extracción y precipitación.

Mediante la solución de silicato extraída de las cenizas de cáscara de arroz, se sintetizaron materiales mesoporosos tipo MCM-41. El método de síntesis empleado involucró la irradiación en un horno microondas a 70 °C por 5 h, tiempo que es menor al utilizado en la síntesis hidro-térmica convencional. Mediante SAXRD se obtuvieron los

picos de difracción característicos de la estructura hexagonal ordenada de la MCM-41, lo que también fue corroborado por microscopía TEM.

III.5. Referencias

- [1] Sistema de Estimaciones Agrícolas del Centro - Norte de la Provincia de Santa Fe, Bolsa de Comercio de Santa Fe, 2019.
- [2] H. Moayedi, B. Aghel, M.a.M. Abdullahi, H. Nguyen, A. Safuan A Rashid, Applications of rice husk ash as green and sustainable biomass, *J. Cleaner Prod.*, 237 (2019) 117851.
- [3] F. Adam, J.N. Appaturi, A. Iqbal, The utilization of rice husk silica as a catalyst: Review and recent progress, *Catal. Today*, 190 (2012) 2-14.
- [4] S. Azat, A.V. Korobeinyk, K. Moustakas, V.J. Inglezakis, Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan, *J. Cleaner Prod.*, 217 (2019) 352-359.
- [5] N. Yalçın, V. Sevinç, Studies on silica obtained from rice husk, 2001.
- [6] M. Olivares-Marín, T.C. Drage, M.M. Maroto-Valer, Novel lithium-based sorbents from fly ashes for CO₂ capture at high temperatures, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 4 (2010) 623-629.
- [7] T. Sonobe, N. Worasuwanarak, Kinetic analyses of biomass pyrolysis using the distributed activation energy model, *Fuel*, 87 (2008) 414-421.
- [8] I. Quispe, R. Navia, R. Kahhat, Energy potential from rice husk through direct combustion and fast pyrolysis: A review, *Waste Manag.*, 59 (2017) 200-210.
- [9] N. Soltani, A. Bahrami, M.I. Pech-Canul, L.A. González, Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials, *Chem. Eng. J.*, 264 (2015) 899-935.
- [10] M. Ye, Y. Tao, F. Jin, H. Ling, C. Wu, P.T. Williams, J. Huang, Enhancing hydrogen production from the pyrolysis-gasification of biomass by size-confined Ni catalysts on acidic MCM-41 supports, *Catal. Today*, 307 (2018) 154-161.

- [11] A. Chakraverty, P. Mishra, H.D. Banerjee, Investigation of thermal decomposition of rice husk, *Thermochim. Acta*, 94 (1985) 267-275.
- [12] A.S. Mukasyan, DTA/TGA-Based Methods, in: I.P. Borovinskaya, A.A. Gromov, E.A. Levashov, Y.M. Maksimov, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev (Eds.) *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, Elsevier, Amsterdam, 2017, pp. 93-95.
- [13] T.-H. Liou, S.-J. Wu, Kinetics Study and Characteristics of Silica Nanoparticles Produced from Biomass-Based Material, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2010) 8379-8387.
- [14] Y. Zou, T. Yang, CHAPTER 9: Rice Husk, Rice Husk Ash and Their Applications 2019.
- [15] V.B. Carmona, R.M. Oliveira, W.T.L. Silva, L.H.C. Mattoso, J.M. Marconcini, Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization, *Ind. Crops. Prod.*, 43 (2013) 291-296.
- [16] T.N. Ang, G.C. Ngoh, A.S. Chua, Comparative study of various pretreatment reagents on rice husk and structural changes assessment of the optimized pretreated rice husk, *Bioresour. Technol.*, 135 (2013) 116-119.
- [17] K. Kumproa, S. Singhykaew, A. Nuntiya, Effects of Reaction Time and Hydrochloric Acid Concentration on Acid Hydrolysis of Rice Husk by Reflux Method, *Adv. Mat. Res.*, 550-553 (2012) 592-597.
- [18] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [19] J. Prasara-A, S.H. Gheewala, Sustainable utilization of rice husk ash from power plants: a review, *J. Cleaner Prod.*, 167 (2017) 1020-1028.

- [20] W. Zeng, H. Bai, Swelling-agent-free synthesis of rice husk derived silica materials with large mesopores for efficient CO₂ capture, *Chem. Eng. J.*, 251 (2014) 1-9.
- [21] S. Sinyoung, K. Kunchariyakun, S. Asavapisit, K.J.D. MacKenzie, Synthesis of belite cement from nano-silica extracted from two rice husk ashes, *J. Environ. Manage.*, 190 (2017) 53-60.
- [22] A. Choudhary, B.S. Sahu, R. Mazumder, S. Bhattacharyya, P. Chaudhuri, Synthesis and sintering of Li₄SiO₄ powder from rice husk ash by solution combustion method and its comparison with solid state method, *J. Alloys Compd.*, 590 (2014) 440-445.
- [23] E. DüNDAR-Tekkaya, Y. Yürüm, Mesoporous MCM-41 material for hydrogen storage: A short review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (2016) 9789-9795.
- [24] M. Aguiar, B.B. Cazula, L.M. Saragiotto Colpini, C.E. Borba, F. Alves da Silva, F.B. Noronha, H.J. Alves, Si-MCM-41 obtained from different sources of silica and its application as support for nickel catalysts used in dry reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, 44 (2019) 32003-32018.
- [25] M. Bhagiyalakshmi, L.J. Yun, R. Anuradha, H.T. Jang, Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting, *J. Hazard. Mater.*, 175 (2010) 928-938.
- [26] R.Y. Abrokwah, V.G. Deshmane, D. Kuila, Comparative performance of M-MCM-41 (M: Cu, Co, Ni, Pd, Zn and Sn) catalysts for steam reforming of methanol, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 425 (2016) 10-20.
- [27] A. Na Rungsi, A. Luengnaruemitchai, S. Wongkasemjit, N. Chollacoop, S.-Y. Chen, Y. Yoshimura, Influence of silica sources on structural property and activity of Pd-supported on mesoporous MCM-41 synthesized with an aid of microwave heating for partial hydrogenation of soybean methyl esters, *Appl. Catal., A*, 563 (2018) 80-90.

- [28] E. Lovell, Y. Jiang, J. Scott, F. Wang, Y. Suhardja, M. Chen, J. Huang, R. Amal, CO₂ reforming of methane over MCM-41-supported nickel catalysts: altering support acidity by one-pot synthesis at room temperature, *Appl. Catal., A*, 473 (2014) 51-58.
- [29] D. Liu, R. Lau, A. Borgna, Y. Yang, Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts, *Appl. Catal., A*, 358 (2009) 110-118.
- [30] N. Kumar, D. Kubicka, A.L. Garay, P. Mäki-Arvela, T. Heikkilä, T. Salmi, D.Y. Murzin, Synthesis of Ru-modified MCM-41 Mesoporous Material, Y and Beta Zeolite Catalysts for Ring Opening of Decalin, *Top. Catal.*, 52 (2009) 380-386.
- [31] B. Zhang, F. Xie, J. Yuan, L. Wang, B. Deng, Meerwein-Ponndorf-Verley reaction of acetophenone over ZrO₂-La₂O₃/MCM-41: Influence of loading order of ZrO₂ and La₂O₃, *Catal. Commun.*, 92 (2017) 46-50.
- [32] N. Cakiryilmaz, H. Arbag, N. Oktar, G. Dogu, T. Dogu, Effect of W incorporation on the product distribution in steam reforming of bio-oil derived acetic acid over Ni based Zr-SBA-15 catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43 (2018) 3629-3642.
- [33] N. Cakiryilmaz, H. Arbag, N. Oktar, G. Dogu, T. Dogu, Catalytic performances of Ni and Cu impregnated MCM-41 and Zr-MCM-41 for hydrogen production through steam reforming of acetic acid, *Catal. Today*, 323 (2019) 191-199.
- [34] L.K.C. de Souza, J.J.R. Pardauil, J.R. Zamian, G.N. da Rocha Filho, C.E.F. da Costa, Influence of the incorporated metal on template removal from MCM-41 type mesoporous materials, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 106 (2011) 355-361.

Capítulo IV

Materiales basados en silicatos de litio para la captura de CO₂ a alta temperatura

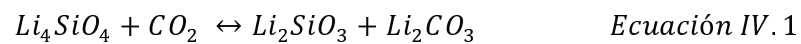
Se prepararon silicatos de litio variando la relación molar Li/Si en un rango de 1 a 4, para evaluar la influencia de esta relación en la proporción de la fase Li₄SiO₄ obtenida. Manteniendo una relación molar Li/Si \approx 4, se estudió el efecto de diferentes métodos de síntesis. Mediante DRX, Raman y FTIR fue posible distinguir las contribuciones de las fases Li₂SiO₃ y Li₄SiO₄, obteniendo porcentajes de la fase Li₄SiO₄ entre 0 y 100% para los materiales preparados.

Los silicatos sintetizados fueron probados como sorbentes de CO₂ a 500 °C. Los resultados mostraron que si bien la fase activa para la captura de CO₂ es el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄), la presencia de la fase metasilicato (Li₂SiO₃) mejora el desempeño de los materiales en este proceso. La granulometría del material fue ajustada mediante tamices estandarizados obteniendo un óptimo en el desempeño del material para un tamaño de 0,3 mm. Empleando esta granulometría se evaluó la estabilidad de los materiales durante 9 ciclos de captura/desorción, encontrando que éstos fueron estables.

IV.1. Introducción

Los procesos de captura de CO₂ a alta temperatura con materiales sólidos han sido planteados para ser utilizados principalmente en las plantas de potencia alimentadas con combustibles fósiles [1]. Dentro de los materiales que más se han estudiado se encuentran los óxidos de metales alcalinotérreos como CaO, MgO, y compuestos basados en litio como circonatos, silicatos y aluminatos de litio [2-5]. Dentro de estos, se destaca el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄) ofreciendo ventajas como una alta capacidad de captura

(valor teórico de sorción 0,367 mgCO₂/mgMat). Este material también posee bajas temperaturas de regeneración (<750 °C) en comparación con otros sorbentes como el CaO (≈ 900 °C), buenas propiedades mecánicas y una excelente estabilidad cíclica que permite su aplicación durante varias etapas de captura/desorción [6]. Este material fue propuesto por primera vez como sorbente en el año 2002 por Kato et al. [7]. El proceso mediante el cual el ortosilicato de litio captura el CO₂ ha sido descrito por varios autores mediante la siguiente reacción reversible [6, 8-11]:



Los precursores utilizados para la síntesis de silicatos de litio, afectan tanto el costo como el desempeño del material. En este sentido, se han explorado diferentes fuentes de litio y silicio con el fin de lograr materiales económicos y que a su vez tengan buen desempeño en la captura de CO₂ [6]. Wang et al. sintetizaron silicatos de litio mediante reacción de estado sólido, empleando Li₂CO₃ y las cenizas de la cáscara de arroz como fuente de silicio. Dentro de los resultados obtenidos, se evidenció que los metales presentes en las cenizas inhiben el crecimiento de las partículas mejorando las propiedades texturales del material y su desempeño en la captura de CO₂, las mejores condiciones de captura para los materiales fueron obtenidas para temperaturas superiores a los 650 °C [12, 13].

El método de síntesis más empleado para la preparación de sorbentes basados en silicatos de litio es el método de reacción de estado sólido, esta técnica requiere temperaturas muy altas de calcinación (>800 °C) obteniendo materiales compuestos por aglomerados densos que desfavorecen el proceso de captura de CO₂. Pocos trabajos de investigación se han planteado como objetivo incursionar en el estudio de otros métodos de síntesis que permitan obtener silicatos de litio mediante condiciones menos agresivas

que la reacción de estado sólido, sin embargo, algunos otros métodos reportados son: solución-combustión, precipitación, sol-gel e impregnación [13-15].

En este capítulo se plantea estudiar la síntesis de silicatos de litio, utilizando como precursor de silicio, un material obtenido a partir del quemado controlado de la cáscara de arroz y el LiNO_3 como sal precursora de litio. Durante la preparación de los materiales, se evaluó la influencia del método de síntesis y de la relación molar Li/Si en las características finales de los silicatos obtenidos. Se emplearon técnicas como DRX, Raman, XPS, SEM y FTIR para realizar una caracterización completa de estos materiales. Adicionalmente, los silicatos de litio preparados fueron probados como sorbentes de CO_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$, realizando variaciones en la granulometría del material y el tiempo de captura. Por último, se evaluó la estabilidad durante 9 ciclos de captura/desorción para los materiales que obtuvieron un mejor desempeño como sorbentes.

IV.2. Silicatos sintetizados a partir la sílice obtenida de la cáscara de arroz

Con el fin de obtener silicatos de litio a temperaturas inferiores de calcinación a la requerida por la reacción de estado sólido, se emplearon métodos de síntesis que permitan mayor interacción entre los precursores como lo son la impregnación húmeda y a humedad incipiente. Adicionalmente, se evaluó el método de solución-combustión, el cual fue reportado por primera vez (para la formación de ortosilicato de litio) por Gorinta et al. en 2013, obteniendo la formación de Li_4SiO_4 mediante un proceso de auto-combustión a una temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ [16]. La descripción completa de los procedimientos de síntesis se encuentra detallada en el Capítulo II.

El estudio del efecto del método de síntesis y la relación molar Li/Si, se realizó utilizando como precursor de sílice un material proveniente de la cáscara de arroz ($\text{SiO}_2\text{-W}$). Dentro de todos los materiales de sílice obtenidos (descritos en el capítulo III),

se eligió éste porque el proceso de obtención sólo involucra un proceso de lavado con agua a 100 °C, como etapa previa al quemado de las cáscaras y se obtuvo una pureza del 95,7%. Cuando se evaluó el efecto del método de síntesis se empleó una relación molar Li/Si estequiométrica para obtener el Li_4SiO_4 (Li/Si = 4) y en el caso de impregnación húmeda y solución-combustión fue levemente superior (Li/Si = 4,1). En algunos trabajos este exceso de Li es adicionado para favorecer la formación del ortosilicato, previniendo que este elemento puede volatilizarse cuando se expone temperaturas mayores a 800 °C [12, 13]. La Tabla IV.1 muestra un resumen de los materiales sintetizados con su respectivo método de preparación.

Tabla IV.1. Resumen de los silicatos de litio sintetizados.

Nomenclatura	Relación Li/Si	Preparación
Li/Si = 1-SW ^a	1	Impregnación a humedad incipiente sobre la sílice SiO_2 -W.
Li/Si = 2-SW ^a	2	Impregnación a humedad incipiente sobre el material Li/Si = 1-SW calcinado.
Li/Si = 3-SW ^a	3	Impregnación a humedad incipiente sobre el material Li/Si = 2-SW calcinado.
Li/Si = 4-SW ^a	4	Impregnación a humedad incipiente sobre el material Li/Si = 3-SW calcinado.
Li/Si = 4-W	4	Impregnación a humedad incipiente en una etapa sobre la sílice SiO_2 -W.
Li/Si = 4,1-HW ^b	4,1	Impregnación húmeda de la sílice SiO_2 -W.
Li/Si = 4,1-SCW ^c	4,1	Solución-combustión.

^a S: Impregnaciones sucesivas a humedad incipiente

^b H: Impregnación húmeda

^c SC: Solución-combustión

IV.2.1 Estudio de las fases cristalinas presentes en los materiales calcinados

La Figura IV.1 muestra los difractogramas de las muestras sintetizadas después de ser calcinadas a 650 °C en flujo de aire. En éstos se pueden observar los picos característicos de 3 fases de silicatos de litio: disilicato ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), metasilicato (Li_2SiO_3) y ortosilicato (Li_4SiO_4). Además, en algunos casos se aprecia una pequeña contribución de carbonato de litio (Li_2CO_3) como consecuencia de que las muestras estuvieron expuestas prolongadamente al ambiente antes de realizar el análisis.

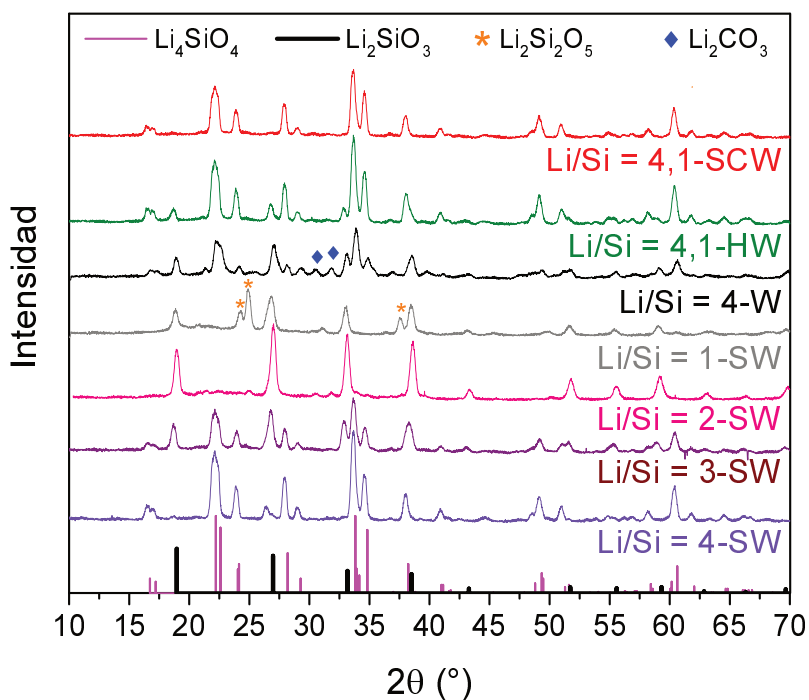


Figura IV.1. Difractogramas de los silicatos de litio calcinados a 650 °C.

Al analizar cada difractograma, se observa que los picos característicos de la fase Li_2SiO_3 (*JCPDS 72-1140*) se encuentran presentes en casi todas las muestras con excepción de $\text{Li/Si} = 4\text{-SW}$ y $\text{Li/Si} = 4,1\text{-SCW}$. La muestra $\text{Li/Si} = 2\text{-SW}$ únicamente exhibe los picos correspondientes a la fase metasilicato. La muestra $\text{Li/Si} = 1\text{-SW}$, además de la fase metasilicato, es la única que presenta picos en $2\theta = 24,4$, $24,9$ y $37,7^\circ$ que indican la formación de la fase disilicato $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (*JCPDS 82-2396*). Las muestras

Li/Si = 4,1-HW, Li/Si = 4-W y Li/Si = 3-SW, evidencian picos correspondientes a una mezcla de las fases Li_2SiO_3 and Li_4SiO_4 (JCPDS 37-1472) en diferentes proporciones. Por último, las muestras Li/Si = 4-SW y Li/Si = 4,1-SCW únicamente presentan difracciones características de la fase ortosilicato.

Con el fin de estimar el porcentaje de cada una de las fases en las muestras, se asumió que la intensidad de los principales picos de difracción de cada fase es proporcional a la cantidad presente en la muestra [15]. Teniendo en cuenta esto, se procesaron las reflexiones principales de cada fase en los difractogramas de todas las muestras. La intensidad de cada pico fue calculada como el producto de la altura (H) por el ancho a la altura media ($FMHW$). La siguiente expresión fue la utilizada para realizar la estimación de las proporciones de cada fase:

$$\%P_j = \frac{\sum_{i=1}^4 FMHW_{ij} * H_{ij}}{\sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^4 FMHW_{ij} * H_{ij}} \quad \text{Ecuación IV. 2}$$

En esta expresión j representa cada fase de silicato; $\%P_j$ es el porcentaje calculado de la fase j en la muestra, H_{ij} y $FMHW_{ij}$ corresponden a la altura y el ancho a la altura media del pico i de la fase j respectivamente. Los resultados de la estimación se muestran en la Tabla IV.2.

Los resultados de las estimaciones evidencian que en las muestras preparadas por impregnaciones sucesivas a humedad incipiente, a medida que aumenta el contenido de litio en la muestra, la formación de la fase ortosilicato se favorece. Este comportamiento es esperado ya que la fase Li_4SiO_4 requiere una mayor relación molar Li/Si que las otras fases de silicato. Las proporciones más altas de la fase ortosilicato se obtuvieron para las muestras Li/Si = 3-SW, Li/Si = 4-W, Li/Si = 4,1-HW, Li/Si = 4-SW y Li/Si = 4-SCW con valores de 58 %, 65%, 81%, 100% y 100%, respectivamente.

Tabla IV.2. Porcentaje estimado de las fases de silicato a partir de los datos de DRX para los materiales calcinados.

Muestras	%Li ₂ Si ₂ O ₅ ^a	%Li ₂ SiO ₃ ^a	%Li ₄ SiO ₄ ^a
Li/Si = 1-SW	41	59	-
Li/Si = 2-SW	-	99	1
Li/Si = 3-SW	-	42	58
Li/Si = 4-SW	-	-	100
Li/Si = 4-W	-	35	65
Li/Si = 4,1-HW	-	19	81
Li/Si = 4,1-SCW	-	-	100

^a Porcentajes estimados mediante la Ecuación IV.2. Principales reflexiones para la fase Li₂Si₂O₅ 2θ = 23,87°, 24,91°, 33,69°; para Li₂SiO₃ 2θ = 18,96°, 26,7°, 33,17°, 59,31° y para Li₄SiO₄ 2θ = 22,21°, 33,93°, 34,83°, 60,63°.

IV.2.2. Composición atómica superficial para los materiales calcinados

Se realizaron medidas de XPS con el fin de analizar las relaciones atómicas superficiales para los silicatos, el precursor de sílice SiO₂-W también fue incluido en el análisis como referencia. Las energías de enlace fueron corregidas tomando como referencia la posición del C 1s en 284,6 eV.

La región del Si 2p (Figura IV.2) presentó un corrimiento a menores energías de enlace para todos los silicatos sintetizados en comparación con el soporte SiO₂-W. En el soporte la señal aparece centrada en 103,9 eV, mientras que en los silicatos a 100,8 ± 0,2 eV.

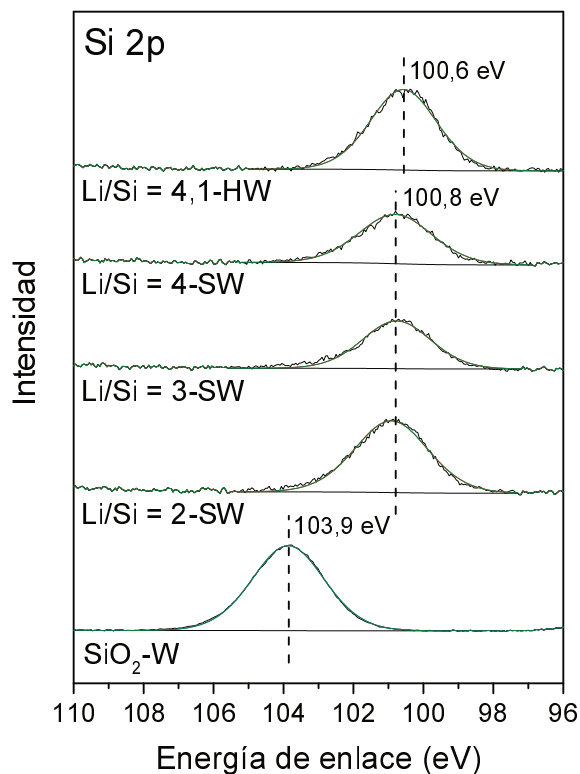


Figura IV.2. Espectros XPS de los materiales calcinados a 650 °C en la región Si 2p.

La región del O 1s (Figura IV.3) también presentó diferencias, el soporte posee dos señales a 533 eV y 530 eV, mientras que en los silicatos de litio las señales se encuentran a menores energías de enlace con posiciones de 531 eV (asignado a especies de silicatos) y 529 eV [17]. La señal de menor energía de enlace en la región del O 1s corresponde entre un 4 y un 10% de la señal principal en todos los materiales, ésta puede estar asociada a especies de O²⁻ que interactúan con metales que se encuentran en los materiales en muy baja proporción como Fe, Ca y Mg. Estos metales presentaron contribuciones muy bajas que sólo pudieron ser definidas después de realizar muchas acumulaciones en un rango entre 35 y 70 eV. En esta zona, además de pequeñas señales de Fe 3p, Ca 3s y Mg 2p, también se presentó la contribución del Li 1s a $54,8 \pm 0,2$ eV en los silicatos de litio.

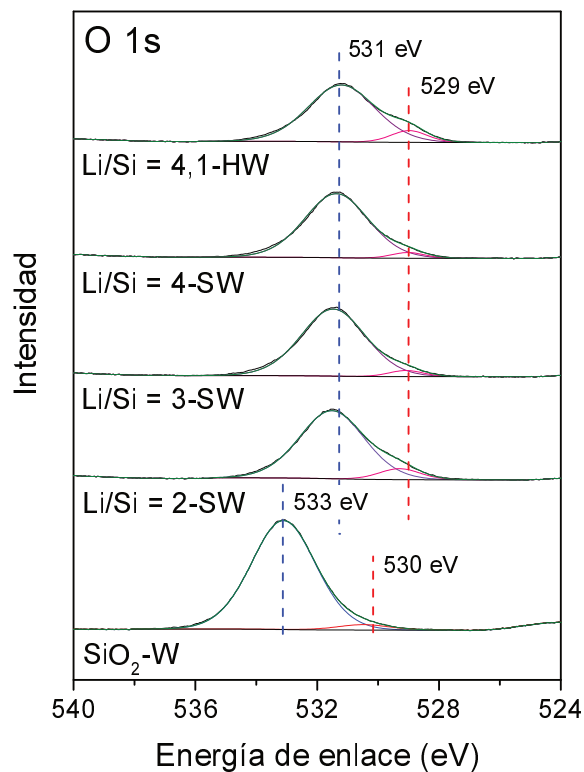


Figura IV.3. Espectros XPS de los materiales calcinados a 650 °C en la región O 1s.

Las diferencias de energía de enlace para las señales de las regiones Si 2p y O 1s, entre los silicatos y el soporte SiO₂-W, podrían estar asociadas a un diferente entorno químico que presentan estos elementos en ambos compuestos.

La región del C 1s (Figura IV.4) en el soporte presenta una señal a 284,6 eV asignado a especies de carbono de contaminación, en el caso de los silicatos hay una contribución adicional a 289,4 eV que está asociada a la presencia de especies carbonato [17], formadas en los silicatos por la exposición prolongada al ambiente. Además se observa la señal a 287,4 eV que puede atribuirse a otras especies de carbono oxigenadas.

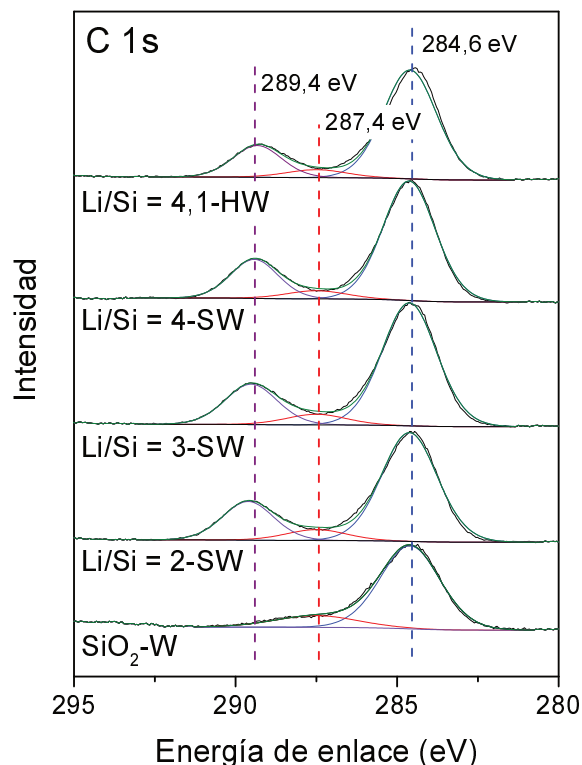


Figura IV.4. Espectros XPS de los materiales calcinados a 650 °C en la región C 1s.

La Tabla IV.3 resume las relaciones atómicas superficiales estimadas mediante el procesamiento de los datos de XPS. En las muestras de silicatos y en el precursor de sílice se detectó la presencia de Ca superficial. Chen et al. sintetizaron silicatos de litio dopados con Ca por reacción de estado sólido (relaciones molares CaCO₃:SiO₂ de 0, 0,02, 0,06, 0,14, 0,32 y 1), los resultados indicaron que el calcio mejora las propiedades texturales de los silicatos de litio, favoreciendo la capacidad de captura en el material. Sin embargo, cuando el contenido de Ca fue muy alto, se reduce la cantidad de componente activo para la captura (Li₄SiO₄) formando silicatos de Ca durante la calcinación. En los materiales sintetizados en esta Tesis, la relación atómica superficial (Ca/Si) estimada fue muy baja (<0,11) y no se evidenciaron formaciones de fases de calcio cristalinas [18, 19].

Analizando las relaciones correspondientes a las dos contribuciones en la región del O 1s para SiO₂-W, se observa que la relación O₅₃₃/Si es de 1,8, valor similar al teórico

que se esperaría para el óxido de silicio. Por otro lado, la relación O_{530}/Si es baja y podría atribuirse a la formación de carbonatos de los metales que fueron detectados en los materiales en muy baja proporción, como es el caso del Fe, Ca y Mg.

Tabla IV.3. Relaciones atómicas superficiales para el precursor de sílice y los silicatos de litio sintetizados y calcinados a 650 °C.

Muestras	O_{531}/Si	O_{529}/Si	Ca/Si	C_{289}/Si	Li/Si	C_{289}/O_{531}
SiO ₂ -W	1,81 ^a	0,07 ^a	0,02	-	-	-
Li/Si = 2-SW	7,98	0,81	0,03	1,7	2,9	0,21
Li/Si = 3-SW	12,6	0,61	0,07	2,9	3,5	0,23
Li/Si = 4-SW	10,8	0,49	0,11	2,3	4,4	0,21
Li/Si = 4,1-HW	6,77	0,75	0,03	1,3	3,2	0,19

^a Las posiciones de las señales de O 1s son 533 y 530 eV para la muestra SiO₂-W, mientras que para los silicatos de litio estas señales se encuentran a menores energías de enlace (531 y 529 eV).

La relación C_{289}/Si se mantiene constante para todas las muestras de silicato, esto podría relacionarse con el tiempo de envejecimiento similar que poseen. Por otro lado, la relación C_{289}/O_{531} se encuentra entre 0,19-0,23 para todas las muestras, valor menor al que se esperaría si la señal de oxígeno correspondiera completamente a especies carbonato (0,33), indicando que el oxígeno en la estructura de los silicatos también contribuye a la señal de O_{531} .

La relación Li/Si superficial en las muestras preparadas por impregnaciones sucesivas a humedad incipiente aumenta a medida que aumenta la carga de litio en la muestra. Por otro lado, cuando el método utilizado es impregnación húmeda esta relación es de 3,2, la

cual es más baja que la teórica y a su vez más baja que la obtenida para contenidos de Li similares (muestra Li/Si = 4-SW).

La Tabla IV.4 muestra comparativamente las relaciones atómicas O_{531}/Si y Li/Si calculadas a partir de DRX y XPS teniendo en cuenta algunas consideraciones: las contribuciones correspondientes a especies de carbonato fueron sustraídas y en el caso del XPS la señal de oxígeno seleccionada fue la de energía de enlace igual a 531 eV. De esta comparación es posible concluir que la concentración de estas especies a nivel volumétrico y superficial es muy similar.

Tabla IV.4. Relaciones atómicas O/Si y Li/Si, calculadas a nivel superficial y volumétrico mediante los datos obtenidos a partir de XPS y DRX.

Muestras	O_{531}/Si^a		Li/Si	
	DRX	XPS	DRX	XPS
Li/Si = 1-SW	2,7	NM ^b	1,4	NM ^b
Li/Si = 2-SW	3,0	2,9	2,0	2,9
Li/Si = 3-SW	3,6	4,0	3,2	3,5
Li/Si = 4-SW	4,0	3,9	4,0	4,4
Li/Si = 4-W	3,6	NM ^b	3,3	NM ^b
Li/Si = 4,1-HW	3,8	2,9	3,6	3,2
Li/Si = 4,1-SCW	4,0	NM ^b	4,0	NM ^b

^a La contribución de las especies carbonato se sustrajo de la señal de O_{531}

^b NM: no medido

IV.2.3. Análisis de los materiales mediante espectroscopía FTIR y Raman

Las especies químicas que conforman la estructura de los materiales, también fueron analizadas mediante Raman y FTIR. Estas técnicas derivan sus resultados del análisis de

las vibraciones moleculares, sin embargo, dado que emplean distintos mecanismos de obtención de la señal y de excitación los enlaces, la información que brindan es diferente y complementaria. En la literatura, se encuentran pocos datos de espectroscopía Raman que permitan identificar las fases de silicato obtenidas en los materiales. Caso contrario ocurre para la espectroscopía FTIR, donde si es posible encontrar estudios que permitan diferenciar algunas señales que presentan estas fases [20, 21].

La Figura IV.5 compara los espectros obtenidos para las muestras calcinadas, las muestras Li/Si=3-SW, Li/Si=4-SW, Li/Si = 4,1-SCW y Li/Si=4,1-HW presentan bandas entre 790 y 830 cm^{-1} . Estas bandas son atribuidas a vibraciones del Si unido tetraédricamente con cuatro átomos de O, además se encuentran presentes bandas alrededor de 860 cm^{-1} las cuales se atribuyen a movimientos simétricos de estiramiento en enlaces Si-O, específicamente en unidades de silicato que contengan SiO_4 tetraédrico [22]. Esta banda usualmente aparece a 850 cm^{-1} , pero presenta corrimientos cuando los enlaces están dados con átomos metálicos como el Litio. Estas bandas asignadas a la fase ortosilicato de litio no están presentes en los espectros de las muestras Li/Si = 1-SW y Li/Si=2-SW, resultado que es consistente con el análisis previamente realizado por DRX, ya que estas muestras tampoco presentaban señales de difracción correspondientes a la fase ortosilicato de litio.

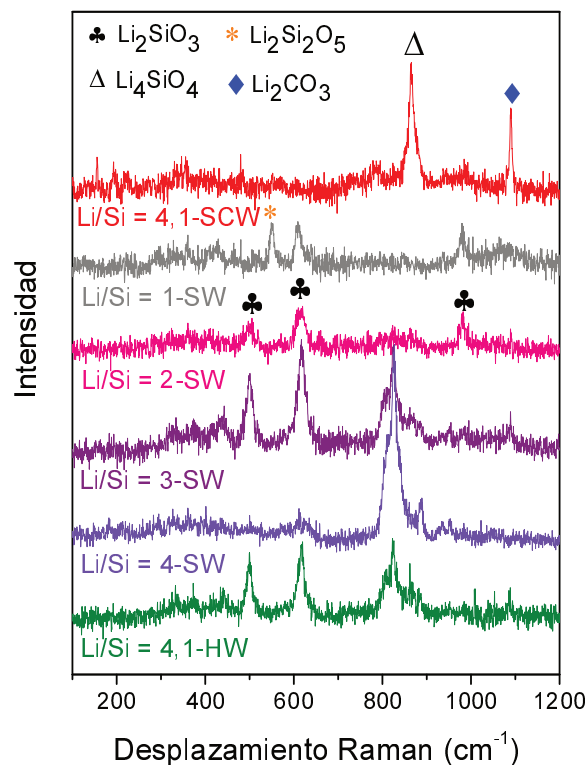


Figura IV.5. Espectros Raman de las muestras de silicato calcinadas a 650 °C.

Todas las muestras presentaron bandas a 370 y 430 cm^{-1} . La banda de 430 cm^{-1} fue observada previamente en presencia de sílice vítrea y fue asignada a la presencia de movimientos asimétricos de los enlaces Si-O [22]. Esta banda normalmente está presente con contribuciones débiles a 270 y 380 cm^{-1} que corresponden a los máximos en el espectro despolarizado. El espectro Raman de las muestras Li/Si = 1-SW y Li/Si = 2-SW presenta una banda a 980 cm^{-1} , ésta se atribuye a movimientos simétricos de estiramiento de los enlaces Si-O de la fase metasilicato de litio (Li_2SiO_3). Adicionalmente, se observa un incremento en la intensidad de las bandas a 500 y 620 cm^{-1} , las cuales normalmente están presentes cuando hay defectos asociados a rupturas de enlaces O-Si-O [22].

El espectro Raman de la muestra Li/Si = 2-SW indica que estas señales corresponden a la fase metasilicato, puesto que por DRX se comprobó que este material únicamente está compuesto por la fase Li_2SiO_3 . La muestra Li/Si = 1-SW posee una banda a 550 cm^{-1} ,

la cual no está presente en las demás muestras. Teniendo en cuenta la consistencia que presentaron los demás espectros con lo observado por DRX, esta señal podría estar asociada con la fase disilicato de litio (Li_2SiO_5), la cual únicamente se detectó en esta muestra.

Los espectros FTIR para las muestras se presentan en la Figura IV.6. Este análisis se realizó para complementar y soportar las asignaciones realizadas mediante espectroscopia Raman. La Figura IV.6 compara los espectros obtenidos para las muestras de silicato y para el soporte $\text{SiO}_2\text{-W}$. La muestra que está constituida principalmente por la fase metasilicato de litio ($\text{Li/Si} = 2\text{-SW}$) posee un espectro con bandas marcadas a 1093, 983, 854, 736 y 615 cm^{-1} , las cuales corresponden a las vibraciones $\nu_{\text{as}} \text{Si-O-Si (A}_1)$, $\nu'_{\text{as}} \text{Si-O-Si (B}_1)$, $\nu_{\text{as}} \text{O-Si-O- (B}_1)$, $\nu_{\text{as}} \text{Si-O-Si (B}_1)$ y $\nu_{\text{s}} \text{Si-O-Si (A}_1)$ asignadas a la cadena SiO_3 . Por otro lado, también presentó bandas entre 530 y 400 cm^{-1} , debidas a la deformación de las vibraciones de los enlaces terminales $\text{Si-O}^- (\text{Li}^+)$ y Li-O [20]. Zhang et al. sintetizaron partículas nano-cristalinas de metasilicato de litio mediante el método sol-gel empleando tetraetil-ortosilicato (TEOS) y etóxido de litio como precursores; dentro de este estudio se empleó DRX, FTIR y NMR para analizar los cambios en la estructura del material al realizar diferentes tratamientos térmicos en el rango de $40\text{ }^\circ\text{C}$ a $850\text{ }^\circ\text{C}$ [20].

La muestra $\text{Li/Si} = 4\text{-SW}$, la cual está conformada únicamente por la fase ortosilicato de litio, presenta bandas a 827, 902 y 954 cm^{-1} , éstas han sido previamente reportadas para arreglos tetraédricos y asignados a las vibraciones asimétricas de los enlaces Si-O y Si-OH [21]. En el caso de las muestras $\text{Li/Si} = 3\text{-SW}$ y $\text{Li/Si} = 4.1\text{-HW}$, se encuentran presentes las bandas previamente atribuidas a las dos fases de silicato mencionadas.

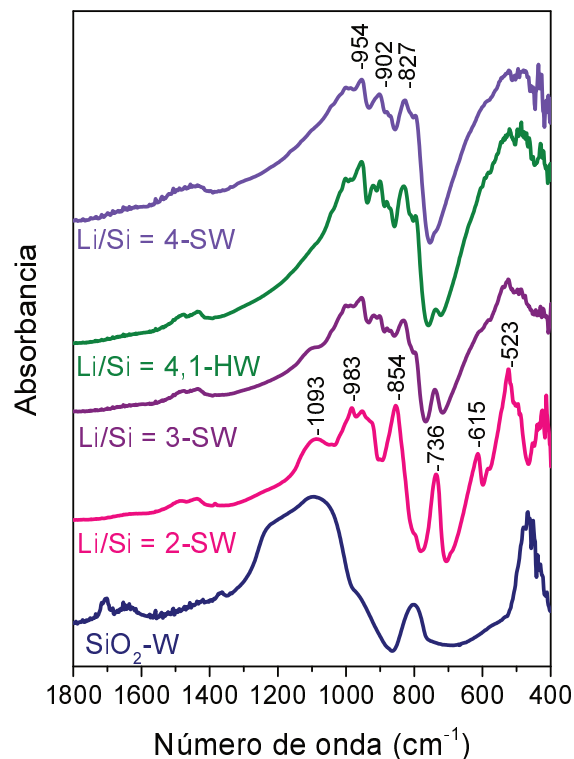


Figura IV.6. Espectros FTIR para las muestras de silicatos calcinadas y el precursor de sílice.

El uso combinado de las técnicas de DRX, Raman y FTIR permitió realizar la asignación de las señales obtenidas a las diferentes fases de silicatos de litio. Así mismo, estas asignaciones permitieron identificar diferencias en la estructura de las muestras que fueron preparadas por los diferentes métodos de síntesis. La Tabla IV.5 resume las señales de DRX, FTIR y Raman para el carbonato de litio y las diferentes fases de silicato de litio obtenidas. En esta tabla también se resumen las señales presentes en las muestras de silicato.

La identificación y diferenciación de las distintas fases sólidas involucradas en la reacción de carbonatación (Li_2CO_3 , Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4), permitirá llevar a cabo el estudio del proceso de sorción (Ecuación IV.1) en condiciones *operando*.

Tabla IV.5. Resumen de las señales obtenidas mediante DRX, RAMAN y FTIR durante la caracterización de los materiales preparados.

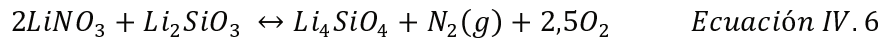
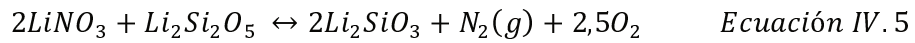
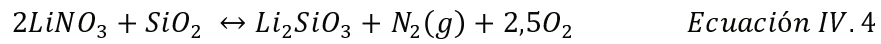
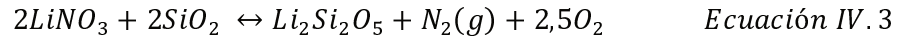
Fase/Muestra	DRX	Bandas Raman (cm ⁻¹)	Bandas FTIR (cm ⁻¹)
Li ₄ SiO ₄	JCPDS 37-1472	790-830, 860-900	827, 902, 954
Li ₂ SiO ₃	JCPDS 72-1140	500, 620, 980	523, 615, 736, 854, 983, 1093 [20]
Li ₂ Si ₂ O ₅	JCPDS 82-2396	550	ND ^a
Li ₂ CO ₃	JCPDS 22-1141	1080	1500, 1453 [20, 21]
Li/Si = 1-SW	Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅	500, 620, 980 550	NM ^b
Li/Si = 2-SW	Li ₂ SiO ₃	500, 620, 980	523, 615, 736, 854, 983, 1093
Li/Si = 3-SW	Li ₂ SiO ₃ Li ₄ SiO ₄ Li ₂ CO ₃	500, 620 790-830, 860-900 1080	523, 615, 736, 854, 983, 1093 854, 902, 954 1500, 1453
Li/Si = 4-SW	Li ₄ SiO ₄	790-830, 860-900	827, 902, 954
Li/Si = 4,1-HW	Li ₂ SiO ₃ Li ₄ SiO ₄ Li ₂ CO ₃	500, 620 790-830, 860-900, 1080	523, 615, 736, 854, 983, 1093 854, 902, 954 1500, 1453
Li/Si = 4,1-SCW	Li ₄ SiO ₄ Li ₂ CO ₃	790-830, 860-900, 980, 1080	NM ^b

^a ND: no determinado

^b NM: no medido

Por otra parte, empleando los mismos precursores, LiNO₃ y SiO₂, Escobedo-Bretado et al. estudiaron el mecanismo de formación de los distintos compuestos de litio. El análisis termodinámico realizado del sistema reaccionante (relación molar Li/Si igual a

4) se hizo a partir de la minimización de la energía libre de Gibbs. En este estudio se planteó que el mecanismo de formación de la fase Li_4SiO_4 a partir de los precursores de SiO_2 y LiNO_3 se da a través de una red de reacciones paralelas y consecutivas (Ecuaciones IV.3-6). Donde a temperaturas superiores a los $307\text{ }^\circ\text{C}$, la fase Li_4SiO_4 es la única fase favorecida mediante la reacción del Li_2SiO_3 , formado a temperaturas más bajas, con el excedente de LiNO_3 [3].



Las caracterizaciones realizadas para los materiales sintetizados, mostraron que las muestras preparadas con una relación $\text{Li/Si} \approx 4$, mediante los métodos de impregnación húmeda ($\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$) e impregnación a humedad incipiente en una etapa (Li/Si-4W) presentaron una mezcla de las dos fases Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 . Las muestras preparadas por solución combustión ($\text{Li/Si} = 4,1\text{-SCW}$) e impregnaciones sucesivas a humedad incipiente ($\text{Li/Si} = 4\text{-SW}$) están conformadas únicamente por la fase ortosilicato. Estos resultados indican que la formación incompleta de la fase ortosilicato podría deberse a la presencia de problemas difusivos y/o de interacción entre el Li^+ y el precursor de sílice durante alguna de las etapas de síntesis [3]. Esta conclusión se hace más evidente al comparar los materiales $\text{Li/Si} = 4\text{-W}$ y $\text{Li/Si} = 4\text{-SW}$. Las dos muestras se sintetizaron con la misma relación Li/Si , se empleó la misma técnica de incorporación del metal y fueron sometidas a una temperatura máxima de calcinación de $650\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, la proporción de fase ortosilicato de litio obtenida para la muestra que se le incorporó el Li en 4 etapas y realizando calcinaciones intermedias fue mayor (100 %), en comparación

con la obtenida mediante incorporación en 1 etapa (65%). Lo cual permite concluir que las impregnaciones sucesivas a humedad incipiente permiten una mejor interacción entre los dos precursores, al adicionar dosificadamente el Li en varias etapas y realizar una calcinación después de cada una de ellas.

Si se comparan las muestras que sólo tienen una etapa de calcinación pero se varía el método de incorporación, como es el caso de la Li/Si = 4-W y Li/Si = 4,1-HW, se observa que la muestra preparada por impregnación húmeda (Li/Si = 4,1-HW) tiene mayor porcentaje de la fase ortosilicato (81%) que la preparada por impregnación a humedad incipiente en una etapa (65%). Esto puede deberse a que en el método de impregnación húmeda los precursores permanecen en contacto mediante agitación por aproximadamente 6 horas, lo cual mejora el contacto entre ellos dando lugar a una mayor interacción y mayor porcentaje de fase ortosilicato de litio.

Todos estos resultados demuestran que las etapas de calcinación y el método de incorporación del metal afectan fuertemente la formación de la fase ortosilicato.

IV.2.4. Morfología de los silicatos de litio sintetizados

La morfología del precursor de silicio y de los silicatos de litio obtenidos fue estudiada por microscopía SEM, la Figura IV.7 muestra las imágenes obtenidas. En el caso del precursor de sílice (Figura IV.7a) la morfología consiste en aglomerados esféricos compuestos por esferas más pequeñas de tamaño nanométrico, mientras que los silicatos de litio obtenidos presentan una morfología poliédrica.

En el caso de los cristales obtenidos por el método de solución-combustión (Figura IV.7f), éstos tienen un tamaño homogéneo y son más pequeños que los obtenidos por impregnación húmeda (Figura IV.7d). En la literatura el método de solución-combustión se ha destacado por generar partículas muy pequeñas, y en el caso de los

catalizadores metálicos soportados, una buena distribución de las partículas debido al proceso de auto-combustión que se produce durante la síntesis [23-25]. Choudhary et al. sintetizaron silicatos de litio a partir de las cenizas de la cáscara de arroz mediante el método de solución-combustión, empleando LiNO_3 como precursor de litio y ácido cítrico (AC) como agente quelante. En este trabajo se evaluaron diferentes relaciones AC/metal planteando como objetivo principal obtener la fase Li_4SiO_4 pura a temperaturas moderadas. El mejor resultado se obtuvo con una relación AC/metal de 1,4 y una temperatura de calcinación de $650\text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo partículas de ortosilicato de litio puro con tamaño homogéneo entre 2,5 y $5\text{ }\mu\text{m}$ [24].

Por otro lado, al comparar la morfología de los silicatos desarrollados con otros resultados de la literatura se observa que el tamaño de todos los materiales preparados es más pequeño [12, 13, 15]. Zheng et al. sintetizaron silicatos de Li, obteniendo silicatos con morfología poliédrica de tamaño entre los 60 y 100 micrómetros [12]. Esto es esperable debido a que la principal ruta utilizada para sintetizar silicatos de litio es el método de estado sólido, en el cual se emplean temperaturas de síntesis superiores a los $700\text{ }^\circ\text{C}$ favoreciendo los procesos de sinterización e incrementando el tamaño de partícula obtenido.

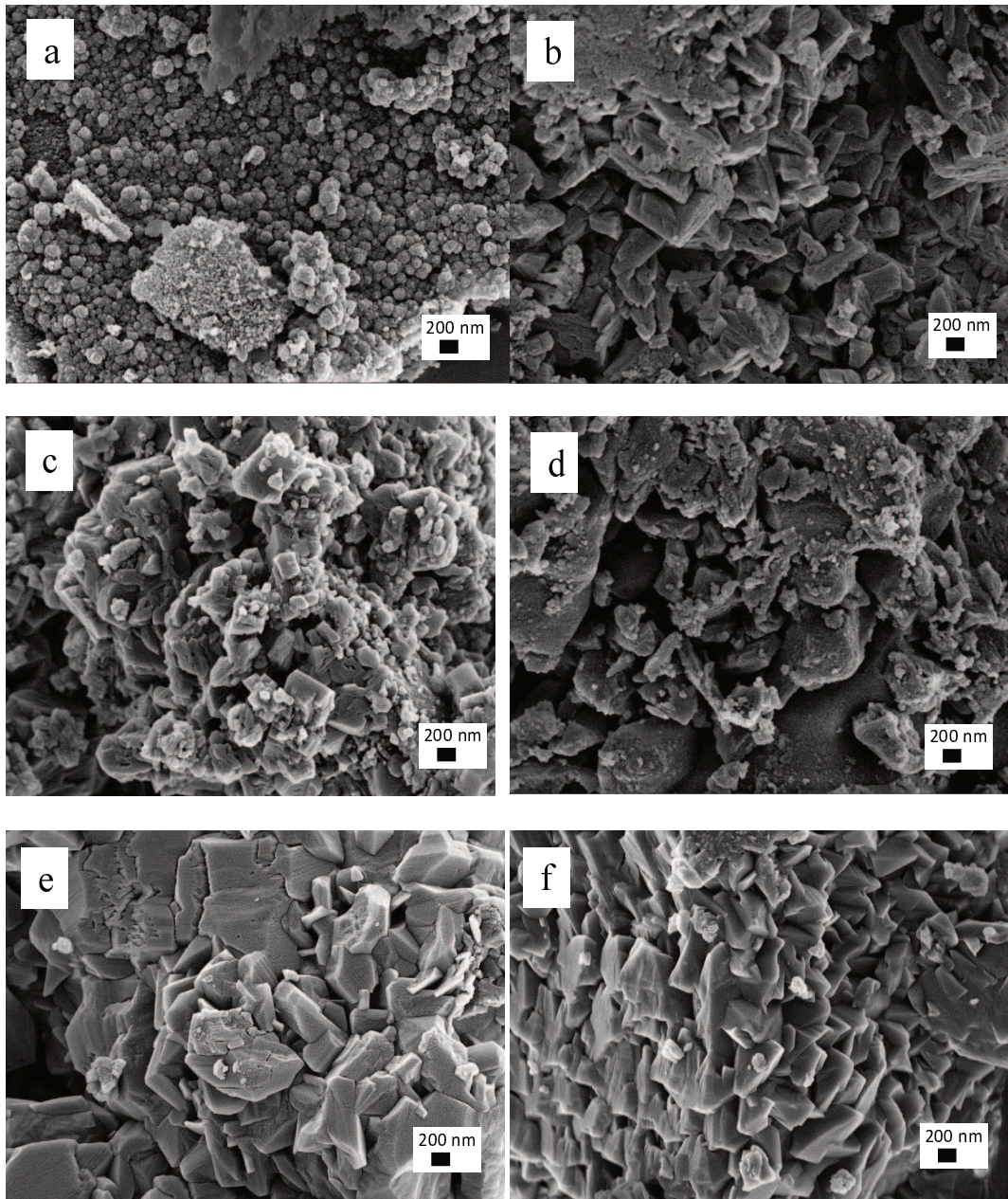


Figura IV.7. Imágenes SEM para a) $\text{SiO}_2\text{-W}$ b) $\text{Li/Si}=3\text{-SW}$ c) $\text{Li/Si} =4\text{-SW}$ d) $\text{Li/Si}=4,1\text{-HW}$ e) $\text{Li/Si} = 4\text{-W}$ f) $\text{Li/Si} = 4,1\text{-SCW}$.

IV.3. Evaluación de los materiales en la captura de CO₂

Los materiales sintetizados fueron evaluados en la captura de CO₂ a 500 °C. Un ciclo de captura de CO₂ se lleva a cabo de manera general en 3 etapas, i) un pretratamiento de la muestra para eliminar los carbonatos formados por exposición al ambiente, este se realiza a 700 °C por 15 minutos en flujo de inerte; ii) una etapa de captura isotérmica a 500 °C en CO₂ al 50%; y iii) una etapa final de regeneración que se realiza en flujo de inerte a 700 °C. Todas las rampas de calentamiento y enfriamiento se realizaron a 10 °C/min. La cuantificación del CO₂ capturado se realizó durante la etapa de regeneración, donde el CO₂ desorbido por la muestra es convertido a metano y detectado mediante cromatografía gaseosa con detector FID (Capítulo II).

IV.3.1. Efecto del tamaño de partícula y el tiempo en la etapa de captura

Inicialmente todos los materiales sintetizados fueron ensayados con una granulometría ajustada mediante el tamizado con una malla estandarizada MESH 240 (< 0,06 mm). La etapa isotérmica de captura de CO₂ se realizó a 500°C por 1 h con una presión parcial de CO₂ de 0,5 atm, los resultados de capacidad de captura se muestran en la Tabla IV.6. Los materiales que mostraron un mejor desempeño como sorbentes de CO₂ fueron Li/Si = 4,1-HW, Li/Si = 4-SW y el Li/Si = 3-SW con valores de 0,065, 0,062 y 0,053 mg de CO₂ capturado por mg de material. En el caso de las muestras preparadas por impregnaciones sucesivas a humedad incipiente con relaciones molares 1 y 2 no se detectó CO₂ desorbido durante la etapa de regeneración. Este resultado era esperable ya que mediante DRX no se evidenció la presencia de la fase ortosilicato en estos materiales, la cual está directamente ligada al proceso de captura a alta temperatura (Ecuación IV.1). Por otro lado, al comparar las dos muestras preparadas por impregnación a humedad incipiente con relación molar 4 preparadas, en 1 etapa (Li/Si=4-W) y en 4 etapas (Li/Si=4-SW), se observa que la muestra preparada por impregnaciones sucesivas duplica la capacidad de

captura de la preparada en una sola etapa. Situación que podría estar relacionada con la proporción de fase ortosilicato obtenida, ya que fue mayor para el caso donde se realizaron 4 impregnaciones (100%).

Tabla IV.6. Capacidad de captura medida a 500 °C mediante CO₂-TPD, para los materiales sintetizados (granulometría MESH<240).

Muestra	mgCO ₂ /mgMat	mgCO ₂ Teóricos/mgMat ^a
Li/Si = 4-W	0,031	0,238
Li/Si=4.1-SCW	0,026	0,367
Li/Si = 1-SW	ND ^b	0
Li/Si = 2-SW	ND ^b	0,004
Li/Si = 3-SW	0,053	0,213
Li/Si = 4-SW	0,062	0,367
Li/Si = 4.1-HW	0,065	0,297

^a Capacidad teórica de captura estimada con la capacidad estequiométrica del Li₄SiO₄ (0,367 mgCO₂/mgMat) y la proporción de esta fase en la muestra determinada por DRX.

^b ND: No se detectó CO₂ durante la desorción.

Si se compara el desempeño como sorbentes de las dos muestras que están compuestas en un 100% por la fase ortosilicato, Li/Si=4-SW y Li/Si = 4,1-SCW, también hay un cambio significativo en la capacidad de captura de los materiales, siendo mayor para la muestra Li/Si = 4-SW. Diferentes autores han reportado que la fase activa para la captura de CO₂ a alta temperatura es el ortosilicato de litio [6, 8-11]. Termodinámicamente se ha demostrado que en el rango de temperatura entre 260 °C y 723 °C el proceso por el cual se da la captura de CO₂ en este tipo de material está descrito mediante la Ecuación IV.1 [12, 13, 15]. Sin embargo, los resultados obtenidos indicarían que la obtención de la fase ortosilicato de litio no es el único parámetro que influye en la captura de CO₂ a alta

temperatura. Situación que hace evidente la necesidad de analizar otros factores como el tamaño de partícula, tiempo y temperatura de captura, adición de dopantes, variaciones de presión parcial de CO₂ [6, 26-29].

La muestra Li/Si = 4,1-HW fue seleccionada para evaluar el efecto del tamaño de partícula y del tiempo de captura. Para lo cual se empleó una serie de tamices conformada por mallas estandarizadas que varían entre MESH 240 y MESH 20. Los resultados de captura obtenidos para las diferentes granulometrías se muestran en la Tabla IV.7, observándose que el valor más alto se obtiene para un tamaño intermedio entre MESH 40 y MESH 70 correspondiente a un diámetro promedio de 0,3 mm. El aumento en la capacidad de captura fue del 29 % (0,084 mgCO₂/mgMat) en comparación con el material fino (<0,06 mm), cuando se evaluó un diámetro mayor, el valor de sorción disminuyó en un 50%. Este resultado puede deberse a que un tamaño controlado de grano más grande que el material fino previene la compactación del material y la formación de canales, mejorando así el contacto entre el gas y la superficie del sólido que finalmente resulta en una mejora en la capacidad de sorción del material. Por otro lado, cuando el tamaño de grano es muy grande el material desmejora su desempeño, posiblemente debido a limitaciones difusivas extrapartícula [14, 30].

Una vez determinado el tamaño de grano óptimo, éste fue usado para evaluar la influencia del tiempo de la etapa de captura isotérmica, obteniendo que la capacidad de sorción del material varía proporcionalmente con este parámetro. El mejor valor fue obtenido para 3 horas de captura isotérmica con un valor de 0,167 mgCO₂/mgMat, indicando que estos materiales no alcanzan su capacidad máxima de captura cuando se emplean tiempos cortos de exposición a una atmósfera de CO₂ al 50% a la temperatura de 500 °C.

Tabla IV.7. Capacidad de captura para la muestra Li/Si = 4,1-HW, diferentes granulometrías y tiempo de captura.

MESH	1er Ciclo/ tiempo ^a	2do Ciclo/ tiempo ^a
<240	0,065/1h	0,092/2h
100-140	0,075/1h	0,102/2h
40-70	0,084/1h	0,118/2h
20-40	0,044/1h	0,084/2h
40-70	0,115/2h	0,120/2h
40-70	0,167/3h	0,144/3h

^a Valores de captura para cada ciclo expresados como mgCO₂/mgMat

Una vez determinadas las mejores condiciones de tiempo y granulometría, se evaluaron bajo estas condiciones las muestras Li/Si = 3-SW y Li/Si = 4-SW, las cuales habían mostrado un buen desempeño como sorbente. Se observó que ambos materiales mejoraron significativamente su capacidad de captura alcanzando valores de 0,141 y 0,112 mgCO₂/mgMat para la muestra Li/Si = 3-SW y Li/Si = 4-SW, respectivamente.

La muestra Li/Si = 4-SW, la cual está compuesta en un 100% por la fase Li₄SiO₄ obtuvo una capacidad de captura más baja que las muestras Li/Si = 3-SW y Li/Si = 4,1-HW. Estos resultados siguen indicando que si bien la fase ortosilicato es la que está asociada a la captura de CO₂ a alta temperatura, la presencia de la fase metasilicato influye positivamente en el desempeño de los materiales, posiblemente mejorando el proceso de difusión de las especies durante la captura de CO₂. Kwon et al. evaluaron el efecto que tiene la fase metasilicato en la captura de CO₂ sintetizando materiales con diferente relación Li/Si por el método de reacción de estado sólido [31]. Los resultados de captura a 550 °C mostraron que el material con relación Li/Si de 3,6 presentó un mejor

desempeño que el material con relación $\text{Li/Si} = 4$. Este comportamiento se atribuyó a la presencia de la fase Li_2SiO_3 que previene la aglomeración de las partículas de Li_4SiO_4 durante los tratamientos térmicos, previniendo la formación de partículas densas que desfavorecen la difusión de las especies durante la captura de CO_2 [31]. Sai et al. obtuvieron un comportamiento similar en silicatos de litio dopados con K, reportando que la fase Li_2SiO_3 y la presencia de K en las muestras mejoraban el proceso de difusión de CO_2 dentro de la partícula de sorbente y a su vez el desempeño de los materiales [32].

Se han desarrollado diferentes investigaciones que se han enfocado en evaluar y mejorar el desempeño de silicatos de litio como sorbentes de CO_2 , usualmente el rango de temperatura evaluado para el proceso de captura se encuentra entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ y $700\text{ }^\circ\text{C}$ [12-14]. Wang et al. sintetizaron silicatos de litio a partir de sílice obtenida de las cenizas de la cáscara de arroz mediante reacción de estado sólido, obteniendo una capacidad de captura de $0,051\text{ mgCO}_2/\text{mgMat}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Después de optimizar el tiempo y la temperatura de esta etapa, obtuvieron una capacidad de captura de $0,17\text{ mgCO}_2/\text{mgMat}$, empleando una temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 2,5 h. Estos resultados fueron obtenidos para una corriente de CO_2 puro, en materiales compuestos en un 100% por la fase ortosilicato [12]. La capacidad de captura obtenida para la muestra preparada en esta Tesis mediante impregnación húmeda $\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$, también fue de $0,17\text{ mgCO}_2/\text{mgMat}$, empleando una temperatura más baja ($500\text{ }^\circ\text{C}$), con una corriente de CO_2 al 50% y 3 h de duración de la etapa de captura. Esto puede deberse a que el tamaño de partícula observado mediante SEM por Wang et al. para los materiales sintetizados ($>20\text{ }\mu\text{m}$) es mayor que los obtenidos en esta tesis, situación que está relacionada con el método de síntesis y la temperatura de calcinación empleada ($800\text{ }^\circ\text{C}$) [12].

IV.3.2. Estudio de la transformación de las especies durante la captura de CO₂

En la Figura IV.8 se observan los difractogramas de la muestra Li/Si = 4,1-HW calcinada y carbonatada durante 3 horas a 500 °C. En el difractograma, además de las señales correspondientes a las dos fases de silicato, se observa también algunas señales correspondientes a la fase Li₂CO₃ (JCPDS 22-1141). Al realizar la estimación de fases se obtiene que la cantidad de carbonato corresponde a un 7% y que la fase ortosilicato disminuyó su proporción de un 81 % a un 46 % mientras que la fase metasilicato aumentó.

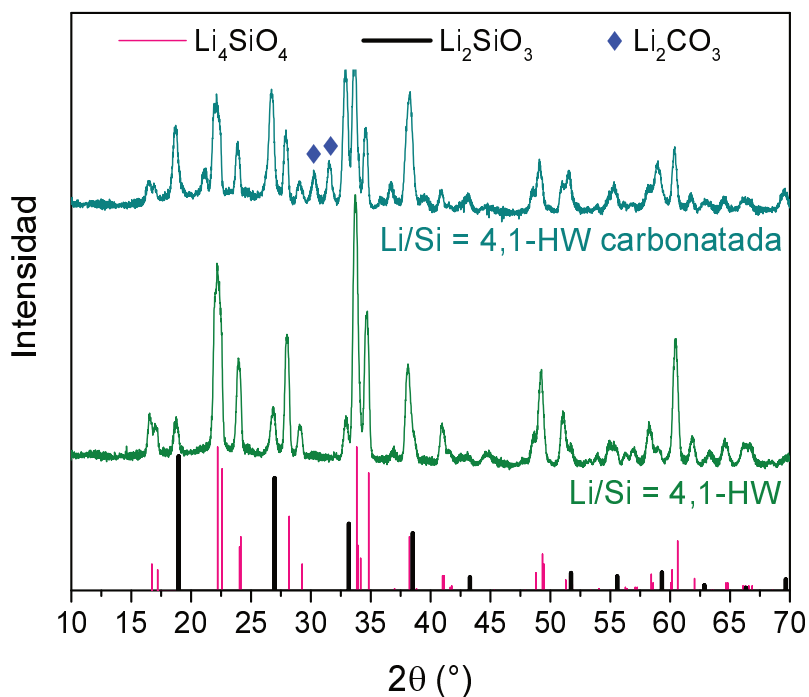


Figura IV.8. Difractogramas del material Li/Si = 4,1-HW calcinado y carbonatado a 500 °C durante 3 h con una pCO₂ de 0,5 atm.

En la Figura IV.9 se muestran los espectros infrarrojos de las muestras Li/Si = 3-SW, Li/Si = 4-SW y Li/Si = 4,1-HW carbonatadas a 500 °C por 3 horas. En los espectros se observan las bandas de la fase metasilicato descritas en la Figura IV.6, mientras que las señales principales asignadas a la fase ortosilicato desaparecen. Además de las bandas de

metasilicato, también se observan señales a 1435 and 1500 cm^{-1} asignadas a especies CO_3^{2-} , en este caso correspondientes al Li_2CO_3 [20, 21].

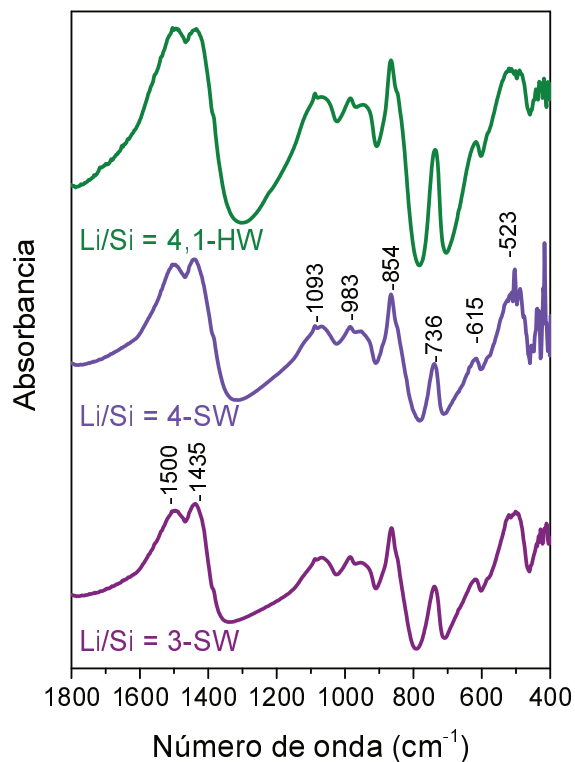


Figura IV.9. Espectros FTIR de muestras Li/Si = 3-SW, Li/Si =4-SW y Li/Si = 4,1-HW, carbonatadas a 500 °C durante 3 h con una pCO_2 de 0,5 atm.

Los resultados obtenidos mediante estas dos técnicas, DRX y FTIR, refuerzan fuertemente que el proceso de captura para estos materiales se da mediante la transformación descrita por la Ecuación IV.1, donde la fase Li_4SiO_4 en presencia de CO_2 se convierte a las fases Li_2SiO_3 y Li_2CO_3 .

IV.3.3. Estabilidad de los materiales

Para que estos materiales sean aplicables en un proceso de captura de CO₂, además de tener una buena capacidad de captura, es importante que los materiales tengan una buena regenerabilidad en los ciclos de captura/desorción, lo cual aseguraría que el material es estable para ser reutilizado.

La estabilidad se evaluó para las muestras que mostraron un mejor desempeño como sorbentes de CO₂ (Li/Si = 3-SW, Li/Si = 4-SW Li/Si = 4,1-HW), los materiales utilizados fueron tamizados a la granulometría óptima encontrada y evaluados en ciclos de captura a 500 °C con desorción hasta los 700 °C. El tiempo de captura empleado fue de 1 hora con el objetivo de analizar la estabilidad en la capacidad y en la velocidad de captura del material.

La Figura IV.10 muestra los resultados que presentaron los materiales durante 9 ciclos de captura/desorción. Las muestras Li/Si = 3-SW y Li/Si = 4,1-HW exhiben un leve aumento en la capacidad de captura durante los primeros 3 ciclos, posteriormente el valor disminuye en ambos casos y se mantiene estable durante los 6 ciclos siguientes. Mientras que en el caso de la muestra Li/Si = 4-SW, hay una disminución en los tres primeros ciclos y al igual que en las otras muestras se mantiene estable durante los 6 ciclos posteriores. La variabilidad que presentan las muestras durante los primeros ciclos podría deberse a pequeños cambios en la morfología del material o en la proporción de las fases cuando éste se trata a 700 °C durante los ciclos de regeneración, temperatura que es superior a la cual fueron calcinados (650 °C).

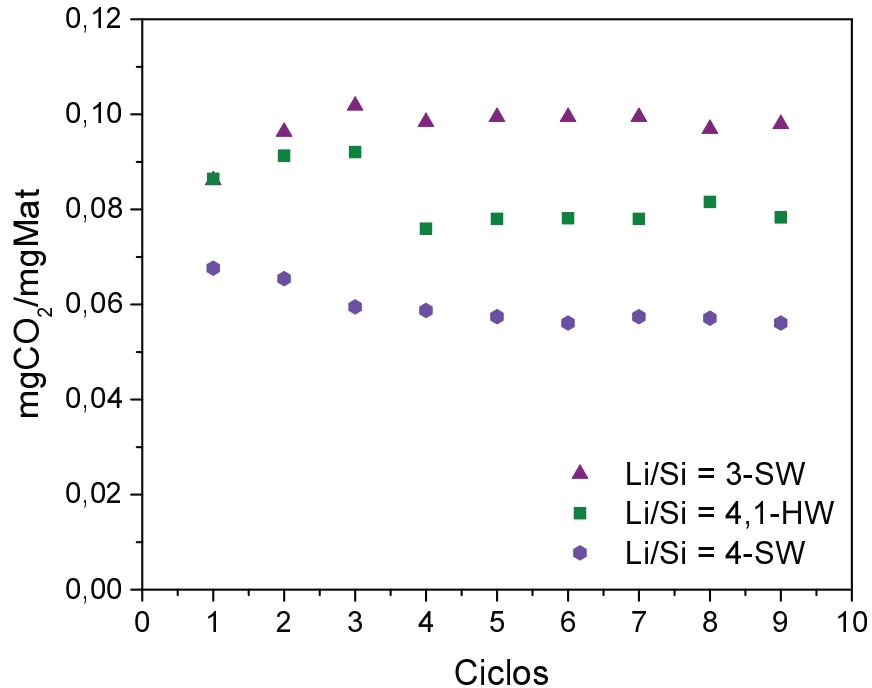


Figura IV.10. Estabilidad de los materiales durante 9 ciclos captura/desorción. Ciclos de 1 h de captura a 500 °C con CO₂ al 50%.

Adicionalmente, los resultados de estabilidad muestran que el material Li/Si=3-SW presenta una mayor velocidad inicial en el proceso de captura que las otras dos muestras evaluadas. De lo cual se puede reafirmar que la velocidad y la capacidad de captura de estos materiales está fuertemente influenciada por la proporción de las fases de silicato en la muestra.

IV.3.4. Estructura cristalina y morfología de los materiales usados

La Figura IV.11 muestra los difractogramas de las muestras después del test de estabilidad, la proporción de las fases fue estimada por la metodología utilizada anteriormente para las muestras calcinadas.

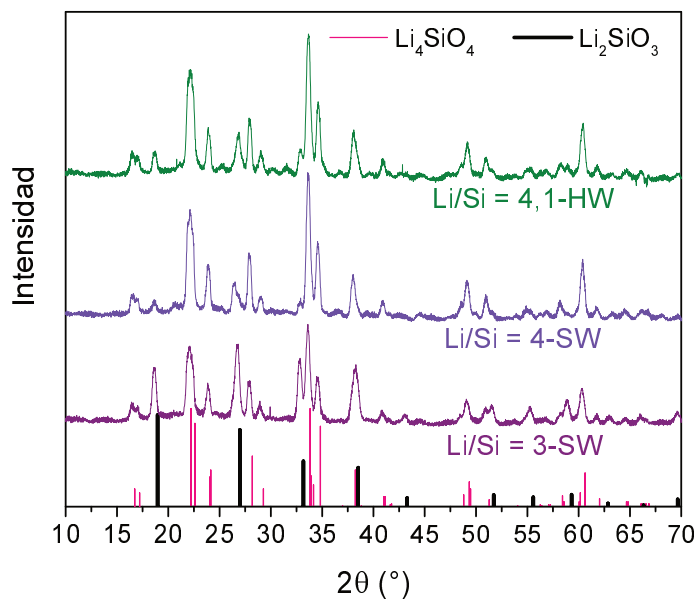


Figura IV.11. Difractogramas de las muestras usadas después de 9 ciclos de captura/desorción.

La Tabla IV.8 muestra las proporciones de fases obtenidas, observándose un cambio despreciable en la proporción de fases en comparación con las muestras calcinadas. Éstos resultados sugieren que el cambio en la captura del material durante los 3 primeros ciclos no puede asignarse a un cambio en la proporción de fases, por el contrario esta proporción permanece estable después de completar los 9 ciclos de captura/desorción.

Tabla IV.8. Porcentaje estimado de las fases de silicato mediante la Ecuación IV.2, utilizando los datos de DRX.

Fase	Li/Si = 3-SW		Li/Si = 4-SW		Li/Si = 4,1-HW	
	Calcinada	9 ciclos	Calcinada	9 ciclos	Calcinada	9 ciclos
% Li_2SiO_3	42	43	0	4	19	18
% Li_4SiO_4	58	57	100	96	81	82

La Figura IV.12 muestra las imágenes obtenidas mediante micrografía SEM para la muestra Li/Si = 4-SW después de ser usada en los ciclos de estabilidad, al comparar estas imágenes con las obtenidas para la muestra calcinada se observa que no hay un cambio significativo en la morfología poliédrica del material.

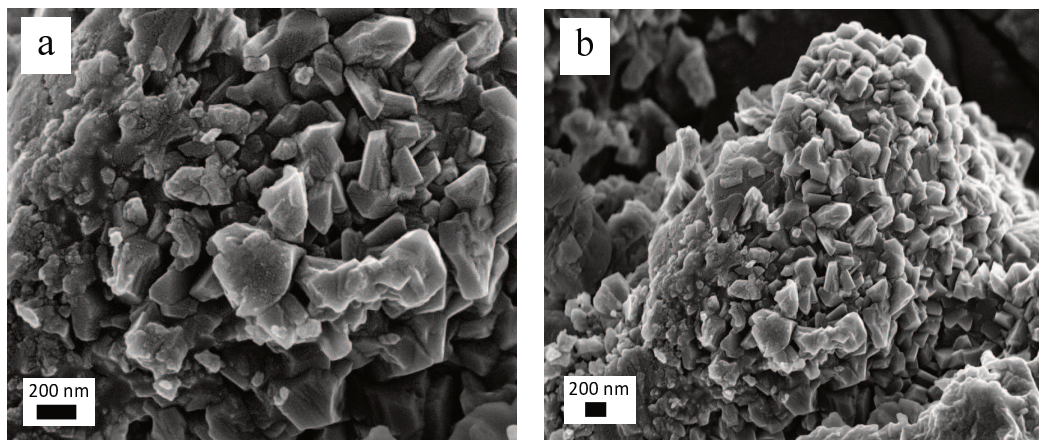


Figura IV.12. Imágenes SEM para la muestra Li/Si = 4-SW después de evaluar la estabilidad.

IV.4. Silicatos a partir de precursores de sílice comercial

Con el fin de evaluar la influencia del precursor de sílice, se sintetizaron silicatos de litio a partir de sílice comercial (Aerosil) y una zeolita MFI (silicalita) sintetizada a partir de la sílice Aerosil. La metodología empleada para la preparación de los silicatos fue igual a la utilizada para la muestra Li/Si = 4,1-HW, la nomenclatura adoptada fue Li/Si-4,1-HA y Li/Si-4,1-HZ para los silicatos sintetizados a partir de sílice pirógena marca Aerosil y silicalita MFI, respectivamente. La estructura cristalina de los materiales calcinados se estudió mediante DRX, los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura IV.13. Ambos materiales presentaron los picos de difracción correspondientes a las fases Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 . La proporción de la fase Li_4SiO_4 estimada mediante la Ecuación IV.2 para los materiales Li/Si-4,1-HA, Li/Si-4,1-HZ fue de 87 y 95 %, respectivamente. Estos

valores son superiores al obtenido para la muestra Li/Si = 4,1-HW, sintetizada partir de la sílice SiO₂-W (81%).

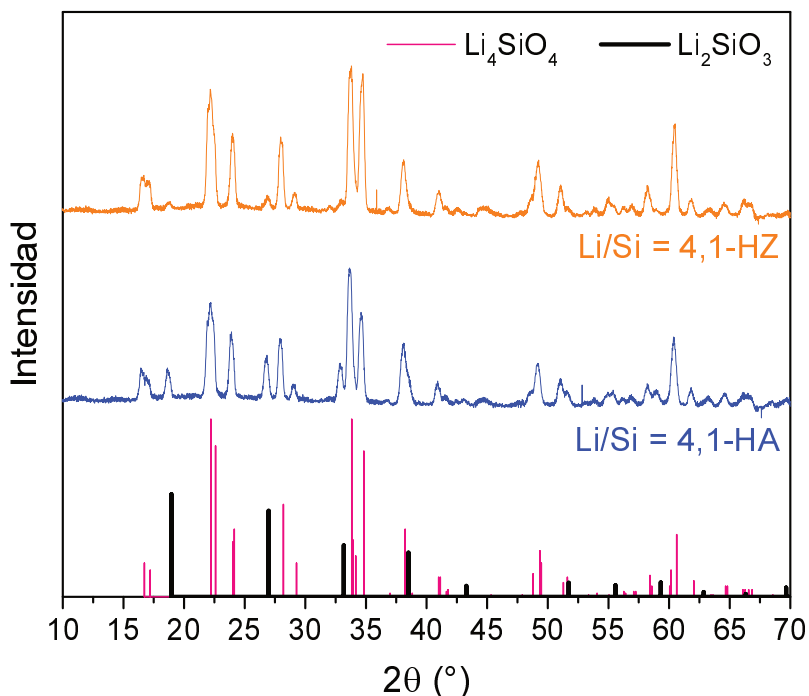


Figura IV.13. Difractogramas de los silicatos de litio obtenidos a partir de Aerosil y silicalita MFI.

La capacidad de captura de los materiales fue medida empleando una granulometría de 0,3 mm mediante CO₂-TPD. La etapa de captura se realizó a 500 °C por 2 h con una presión parcial de CO₂ de 0,5 atm. La Figura IV.14 muestra los perfiles de desorción que exhibieron los sólidos, con el fin de comparar las diferencias entre las diferentes fuentes de sílice la desorción de la muestra Li/Si = 4,1-HW también fue agregada a esta figura. Los perfiles muestran que todos los materiales comienzan la etapa de desorción a 520 °C, sin embargo, se observan diferencias en los máximos de desorción. Los materiales Li/Si = 4,1-HW y Li/Si = 4,1-HZ presentan un máximo cercano a los 610 °C y finalizan completamente la desorción a 650 °C, mientras que la muestra Li/Si = 4,1-HA presenta el máximo a una temperatura de 625 °C y finaliza completamente la desorción a 665 °C.

Estos resultados muestran que al emplear la sílice comercial Aerosil el perfil de desorción se ve desplazado a mayores temperaturas de regeneración.

La capacidad de captura para las muestras preparadas a partir de sílice comercial fueron de 0,11 y 0,09 mgCO₂/mgMat para las muestras Li/Si = HA y Li/Si = 4,1-HZ, respectivamente. Zhang et al. sintetizaron sorbentes basados en Li₄SiO₄ a partir de zeolitas (MCM-41, MCM-48, TS-1 y ZSM-5) utilizando el método de reacción de estado sólido, los materiales obtenidos presentaron una buena capacidad de captura y estabilidad realizando etapas de captura a 650 °C con CO₂ puro [33]. Aunque la estructura de la zeolitas se destruyó completamente durante la etapa de calcinación a 800 °C dando lugar a partículas densas y de baja superficie específica ($\approx 1,5 \text{ m}^2/\text{g}$), se observaron leves diferencias en las propiedades texturales del silicato sintetizado a partir de la MCM-41 que dieron lugar a un mejor desempeño como sorbente de CO₂ a 650 °C [33].

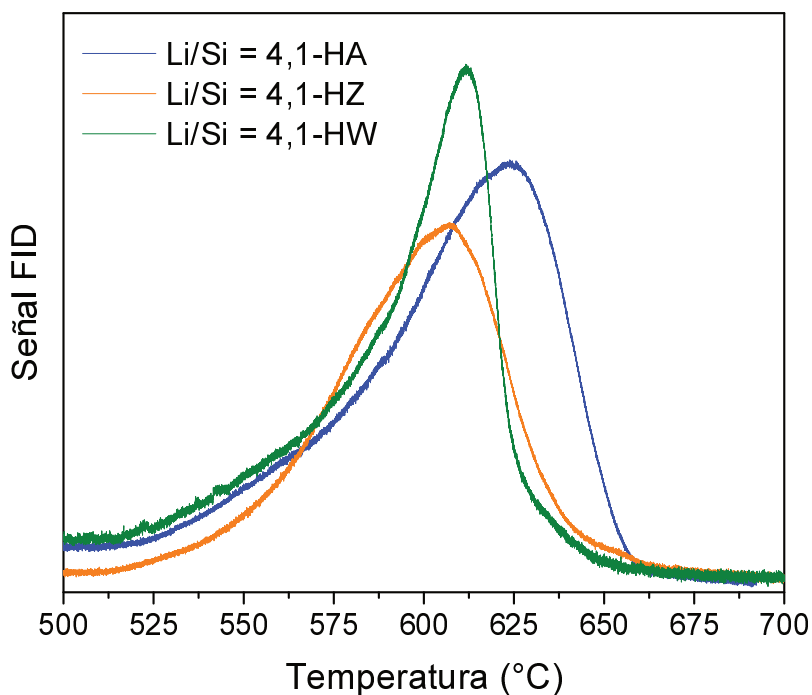


Figura IV.14. Perfiles de CO₂-TPD obtenidos para las muestras Li/Si = 4,1-HW, Li/Si = 4,1-HA y Li/Si = 4,1-HZ. Captura a 500 °C por 2 h con una pCO₂ de 0,5 atm.

En esta Tesis, el material obtenido a partir de la silicalita MFI no presentó mejor desempeño que los sintetizados a partir de la sílice Aerosil y la obtenida a partir de la cáscara de arroz ($\text{SiO}_2\text{-W}$), por el contrario tuvo un desempeño inferior bajo las condiciones evaluadas. La capacidad de captura del material $\text{Li/Si} = 4,1\text{-HA}$ ($0,11 \text{ mgCO}_2/\text{mgMat}$) fue similar a la obtenida para la muestra $\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$ en 2 h de captura isotérmica ($0,12 \text{ mgCO}_2/\text{mgMat}$), sin embargo, el perfil de desorción obtenido se desplazó levemente a mayores temperaturas de regeneración. Este resultado muestra que los silicatos sintetizados a partir de un residuo agroindustrial, presentan características de captura similares a los preparados a partir de una sílice comercial.

IV.5. Conclusiones parciales

Se sintetizaron silicatos de Litio a partir de la sílice SiO₂-W. Mediante DRX, espectroscopia Raman y FTIR se caracterizaron los materiales, distinguiendo las señales características de tres fases de silicato (Li₄SiO₄, Li₂SiO₃ y Li₂Si₂O₅). Los resultados permitieron inferir que el método de síntesis empleado y la relación molar Li/Si utilizada, tienen una fuerte influencia en la proporción de fases cristalinas de silicato en el material.

Los resultados de CO₂-TPD mostraron que los materiales Li/Si = 3-SW, Li/Si = 4-SW y Li/Si=4,1-HW tienen una buena capacidad de captura y estabilidad durante 9 ciclos de captura/desorción. Adicionalmente, se observó que la presencia de la fase metasilicato en el sólido mejora el desempeño del material debido a que disminuye las limitaciones difusivas en el material durante la etapa de captura y previene la aglomeración de las partículas.

El tamaño de partícula y el tiempo de captura tienen un efecto significativo en la capacidad de captura del material. El mejor resultado se obtuvo para la muestra Li/Si=4,1-HW con una capacidad de captura de 0,167 mgCO₂/mgMat, empleando un diámetro de partícula de 0,3 mm y 3 h de captura isotérmica a 500°C con CO₂ al 50%.

Se sintetizaron silicatos de litio a partir de precursores de sílice comercial, bajo las mismas condiciones de preparación del material Li/Si = 4,1-HW. Éstos materiales presentaron mayor porcentaje de ortosilicato. La capacidad de captura para el material preparado a partir de Aerosil fue similar a la obtenida para el preparado a partir de la cáscara de arroz. En el caso del material preparado a partir de la silicalita MFI, el desempeño del material fue inferior.

IV.6. Referencias

- [1] S. Zhang, M.B.I. Chowdhury, Q. Zhang, H.I. de Lasa, Novel Fluidizable K-Doped HAc-Li₄SiO₄ Sorbent for CO₂ Capture Preparation and Characterization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55 (2016) 12524-12531.
- [2] K. Essaki, M. Kato, H. Uemoto, Influence of temperature and CO₂ concentration on the CO₂ absorption properties of lithium silicate pellets, *J. Mater. Sci.*, 40 (2005) 5017-5019.
- [3] M.E. Bretado, V. Guzmán Velderrain, D. Lardizábal Gutiérrez, V. Collins-Martínez, A.L. Ortiz, A new synthesis route to Li₄SiO₄ as CO₂ catalytic/sorbent, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 863-867.
- [4] K. Essaki, K. Nakagawa, M. Kato, H. Uemoto, CO₂ Absorption by Lithium Silicate at Room Temperature, *J. Chem. Eng. Japan.*, 37 (2004) 772-777.
- [5] H.K. Park, M.W. Bae, O.S. Yoon, S.-G. Kim, CO₂ sorption by dry sorbent prepared from CaO-SiO₂ resources, *Chem. Eng. J.*, 195-196 (2012) 158-164.
- [6] Y. Hu, W. Liu, Y. Yang, M. Qu, H. Li, CO₂ capture by Li₄SiO₄ sorbents and their applications: Current developments and new trends, *Chem. Eng. J.*, 359 (2019) 604-625.
- [7] M. Kato, S. Yoshikawa, K. Nakagawa, Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations, *J. Mater. Sci.*, 21 (2002) 485-487.
- [8] S.M. Amorim, M.D. Domenico, T.L.P. Dantas, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, Lithium orthosilicate for CO₂ capture with high regeneration capacity: Kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions, *Chem. Eng. J.*, 283 (2016) 388-396.
- [9] M. Seggiani, M. Puccini, S. Vitolo, High-temperature and low concentration CO₂ sorption on Li₄SiO₄ based sorbents: Study of the used silica and doping method effects, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 5 (2011) 741-748.

- [10] H. Takasu, Y. Kato, Reactivity enhancement of lithium orthosilicate for thermochemical energy storage material usage, *Energy Procedia*, 131 (2017) 94-100.
- [11] H. Wang, J. Zhang, G. Wang, Q. Wang, T. Song, High-temperature capture of CO₂ by Li₄SiO₄ prepared with blast furnace slag and kinetic analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 133 (2018) 981-989.
- [12] K. Wang, X. Guo, P. Zhao, F. Wang, C. Zheng, High temperature capture of CO₂ on lithium-based sorbents from rice husk ash, *J. Hazard. Mater.*, 189 (2011) 301-307.
- [13] K. Wang, P. Zhao, X. Guo, Y. Li, D. Han, Y. Chao, Enhancement of reactivity in Li₄SiO₄-based sorbents from the nano-sized rice husk ash for high-temperature CO₂ capture, *Energy Convers. Manag.*, 81 (2014) 447-454.
- [14] M.J. Venegas, E. Fregoso-Israel, R. Escamilla, H. Pfeiffer, Kinetic and Reaction Mechanism of CO₂ Sorption on Li₄SiO₄: Study of the Particle Size Effect, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 2407-2412.
- [15] A. Choudhary, B.S. Sahu, R. Mazumder, S. Bhattacharyya, P. Chaudhuri, Synthesis and sintering of Li₄SiO₄ powder from rice husk ash by solution combustion method and its comparison with solid state method, *J. Alloys Compd.*, 590 (2014) 440-445.
- [16] J. Gorinta, A. Choudhary, S. Bhattacharyya, P. Chaudhuri, R. Mazumder, Synthesis of Lithium Orthosilicate by Solution Combustion Technique and Its Microwave Sintering, *Trans. Indian Ceram. Soc.*, 71 (2012) 229-231.
- [17] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Surface properties and catalytic behavior of Ru supported on composite La₂O₃-SiO₂ oxides, *Appl. Catal., A*, 369 (2009) 15-26.
- [18] X. Chen, Z. Xiong, Y. Qin, B. Gong, C. Tian, Y. Zhao, J. Zhang, C. Zheng, High-temperature CO₂ sorption by Ca-doped Li₄SiO₄ sorbents, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (2016) 13077-13085.

- [19] H.S. Preetham, G.M. Madhu, B. Brijesh, K.V.K. Pai, High temperature CO₂ sorption using Ca(OH)₂ in pilot scale packed column, *Eur. J. Chem.*, 7 (2016) 6.
- [20] B. Zhang, M. Nieuwoudt, A.J. Easteal, Sol-Gel Route to Nanocrystalline Lithium Metasilicate Particles, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008) 1927-1932.
- [21] J. Ortiz-Landeros, L. Martínez-dlCruz, C. Gómez-Yáñez, H. Pfeiffer, Towards understanding the thermoanalysis of water sorption on lithium orthosilicate (Li₄SiO₄), *Thermochim. Acta*, 515 (2011) 73-78.
- [22] P. McMillan, Structural Studies of Silicate Glasses and Melts-Applications and Limitations of Raman Spectroscopy, *Am. Mineral.*, 69 (1984) 622-644.
- [23] S.L. González-Cortés, F.E. Imbert, Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS), *Appl. Catal., A*, 452 (2013) 117-131.
- [24] A. Choudhary, R. Mazumder, S. Bhattacharyya, P. Chaudhuri, Synthesis and Characterization of Li₄SiO₄ Ceramics from Rice Husk Ash by a Solution-Combustion Method, *Fusion Sci. Technol.*, 65 (2017) 273-281.
- [25] A. Kopp Alves, C.P. Bergmann, F.A. Berutti, *Combustion Synthesis*, (2013) 11-22.
- [26] Y. Zhang, Y. Gao, H. Pfeiffer, B. Louis, L. Sun, D. O'Hare, Q. Wang, Recent advances in lithium containing ceramic based sorbents for high-temperature CO₂ capture, *J. Mater. Chem. A*, 7 (2019) 7962-8005.
- [27] Q. Zhang, D. Peng, S. Zhang, Q. Ye, Y. Wu, Y. Ni, Behaviors and kinetic models analysis of Li₄SiO₄ under various CO₂ partial pressures, *AIChE J.*, 63 (2017) 2153-2164.
- [28] T. Zhang, M. Li, P. Ning, Q. Jia, Q. Wang, J. Wang, K₂CO₃ promoted novel Li₄SiO₄-based sorbents from sepiolite with high CO₂ capture capacity under different CO₂ partial pressures, *Chem. Eng. J.*, 380 (2020) 122515.

- [29] E. Stefanelli, M. Puccini, S. Vitolo, M. Seggiani, CO₂ sorption kinetic study and modeling on doped-Li₄SiO₄ under different temperatures and CO₂ partial pressures, *Chem. Eng. J.*, 379 (2020) 122307.
- [30] R. Rodríguez-Mosqueda, H. Pfeiffer, Thermokinetic analysis of the CO₂ chemisorption on Li₄SiO₄ by using different gas flow rates and particle sizes., *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 4535–4541.
- [31] Y.M. Kwon, H.J. Chae, M.S. Cho, Y.K. Park, H.M. Seo, S.C. Lee, J.C. Kim, Effect of a Li₂SiO₃ phase in lithium silicate-based sorbents for CO₂ capture at high temperatures, *Sep. Purif. Technol.*, 214 (2019) 104-110.
- [32] S. Zhang, Q. Zhang, C. Shen, Y. Ni, Y. Wu, Q. Wu, Z. Zhu, Self-Activation Mechanism Investigations on Large K₂CO₃-Doped Li₄SiO₄ Sorbent Particles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54 (2015) 7292-7300.
- [33] Y. Zhang, Y. Gao, B. Louis, Q. Wang, W. Lin, Fabrication of lithium silicates from zeolite for CO₂ capture at high temperatures, *J. Energy Chem.*, 33 (2019) 81-89.

Capítulo V

Análisis cinético: Efecto de la temperatura y la concentración de CO₂

Se analizó el efecto de la temperatura de captura de CO₂ mediante análisis termogravimétrico en los materiales de silicatos de litio. Las isothermas se realizaron a 500, 550, 590 y 610 °C por 2 h, utilizando una presión parcial de CO₂ de 0,5 atm. Los materiales Li/Si = 3-SW y Li/Si = 4,1-HW alcanzaron su capacidad teórica de captura a 590 °C. Mediante el ajuste de las curvas al modelo doble exponencial, se obtuvo que el proceso de captura se encuentra cinéticamente controlado por los procesos de difusión dentro del sólido.

Empleando espectroscopía Raman operando se siguió la transformación de las fases Li₄SiO₄, Li₂SiO₃ y Li₂CO₃ durante dos ciclos de captura, realizados a 500 y 590 °C. Se calcularon las relaciones entre las intensidades de las fases y fue posible analizar las diferencias en las velocidades de carbonatación de las muestras.

Se evaluó el efecto de la presión parcial de CO₂ utilizando alimentaciones con pCO₂ de 0,1, 0,3 y 0,5 atm. La parte inicial de las curvas (conversión <10%) permitió calcular el orden global de la reacción de carbonatación, obteniendo un baja dependencia de los materiales ante la presión parcial de CO₂ (n<0,5). Todos estos resultados muestran la potencialidad que tienen los silicatos de litio obtenidos a partir de SiO₂ proveniente de cáscaras de arroz en el proceso de captura de CO₂.

V.1. Introducción

El análisis cinético de la captura de CO₂ mediante modelos matemáticos, tiene gran importancia a la hora de comprender los mecanismos que ocurren entre el CO₂ y las partículas del material durante la reacción de carbonatación. Los resultados obtenidos de este estudio pueden proporcionar información valiosa para adecuar las condiciones del proceso y para mejorar las propiedades de los sorbentes, con el fin de obtener un mejor desempeño en la sorción de CO₂ [1, 2]. Las investigaciones plantean que cuando ocurre la captura de CO₂ en materiales basados en ortosilicato de litio ($Li_4SiO_4 + CO_2 \leftrightarrow Li_2SiO_3 + Li_2CO_3$), el proceso se da en dos etapas. La primera está asociada con la reacción superficial entre el CO₂ y el Li₄SiO₄, generando un cubrimiento de la superficie del sorbente por los productos de reacción (Li₂CO₃ y Li₂SiO₃). La segunda etapa comienza una vez generado este cubrimiento y se relaciona con los procesos de difusión que deben ocurrir a través del sólido para que éste siga reaccionando con el CO₂ [2-5].

En la literatura se plantea que el cubrimiento generado en la primera etapa puede estar formado por 1 o 2 capas, no hay un consenso ni información concluyente que permita determinar cuál de los dos mecanismos propuestos es el correcto [6, 7]. Sin embargo, ambos coinciden en que el Li₄SiO₄ sin reaccionar queda en el interior de la partícula y para que continúe reaccionando con el CO₂ es necesaria una etapa de difusión. La Figura V.1 representa esquemáticamente ambos mecanismos.

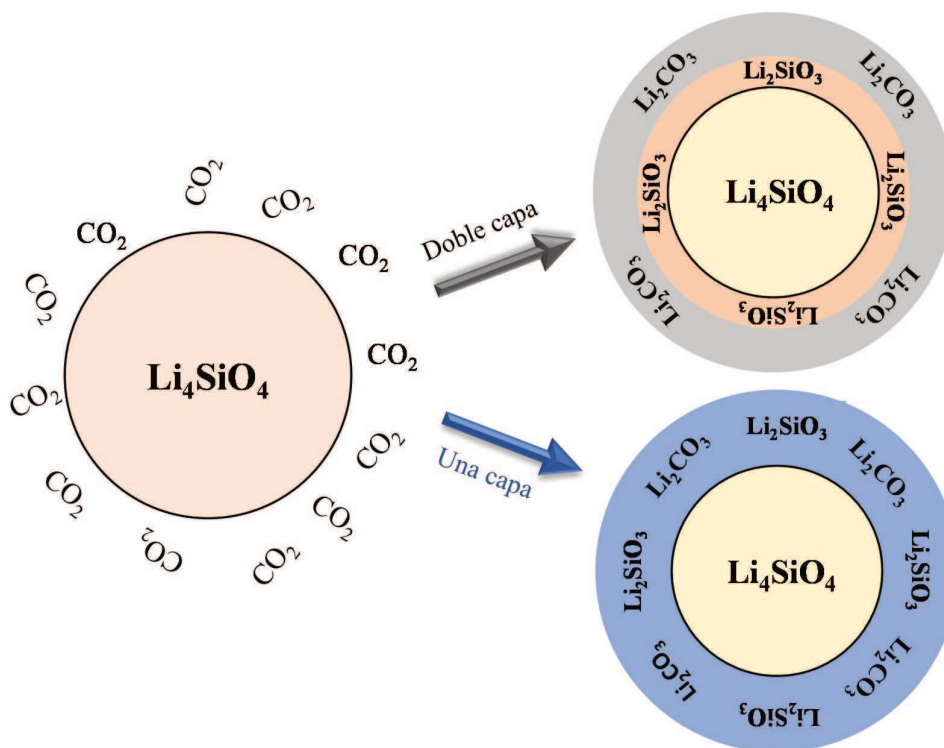


Figura V.1. Esquema ilustrativo de los mecanismos propuestos de sorción de CO_2 en materiales basados en ortosilicato de litio con generación de una o dos capas.

Los modelos matemáticos más empleados en la literatura para describir la cinética de captura de los silicatos de litio son el doble exponencial [3, 8] Avrami-Erofeev [7] y Shrinking core [4, 5]. Dentro de estos, se destaca el modelo doble exponencial ya que presenta muy buen ajuste a los datos experimentales en un amplio rango de temperatura (entre 460 y 700 °C) y permite describir la cinética de las dos etapas de captura planteadas [3, 8, 9].

En este capítulo se plantea el estudio de la temperatura y la presión parcial de CO_2 en el proceso de captura, mediante el análisis de las curvas de ganancia de masa obtenidas por TGA. Estas curvas fueron ajustadas al modelo doble exponencial y a la expresión linealizada de la velocidad de reacción con el fin de obtener información de la cinética de captura en los silicatos de litio. El análisis cinético fue soportado por espectroscopía

Raman operando, técnica que permitió observar las transformaciones de las fases Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 y Li_2CO_3 durante dos ciclos de captura/desorción.

V.2. Efecto de la Temperatura

El efecto de la temperatura en la etapa de captura fue evaluado para los materiales que presentaron mejor desempeño y estabilidad como sorbentes de CO_2 abordados en el Capítulo IV ($\text{Li/Si} = 3\text{-SW}$, $\text{Li/Si} = 4\text{-SW}$ y $\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$). Las medidas de captura se realizaron siguiendo la ganancia de masa de los materiales mediante análisis termogravimétrico, las temperaturas de captura evaluadas fueron 500, 550, 590 y 610 °C, con un tiempo de captura de 2 h. El rango de temperatura evaluado fue escogido teniendo en cuenta los perfiles de desorción durante los CO_2 -TPD realizados, los cuales presentaron el pico máximo de desorción aproximadamente a 610 °C para todas las muestras. Por otro lado, en este rango de temperatura las fases de silicato presentes en las muestras son estables, lo cual fue corroborado en el Capítulo IV mediante DRX.

Las Figuras V.2 y V.3 muestran las isotermas de captura a diferentes temperaturas para los tres materiales, en todos los casos la capacidad teórica de captura es indicada en la gráfica. Para determinar la capacidad máxima teórica de cada muestra, se tuvo en cuenta que para un material que está compuesto en un 100% por la fase ortosilicato la cantidad máxima de sorción sería de 0,367 $\text{mgCO}_2/\text{mgMat}$, como es el caso de $\text{Li/Si} = 4\text{-SW}$. Por lo tanto, al considerar que las muestras $\text{Li/Si} = 3\text{-SW}$ y $\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$ están compuestas por una menor proporción de esta fase una conversión completa de estos materiales correspondería a 0,213 y 0,297 $\text{mgCO}_2/\text{mgMat}$, respectivamente. Para comparar los materiales que presentan diferente capacidad teórica de captura se empleó la Ecuación V.1, la cual permite calcular el porcentaje de conversión de la fase Li_4SiO_4 teniendo en cuenta la proporción de esta fase en cada muestra.

$$X = \frac{mgCO_2/mgMat}{\%Li_4SiO_4 * 0,367} * 100 \quad \text{Ecuacion V.1}$$

Donde $mgCO_2/mgMat$ representa la capacidad de captura del material, $\%Li_4SiO_4$ es el porcentaje de la fase ortosilicato en la muestra y 0,367 es la capacidad de captura de un material compuesto en un 100% por la fase Li_4SiO_4 , determinada por la estequiometría de la reacción y expresada en $mgCO_2/mgMat$ [10].

En las Figuras V.2 y V.3 se observa que en todos los casos la cantidad de CO_2 capturado aumenta a medida que aumenta la temperatura de la isoterma, cuando el rango evaluado está entre 500 y 590 °C. Sin embargo, cuando la temperatura de captura es 610 °C no se ven diferencias significativas en el comportamiento de los materiales respecto a 590 °C. Sólo en el caso de la muestra $Li/Si = 4,1-HW$ hay una diferencia en la curva de ganancia de masa, alcanzando la saturación a menor tiempo.

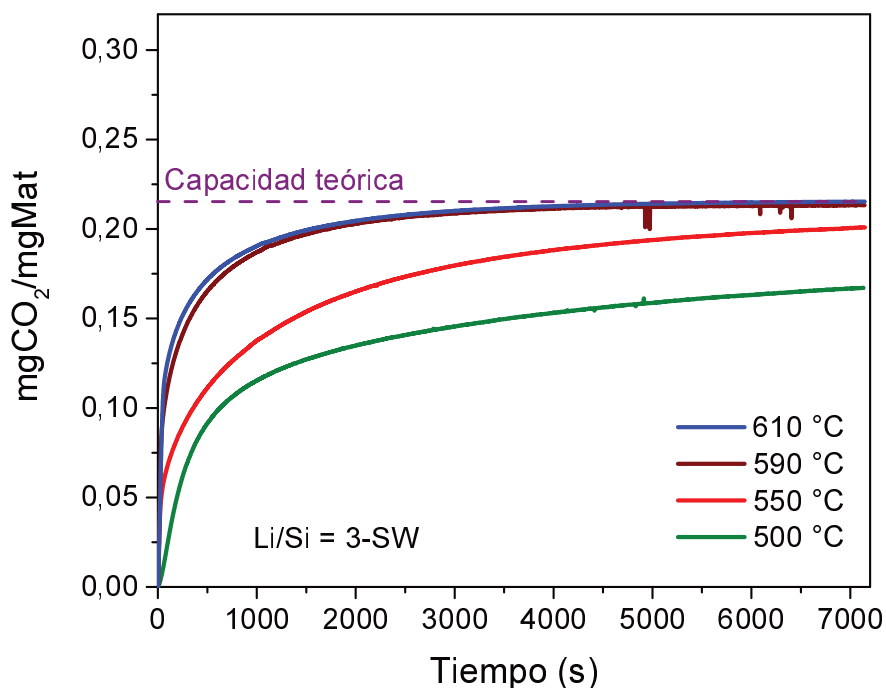


Figura V.2. Isotermas de captura para el material $Li/Si = 3-SW$ obtenidas en un rango de temperatura entre 500 y 610 °C, empleando una pCO_2 de 0,5 atm.

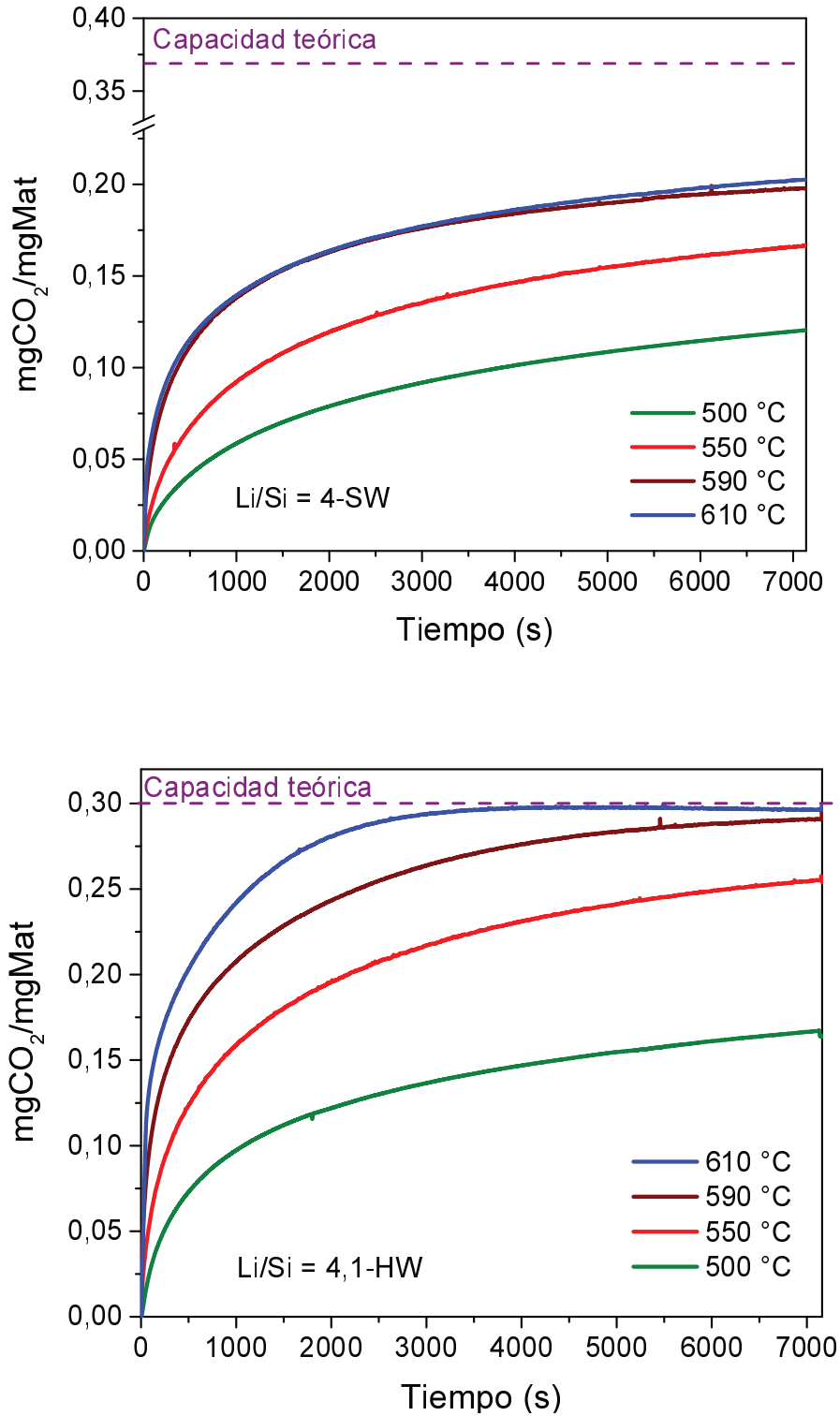


Figura V.3. Isotermas de captura para los materiales Li/Si = 4-SW y Li/Si =4,1-HW obtenidas en un rango de temperatura entre 500 y 610 °C, empleando una pCO₂ de 0,5 atm.

Al analizar la capacidad final de captura de los materiales para las diferentes temperaturas, se observa que a 590 °C los materiales obtuvieron el mejor desempeño como sorbentes. El aumento en la temperatura resulta ser un factor influyente en el desempeño de los materiales, las investigaciones reportan que este comportamiento se debe a que los procesos de difusión dentro de las partículas del sorbente son la etapa limitante de la captura de CO₂ en los materiales basados en silicatos de Litio [3, 7, 8, 11]. Estos procesos difusivos se ven favorecidos cuando aumenta la temperatura de la etapa de captura, sin embargo, desde el punto de vista del equilibrio químico de la reacción ($Li_4SiO_4 + CO_2 \leftrightarrow Li_2SiO_3 + Li_2CO_3$) un aumento en la temperatura desfavorece la reacción de carbonatación puesto que ésta es de naturaleza exotérmica [12].

En este caso, un aumento en la temperatura de 500 a 590 °C aceleró la velocidad de captura de todos los materiales e incluso las muestras Li/Si = 4,1-HW y Li/Si = 3-SW alcanzaron su capacidad teórica de sorción. Sin embargo, la muestra Li/Si=4-SW, la cual está compuesta en un 100% por la fase Li₄SiO₄ no alcanzó la capacidad teórica de captura, este resultado soporta el análisis realizado en el Capítulo IV, donde se observó que la presencia de la fase metasilicato influye positivamente en el desempeño de los materiales [13]. Know et al. sintetizaron silicatos de litio empleando el método de reacción de estado sólido con diferentes relaciones molares Li/Si, los materiales obtenidos con relación molar < 4 presentaron una mezcla de las fases metasilicato y ortosilicato de litio [14]. La evaluación de los sólidos en la captura de CO₂ se realizó a 550 °C encontrando un óptimo de sorción para el material con relación Li/Si =3,6, este comportamiento fue atribuido a que el material compuesto en un 100% por la fase Li₄SiO₄ presenta partículas más densas que limitan los procesos difusivos dentro del material durante la etapa de captura. Además, se determinó mediante DRX y microscopía SEM que la presencia de la fase

Li_2SiO_3 previene la aglomeración de las partículas durante los tratamientos térmicos, mejorando el comportamiento del material ante varios ciclos de captura/desorción [14].

Los silicatos litio preparados a partir de sílice AEROSIL (Li/Si = 4,1-HA) y silicalita MFI (Li/Si = 4,1-HZ) fueron evaluados a 590 °C. En el capítulo anterior, se observó que la capacidad de captura de estos materiales a 500 °C fue similar a la obtenida para la muestra preparada a partir de la sílice de la cáscara de arroz (Li/Si = 4,1-HW), la Figura V.4 muestra las isothermas de captura a 590 °C por 2 h (con efectos comparativos se incluyó la curva obtenida para la muestra Li/Si = 4,1-HW). Teniendo en cuenta la proporción de ortosilicato para cada muestra, se obtiene que los porcentajes de conversión alcanzados por los sorbentes Li/Si = 4,1-HA y Li/Si = 4,1-HZ fueron de 66 y 50%, respectivamente. Estos resultados muestran que el silicato preparado con la sílice (SiO_2 -W) obtenida a partir de la cáscara de arroz, presentó mejor desempeño que los otros dos materiales cuando se evaluaron a 590 °C. Este resultado puede deberse al contenido de metales como K, Ca y Fe que presenta el precursor SiO_2 -W en baja proporción. En la literatura se encuentra reportado que la presencia de estos metales influye positivamente en los procesos difusivos que se presentan durante la captura de CO_2 , mejorando el desempeño de los materiales [9, 15].

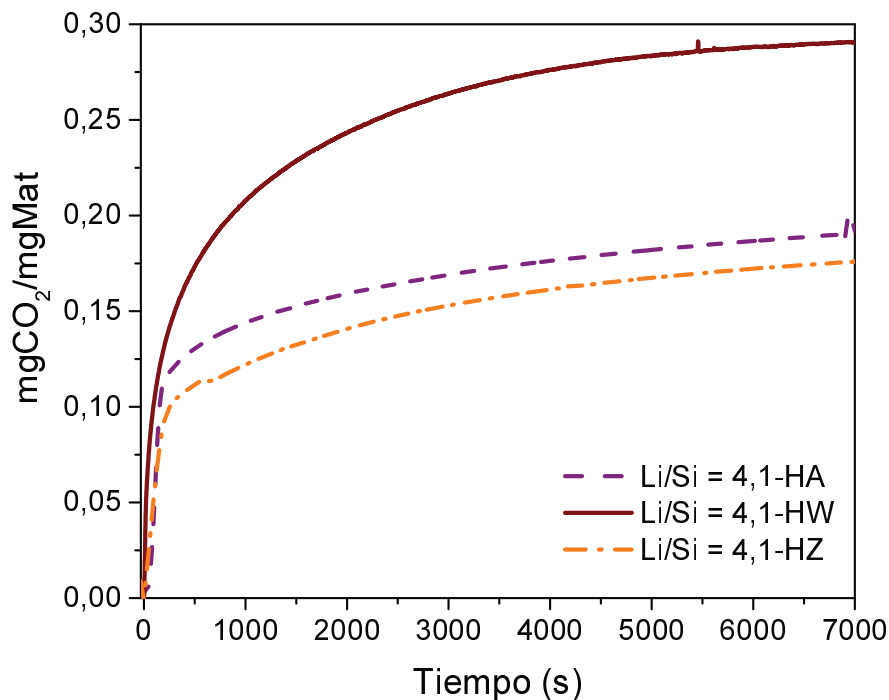


Figura V.4. Isotermas de adsorción para las muestras preparadas a partir de diferentes fuentes de sílice. $T = 590\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $p\text{CO}_2$ de $0,5\text{ atm}$.

La Tabla V.1 muestra comparativamente los resultados de sorción de CO_2 obtenidos en la literatura, empleando materiales basados en Li_4SiO_4 sin dopar [4, 6, 7, 11, 12, 16-28]. La capacidad de captura de los materiales se expresó en términos del porcentaje de conversión de la fase Li_4SiO_4 (Ecuación V.1) con el fin de tener en cuenta el porcentaje teórico de sorción de cada material. Además del desempeño del material, en la tabla se presenta la fuente de sílice y el método de síntesis empleado para la preparación de los materiales. Los materiales sintetizados en esta Tesis que presentaron un mejor desempeño como sorbentes ($\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$ y $\text{Li/Si} = 3\text{-SW}$) también fueron agregados a la tabla con efectos comparativos.

De manera general se observa que el principal método de síntesis empleado en la literatura es la reacción de estado sólido, el cual involucra temperaturas altas de calcinación ($>800\text{ }^{\circ}\text{C}$) para la generación del silicato de litio. Por otro lado, las

condiciones a las cuales se realizaron la mayoría de las evaluaciones de captura involucraron temperaturas superiores a los 600 °C y una corriente de CO₂ puro, condiciones que favorecen el desempeño de los materiales.

Tabla V.1. Resumen de materiales basados en Li₄SiO₄ sin dopar y su desempeño como sorbentes de CO₂.

Fuente de sílice	Método de Síntesis	Mejores condiciones de captura		Referencia
		T (°C)/[CO ₂]/t (h)	X ^a	
Li ₄ SiO ₄ comercial		700/100/3	95	[4]
MCM-41, ZSM-5	SS	650/100/2	95	[6]
Li ₄ SiO ₄ comercial		700/100/3	92	[7]
TEOS	C	650/100/5	65	[11]
Cuarzo	MM	575/100/3	68	[12]
Cuarzo	MM	580/4/2	1	[16]
Tetraacetato de sílice	SG	700/60/1	82	[17]
Cáscara de arroz	SS	680/100/2	94	[18]
Cáscara de arroz	SS	650/100/0,25	92	[19]
Sílice pirógena	SS	575/15/2	67	[20]
TEOS	SG	700/100/0,5	95	[21]
Sílice pirógena	SG	690/100/1	84	[22]
SBA-15	SS	650/100/3	97	[23]
Paja de arroz	SS	680/100/0,25	86	[24]
Diatomea	SS	700/50/0,5	93	[25]
Sílice pirógena	SS	550/15/2	68	[26]
Sílice pirógena	SS	650/100/1	68	[27]
Vermiculita	SS	600/100/2	89	[28]
Cáscara de arroz	H	590/50/2	100	Esta Tesis
	S	590/50/1,25		

SS: reacción de estado sólido; SG: sol-gel; MM: mezcla mecánica; C: coprecipitación; H: impregnación húmeda; S: impregnación a humedad incipiente sucesiva.

a Porcentaje de conversión de la fase Li₄SiO₄ estimado mediante la Ecuación V.1

La Figura V.5 resume gráficamente los datos de captura presentados en la Tabla V.1, en esta figura se presenta el porcentaje de conversión de Li_4SiO_4 obtenido por cada una de las referencias en función de la temperatura de captura. El gráfico de barras realizado muestra que los silicatos preparados en esta Tesis fueron los únicos que alcanzaron el 100% de conversión y que además esto se logró a una temperatura de 590 °C. Por otro lado, los materiales que fueron evaluados a temperaturas más bajas presentaron valores de conversión inferiores a 70%, resaltando así el buen desempeño que presentaron los materiales $\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$ y $\text{Li/Si} = 3\text{-SW}$. En la figura también se observa que en los materiales que presentaron conversiones superiores al 90% la etapa de captura se llevó a cabo a temperaturas superiores a 650 °C.

El buen desempeño de los materiales $\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$ y $\text{Li/Si} = 3\text{-SW}$ puede ser asignado a diferentes factores que están relacionados con las condiciones de síntesis empleadas (relación molar Li/Si , método de síntesis, temperatura de calcinación y fuente de sílice). Por un lado, el tamaño de partícula observado mediante SEM es más pequeño en comparación a los que se reportan en la literatura, este factor favorece el proceso de captura de CO_2 debido a que disminuye los problemas difusivos que se presentan en partículas de mayor tamaño [8, 29]. Por otro lado, los materiales preparados presentan una mezcla de las fases Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 , mientras que la mayoría de materiales reportados en la literatura normalmente están compuestos en un 100% por la fase ortosilicato. Tal como fue discutido en el análisis del efecto de la temperatura y en el capítulo anterior, la fase metasilicato previene la formación de aglomerados durante los tratamientos térmicos y favorece los procesos de difusión dentro del sólido lo que finalmente resulta en un mejor desempeño en el proceso de captura [14].

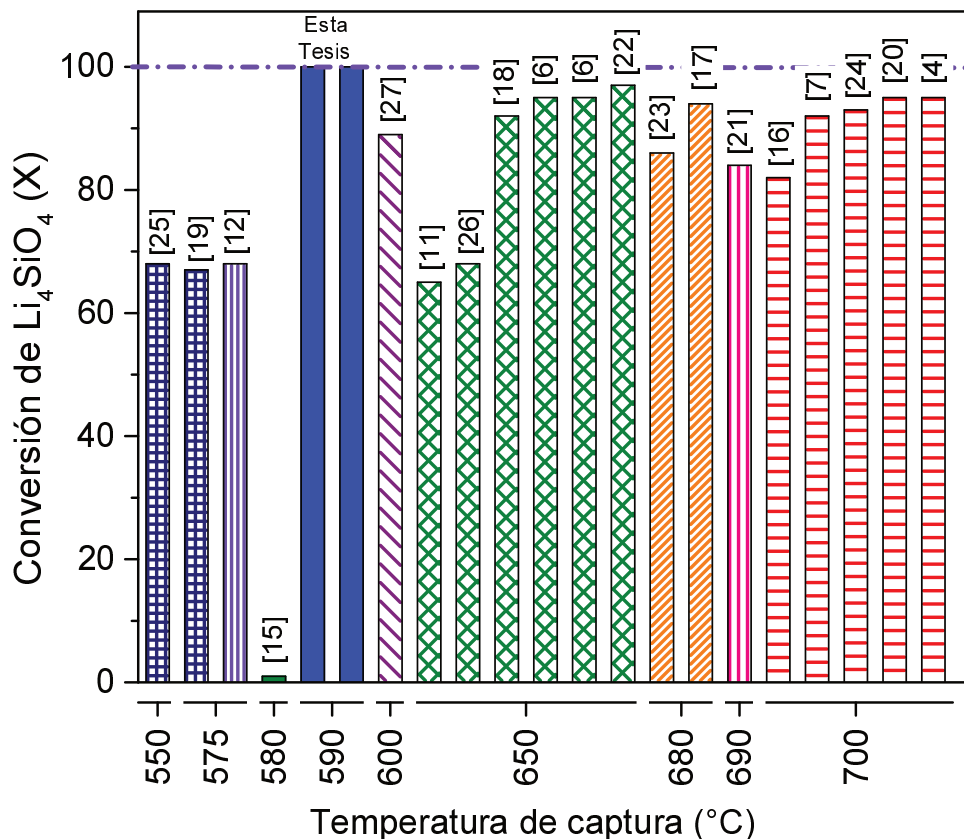


Figura V.5. Comparación del porcentaje de conversión de la fase Li_4SiO_4 obtenido en los materiales $\text{Li}/\text{Si} = 3\text{-SW}$ y $\text{Li}/\text{Si} = 4,1\text{-HW}$ a 590°C con la literatura.

V.3. Análisis de la velocidad inicial en las isotermas de captura

Al analizar la parte inicial de las isotermas de captura (Figuras V.2 y V.3) se observan diferencias en la pendiente de las curvas cuando aumenta la temperatura, estas diferencias están relacionadas con la cinética de captura de los materiales y por lo que se estimó la velocidad inicial del proceso para cada una de las isotermas. El método utilizado fue descrito por Barraza Jiménez et al. [30].

Para el procesamiento de los datos, se expresaron las curvas de ganancia de masa en términos de la fracción de conversión de Li_4SiO_4 ($X/100$) en función del tiempo. Una vez expresadas las curvas, se realizó un ajuste lineal de los datos iniciales de la gráfica obteniendo una pendiente que se puede asumir proporcional a la velocidad inicial de

reacción. La Figura V.6 ejemplifica la metodología utilizada empleando la isoterma realizada a 610 °C para la muestra Li/Si = 4,1-HW.

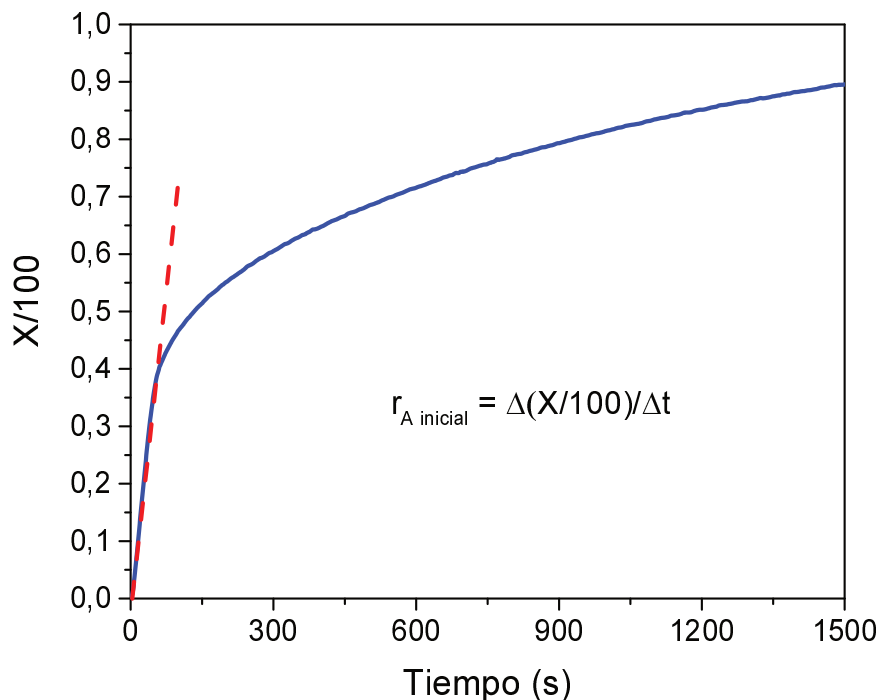


Figura V.6. Ajuste lineal del gráfico X/100 vs t para la muestra Li/Si = 4,1-HW a 610 °C. $p_{\text{CO}_2} = 0,5 \text{ atm}$.

Se adoptó una conversión menor al 10% de la capacidad teórica del material como criterio para el ajuste y se determinó la velocidad de reacción con la Ecuación V.2.

$$r_A = \frac{\left(\frac{\Delta X}{100}\right)}{\Delta t} \quad \text{Ecuación V. 2}$$

Los resultados estimados de velocidad inicial para todas las isotermas se muestran en la Tabla V.2. Se obtuvo que los valores de velocidad de reacción aumentaron en todas las muestras cuando la temperatura varió entre 500 y 590 °C. Sin embargo, a 610 °C en la muestra Li/Si = 3-SW la velocidad fue similar a la de 590 °C, en la muestra Li/Si = 4,1-HW disminuyó levemente, mientras que en la muestra Li/Si = 4-SW aumentó.

Estos resultados se condicen con lo observado en el rango completo de las curvas de ganancia de masa, donde la capacidad final y la velocidad inicial de captura aumentaron entre 500 y 590 °C. Sin embargo, a 610 °C no se aprecian diferencias significativas con respecto a la curva obtenida a 590 °C.

Tabla V.2. Velocidad inicial estimada de las isotermas de captura.

Muestra	T (°C)	r _A (s ⁻¹)	E _a (kcal/mol) ^a
Li/Si = 3-SW	500	9.99E-04	33
	550	7,57E-03	
	590	8,76E-03	
	610	8,58E-03	
Li/Si = 4-SW	500	2,99E-04	33
	550	7,13E-04	
	590	2,86E-03	
	610	4,00E-03	
Li/Si = 4,1-HW	500	9,75E-04	29
	550	3,62E-03	
	590	6,76E-03	
	610	5,65E-03	

^a El rango de temperatura empleado para estimar E_a fue de 500 a 590 °C.

Los valores de velocidad de reacción pueden ser utilizados para estimar los parámetros globales de reacción utilizando la siguiente expresión:

$$r_A = kpCO_2^n \quad \text{Ecuación V.3}$$

Donde r_A es la velocidad de reacción (s^{-1}); k es la constante cinética de la velocidad de reacción; pCO_2 es la presión parcial de CO_2 en atm; y n es el orden de reacción con respecto a la presión parcial de CO_2 .

Adicionalmente, mediante la ecuación de Arrhenius se puede relacionar la constante cinética de la velocidad de reacción (k) con la temperatura y la energía de activación aparente, a través de la siguiente expresión:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Ecuación V.4}$$

Reemplazando la Ecuación V.4 en la Ecuación V.3, se obtiene:

$$r_A = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) pCO_2^n \quad \text{Ecuación V.5}$$

Donde k_0 es el factor de frecuencia (s^{-1}), E_a es la energía de activación (kcal/mol), R es la constante de los gases ideales ($1,987 \times 10^{-3}$ kcal/(mol K)) y T es la temperatura (K).

Dado que todas las isotermas de captura a diferentes temperaturas se realizaron a una presión parcial de CO_2 de 0,5 atm, es posible linealizar la Ecuación V.5 para estimar una energía aparente de activación de la pendiente de la gráfica $\ln(r_A)$ vs. $1/T$. Los datos de velocidad inicial calculados anteriormente fueron utilizados para realizar las estimaciones de la energía de activación (Tabla V.2). En todos los casos se omitió el valor obtenido con la isoterma de 610 °C, debido a que en esta temperatura no se presentaron cambios significativos en el comportamiento de los materiales, además a 590 °C se alcanzó la capacidad teórica de los materiales Li/Si = 3-SW y Li/Si = 4,1-HW.

Los resultados hallados se presentan en la Figura V.7 y en la Tabla V.2. Los valores obtenidos de la linealización mostraron que los sólidos Li/Si = 4-SW y Li/Si = 3-SW fueron los que presentaron mayores energías de activación con un valor de 33 kcal/mol.

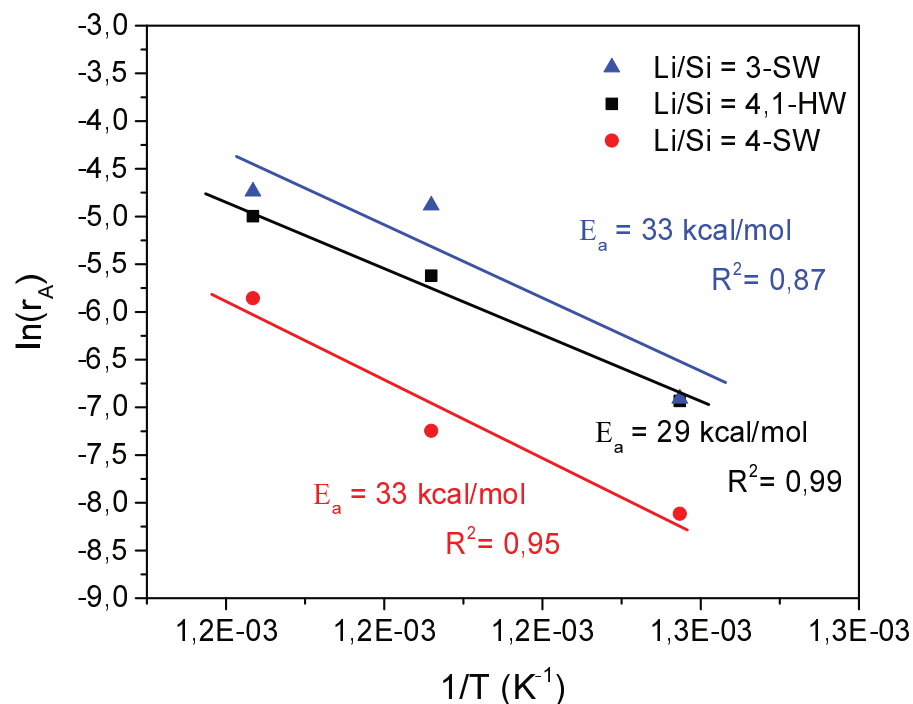


Figura V.7. Estimación de la energía aparente de activación para las muestras Li/Si = 3-SW, Li/Si = 4-SW y Li/Si = 4,1-HW. p_{CO_2} de 0,5 atm. r_A (s^{-1}).

En general, los materiales basados en Li_4SiO_4 presentan una baja cinética de captura especialmente cuando se trabaja a temperaturas menores a 550 °C, como consecuencia, muchos estudios se han enfocado en modificar la estructura de los sorbentes, desarrollar nuevas rutas de síntesis y realizar dopajes con metales como K, Ce, Cr y Mg para mejorar el desempeño de estos materiales a bajas temperaturas de captura [20, 22, 31, 32]. Sin embargo, los valores obtenidos tanto de velocidad inicial como de energía aparente de activación estuvieron en el mismo orden que los obtenidos en literatura para silicatos de litio y otros materiales cerámicos de características similares [33-36].

V.4. Efecto de la presión parcial de CO₂

La captura de CO₂ es una reacción gas-sólido y se ve fuertemente influenciada por la presión parcial del CO₂ en la corriente de alimentación, situación que es debidamente representada mediante las leyes de difusión de Fick. En general, las velocidades iniciales del proceso son rápidas para concentraciones altas, pero son muy lentas para concentraciones bajas. Cuando ocurre la reacción entre el CO₂ y la superficie externa del material se forman capas de Li₂CO₃ y Li₂SiO₃, esto hace que los procesos de difusión dentro del sólido se desfavorezcan afectando así el proceso de captura. Esta situación es más notoria cuando se emplean concentraciones bajas de este gas, y en algunos casos es probable que el interior de las partículas (donde se encuentra el Li₄SiO₄ sin reaccionar) se vuelva inaccesible limitando el 100% de conversión del material [16, 37]. Este comportamiento se convierte en una problemática cuando estos materiales se desean aplicar como sorbentes de CO₂ en procesos industriales donde las concentraciones de este gas son $\leq 30\%$.

En esta Tesis se evaluó el efecto de la presión parcial de CO₂ empleando una temperatura de 500 °C y alimentaciones con pCO₂ de 0,1, 0,3 y 0,5 atm. La Figura V.8 muestra el comportamiento de las muestras Li/Si = 3-SW y Li/Si = 4,1-HW ante las diferentes concentraciones de CO₂ ensayadas, ambas muestras presentan bajos cambios en la capacidad final de captura obtenida. Este cambio sólo es de 0,04 mgCO₂/mgMat para la muestra Li/Si = 3-SW y de 0,06 mgCO₂/mgMat para la muestra Li/Si = 4,1-HW, en el rango de concentración evaluado. Estos cambios son bajos comparados con los obtenidos en otros silicatos de litio reportados en la literatura sin dopar [33]. Este comportamiento podría estar indicando que el proceso de captura en los materiales no está fuertemente controlado por los procesos difusivos dentro del sólido.

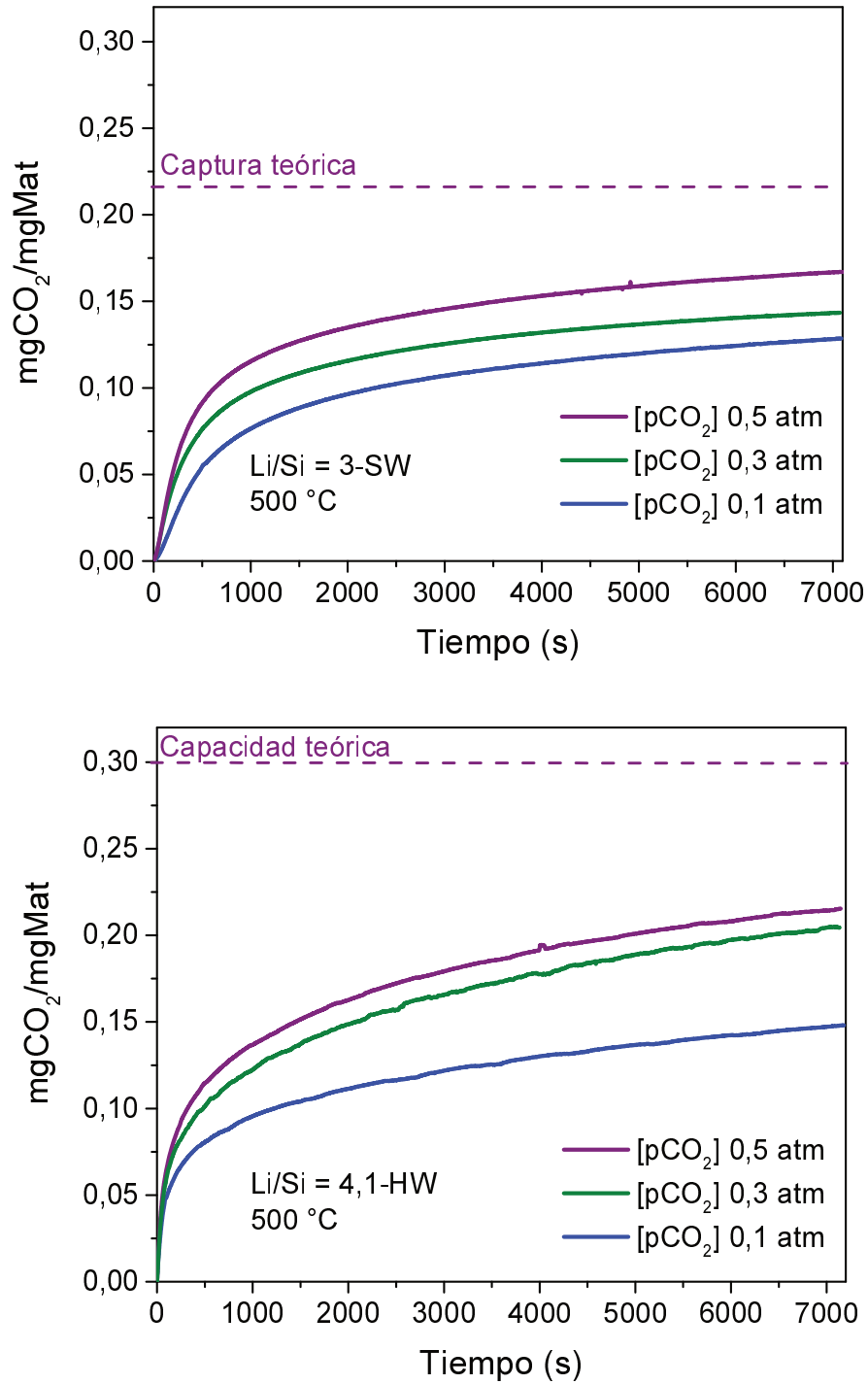


Figura V.8. Efecto de la presión parcial de CO₂ para los materiales Li/Si = 3-SW y Li/Si = 4,1-HW, con etapa de captura a 500 °C y empleando pCO₂ de 0,1, 0,3 y 0,5 atm.

Utilizando la misma metodología esquematizada en la Figura V.6 se estimaron las velocidades iniciales para las isotermas realizadas a diferentes presiones parciales de CO_2 . Empleando la Ecuación V.3 linealizada se determinó el orden global de reacción graficando el logaritmo natural de las velocidades iniciales estimadas ($\ln(r_A)$) en función del logaritmo natural de la presión de CO_2 ($\ln(p\text{CO}_2)$). Los ajustes obtenidos se muestran en la Figura V.9.

El orden global de reacción calculado para la muestra Li/Si = 3-SW es de 0,5, mientras que para la muestra Li/Si = 4-HW es de 0,3. Este resultado era esperable ya que al analizar el comportamiento de las gráficas en la parte inicial del proceso, se observa un menor cambio en la cinética de captura durante las 3 curvas obtenidas para la muestra Li/Si = 4,1-HW, lo cual estaría indicando que la muestra Li/Si = 3-SW tiene una mayor dependencia de la presión de CO_2 con respecto a la velocidad inicial.

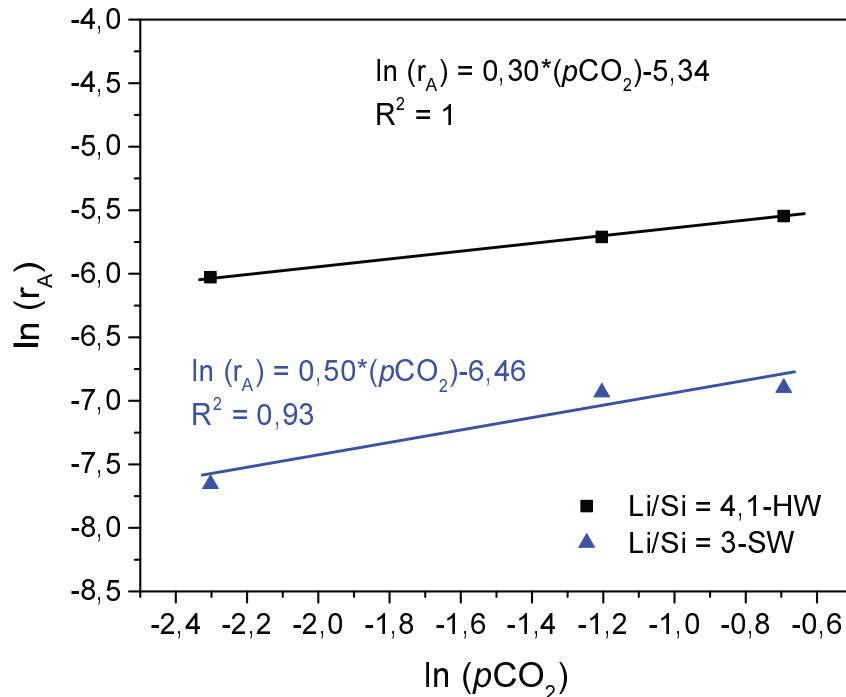


Figura V.9. Cálculo del orden global de reacción. r_A (s^{-1}) y $p\text{CO}_2$ (atm).

Los órdenes globales de reacción hallados son menores que los reportados en la literatura [32, 33]. López-Ortiz et al. sintetizaron silicatos de litio mediante el método de suspensión impregnada, el orden de reacción fue estimado empleando presiones parciales de CO₂ de 0,50, 0,65 y 0,80 atm y un rango de temperatura entre 550 y 650 °C. Los valores obtenidos para el orden de reacción fueron de 1,13 y 1,10 para la reacción de carbonatación a 550 y 650 °C, respectivamente [33]. Stefanelli et al. obtuvieron materiales basados en Li₄SiO₄ con baja dependencia de la presión parcial de CO₂, los materiales se evaluaron en un rango de temperatura entre 540 y 580 °C, obteniendo una rápida cinética de captura a bajas presiones parciales de CO₂ (0,04, 0,12 y 0,5 atm). La síntesis de estos materiales se realizó empleando el método del estado sólido y fueron modificados mediante la adición de K por mezcla mecánica con una concentración del 30% en peso de K₂CO₃ [32]. En ese caso, la baja dependencia de la presión parcial de CO₂ se adjudicó a la formación de fases eutécticas fundidas de Li₂CO₃ y K₂CO₃ que facilitan la migración del CO₂ hacia el interior de la partícula de sorbente una vez se forma la capa de carbonato.

V.5. Análisis cinético mediante el modelo doble exponencial

Las experiencias realizadas para analizar la cinética de sorción mediante el modelo doble exponencial consisten en realizar isotermas de captura mediante análisis termogravimétrico, empleando diferentes condiciones de temperatura y presión parcial de CO₂. Este modelo asume que sólo hay dos procesos diferentes durante la captura de CO₂: (1) el primero está asociado al proceso de reacción superficial entre las moléculas de CO₂ y la superficie externa del sólido (k_1); (2) el segundo se da cuando se forma la capa externa de carbonato y la quimisorción queda controlada por los procesos de difusión dentro de la partícula del sorbente (k_2) [3]. La expresión utilizada para realizar el ajuste de las curvas es la siguiente:

$$y = A \exp^{-k_1 t} + B \exp^{-k_2 t} + C \quad \text{Ecuación V.6}$$

Donde y es el porcentaje de CO_2 capturado; t es el tiempo; y k_1 y k_2 son las constantes exponenciales asociadas a los procesos descritos anteriormente. Los factores pre-exponenciales, A y B , están asociados al tiempo en el que cada uno de los procesos domina la captura de CO_2 y C es el intercepto con el eje y .

La Figura V.10 muestra un esquema de los datos experimentales obtenidos por análisis termogravimétrico y diferencia las dos etapas que representa el modelo doble exponencial. Un proceso rápido inicial de reacción superficial entre el CO_2 y el Li_4SiO_4 , seguido de uno lento que representa la quimisorción controlada por los procesos de difusión dentro del material.

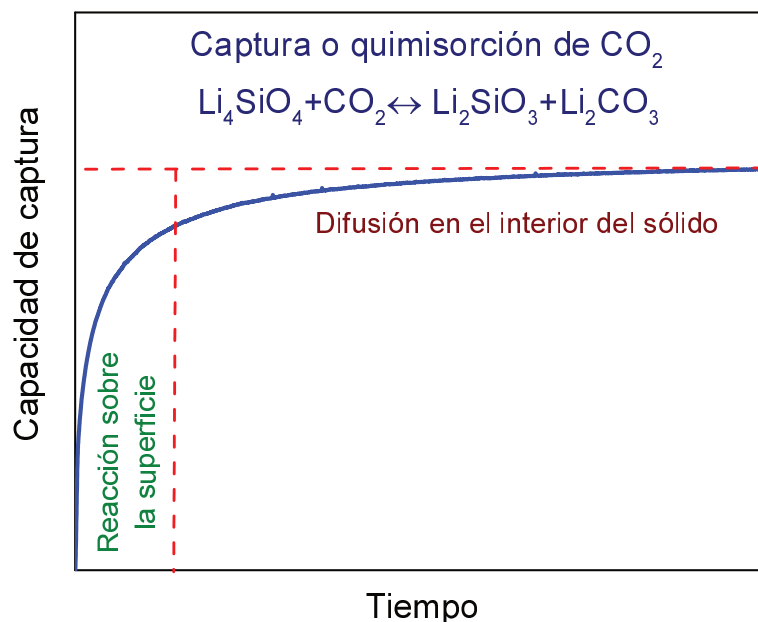


Figura V.10. Esquema de las etapas del proceso de captura descritas por el modelo doble exponencial en materiales basados en Li_4SiO_4 .

Los datos de las curvas de ganancia de masa obtenidas mediante el análisis del efecto de la temperatura para las muestras $\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$ y $\text{Li/Si} = 3\text{-SW}$, fueron utilizados

para ser ajustados mediante el modelo doble exponencial. Los resultados de las constantes obtenidas del ajuste se muestran en la Tabla V.3. En ambas muestras se destaca que, independiente de la temperatura, los valores de k_1 son siempre un orden de magnitud mayor que los de k_2 , adicionalmente los valores de B son levemente superiores que los valores de A en la mayoría de los casos.

Estos resultados son similares a los reportados en otros trabajos, donde siempre se observa que en los materiales basados en Li_4SiO_4 la quimisorción de CO_2 está limitada por los procesos de difusión dentro del sorbente, una vez se forma la capa de carbonato y metasilicato [3, 22, 25, 31, 38, 39].

Tabla V.3. Constantes estimadas mediante el modelo de doble exponencial.

Muestra	T (°C)	A	B	C	k_1	k_2
Li/Si = 3-SW	500	-0,10	-0,08	0,17	3,49E-03	3,26E-04
	550	-0,06	-0,11	0,20	6,34E-03	5,58E-04
	590	-0,11	-0,10	0,21	2,43E-02	1,35E-03
	610	-0,14	-0,08	0,21	2,54E-02	1,33E-03
Li/Si = 4,1-HW	500	-0,07	-0,10	0,18	2,98E-03	3,02E-04
	550	-0,09	-0,15	0,26	3,88E-03	3,98E-04
	590	-0,11	-0,15	0,29	7,81E-03	5,62E-04
	610	-0,15	-0,17	0,30	2,63E-02	1,06E-03

La Figura V.11 muestra el ajuste del modelo doble exponencial a los datos de captura para la isoterma a 500 °C de la muestra Li/Si = 3-SW, en esta gráfica se observa que el modelo tiene un buen ajuste en todo el rango analizado. La Figura V.12 muestra el gráfico de paridad para la misma isoterma, en éste se evidencia la baja dispersión que presentan los datos experimentales con respecto a los obtenidos mediante los parámetros del

modelo. El ajuste ilustrado es representativo de los obtenidos con los datos de las demás isotermas, indicando que existe una buena correlación con los datos experimentales.

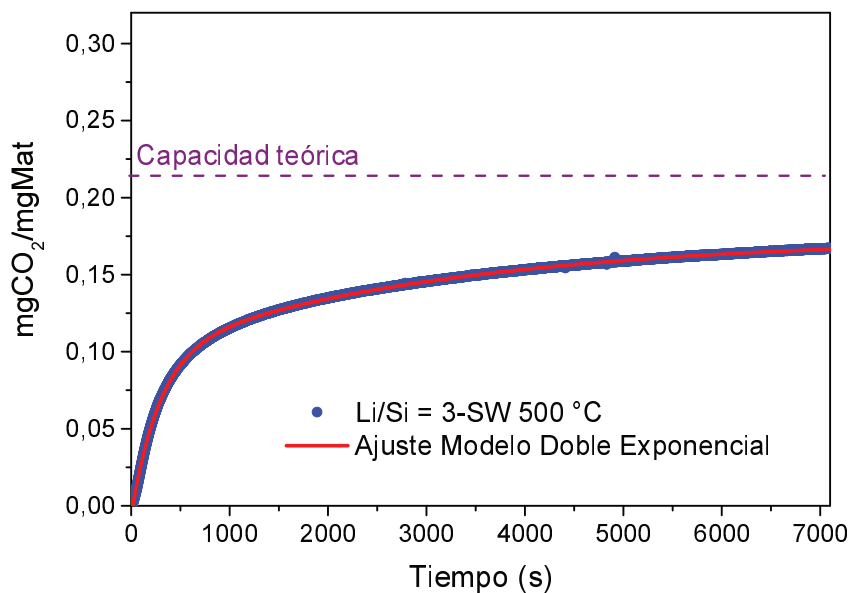


Figura V.11. Ajuste del modelo doble exponencial a la isoterma de captura de 500 °C para la muestra Li/Si = 3-SW. pCO₂ de 0,5 atm.

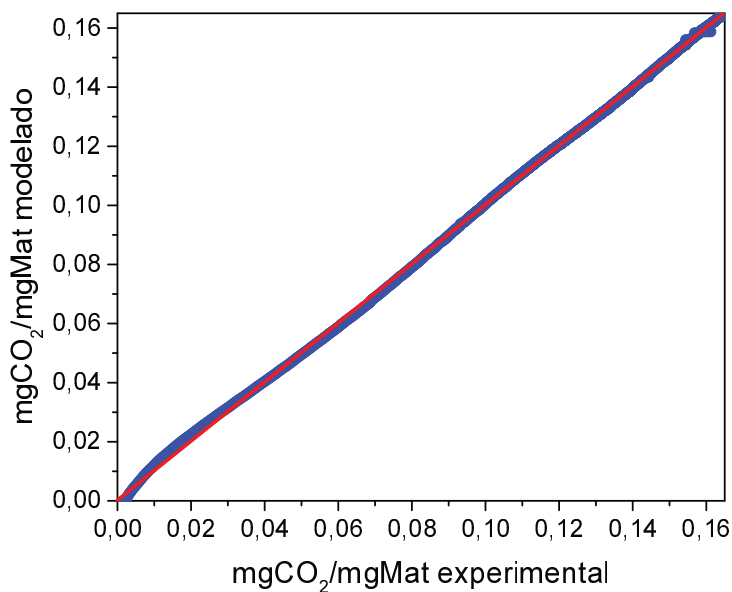


Figura V.12. Gráfico de paridad obtenido del ajuste del modelo doble exponencial a la isoterma de captura de 500 °C para la muestra Li/Si = 3-SW. pCO₂ de 0,5 atm.

Con el fin de analizar cuantitativamente la dependencia de los dos procesos con la temperatura, se aplicó el modelo de Eyring que es usualmente usado en sistemas gas-sólido. Este modelo está representado matemáticamente por la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{k_i}{T}\right) = -\left(\frac{\Delta H^{++}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln E + \frac{\Delta S^{++}}{R} \quad \text{Ecuación V. 7}$$

Donde k_i es el valor de la constante de velocidad del proceso i ; E el factor pre-exponencial, que para esta ecuación es el cociente entre la constante de Boltzmann y la constante de Planck; T es la temperatura en K; R es la constante ideal de los gases y ΔH^{++} y ΔS^{++} son las entalpías y entropías de activación, respectivamente [40].

La Figura V.13 muestra los ajustes realizados para los procesos de reacción superficial k_1 y la quimisorción limitada por los procesos de difusión k_2 en ambos materiales. Los valores de ΔH^{++} para Li/Si = 3-SW fueron 25 y 17 kcal/mol para los procesos asociados a k_1 y k_2 , respectivamente; de la misma manera para la muestra Li/Si = 4,1-HW fueron de 22 y 12 kcal/mol. Estos valores indican que ambos materiales poseen una dependencia similar del proceso de reacción superficial con la temperatura siendo levemente menor para la muestra Li/Si = 4,1-HW.

Los valores de ΔH_1 se condicen con los valores de E_a estimados a partir de las velocidades de reacción aparente (Figura V.7), ambos materiales presentan energías de activación similares siendo levemente mayor para la muestra Li/Si = 3-SW. La correlación entre los valores ΔH_1 y E_a es esperable debido a que el proceso de reacción superficial está asociado a la primera parte de la curva de ganancia de masa, que es donde se estiman las velocidades de reacción aparente.

Los valores de ΔH^{++} obtenidos para el proceso de difusión en ambos materiales son siempre menores a los obtenidos para los procesos de reacción superficial, indicando una menor dependencia de este proceso con la temperatura. Además, el proceso de difusión también tiene una mayor dependencia con la temperatura en la muestra Li/Si =3-SW (17 kcal/mol) que en la muestra Li/Si = 4,1-HW (12 kcal/mol).

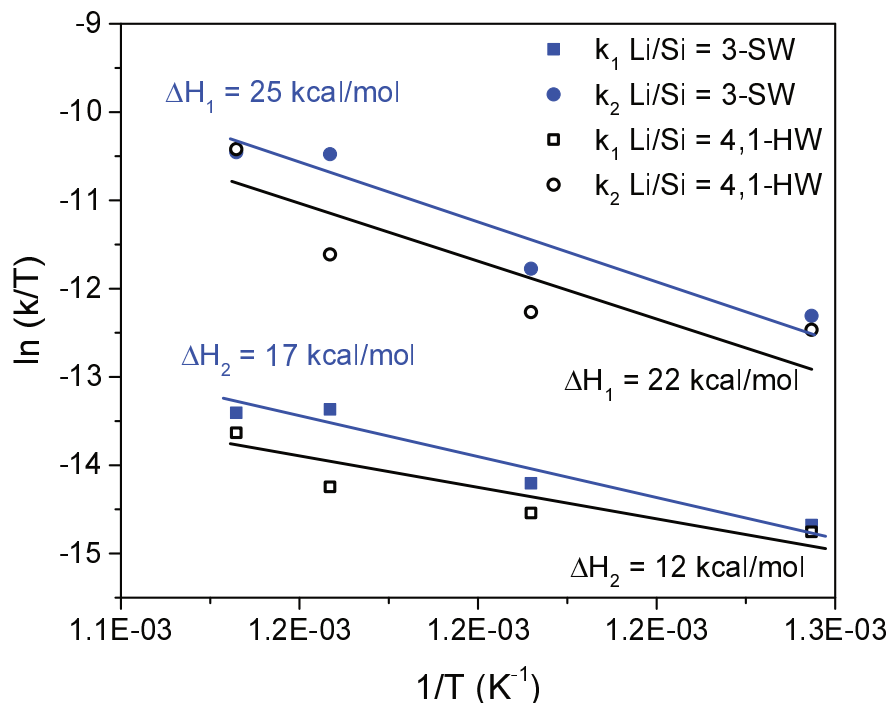


Figura V.13. Ajuste del modelo de Eyring a las constantes del modelo doble exponencial para las muestras Li/Si = 3-SW y Li/Si = 4,1-HW.

Los valores de entalpía de activación de estos procesos se encuentran en el orden de los estimados en bibliografía mediante la ecuación de Eyring para materiales basados en Li_4SiO_4 [20, 22, 31]. Wang et al. prepararon sorbentes de CO_2 basados en Li_4SiO_4 mediante reacción de estado sólido y posteriormente el material fue dopado con Na empleando diferentes precursores (NaF y Na_2CO_3) [31]; Zhou et al. sintetizaron silicatos de litio por reacción de estado sólido y modificaron las propiedades del sorbente realizando tratamientos con ácido glucónico y dopaje con K [20]. En ambas

investigaciones se calcularon las entalpías para ambos procesos (k_1 y k_2) obteniendo valores en el rango de 13 a 23 kcal/mol. Adicionalmente, se observaron valores menores de entalpía para los materiales dopados en comparación con los sin dopar, indicando que la adición de estos dopantes mejora la cinética de los materiales en el proceso de captura de CO_2 . Sin embargo, los procesos difusivos dentro del material siguen controlando la quimisorción de CO_2 [20, 31].

Mediante la Ecuación V.4, también se estimaron los valores de ΔS^{++} , siendo en todos los casos negativos. Esto valida la consistencia del modelo, ya que las moléculas gaseosas pierden un grado de libertad traslacional en su estado final durante el proceso de captura, pasando de un movimiento 3D (CO_2 gaseoso) a uno 2D sobre la superficie del sólido (Li_2CO_3), situación que resulta en una entropía de formación negativa. Un comportamiento similar fue descrito y analizado por Kudahi et al. cuando analizó la sorción de CO_2 en grafenos con ordenamiento mesoporoso [40].

A pesar de que los procesos difusivos siguen siendo la etapa controlante durante la captura de CO_2 , el excelente desempeño que presentan los materiales podría estar asociado a las características que poseen estos materiales (Capítulo IV). Uno de los factores que puede influir en mayor medida es el tamaño de partícula de los materiales observado mediante microscopía SEM, el cual es mucho menor que el reportado para otros sorbentes en la literatura, y esto maximiza la cantidad de sorbente a nivel superficial para una reacción directa con las moléculas de CO_2 . Por otro lado, la presencia de pequeñas cantidades de metales como Ca y K en el precursor de sílice utilizado, también pueden mejorar los procesos de difusión dentro del sólido, aportando a un mejor desempeño de los materiales [9, 15].

V.6. Medidas de espectroscopía Raman operando

La técnica de espectroscopía Raman operando es una herramienta que permite el estudio de los materiales bajo condiciones de reacción y además mediante el acoplamiento de un espectrómetro de masas permite seguir la evolución de las especies desorbidas. Las medidas se realizaron acoplando al sistema Raman una celda marca Linkam que permite alimentar diferentes mezclas de gases, y realizar tratamientos térmicos hasta temperaturas de 1000 °C. Los experimentos de captura operando involucraron 5 etapas: una etapa inicial de pretratamiento del material en flujo de inerte hasta 700 °C (I); después una etapa de captura a 500 °C con pCO₂ de 0,5 atm (II); posteriormente una etapa de regeneración del material a 700 °C en flujo de inerte (III), luego una segunda etapa de captura a 590 °C con pCO₂ de 0,5 atm (IV) y por último nuevamente una etapa de regeneración del material a 700 °C en flujo de inerte (V). En cada una de estas etapas se adquirieron varios espectros Raman para observar la evolución de las fases sólidas involucradas en la reacción (Li₂SiO₃, Li₄SiO₄ y Li₂CO₃). Además, los gases efluentes de la celda de tratamiento fueron analizados mediante espectrometría de masas, siguiendo las señales del CO₂ (m/z = 44) y del Ar (m/z = 40). Los materiales evaluados fueron: Li/Si = 3-SW y Li/Si = 4,1-HW.

La Figura V.14 muestra los espectros Raman adquiridos para la muestra Li/Si = 3-SW, en el espectro de 30 °C se observan las bandas correspondientes a la fase metasilicato (500 y 620 cm⁻¹), a la fase ortosilicato (790-830 cm⁻¹) y también de la fase carbonato de litio (1090 cm⁻¹). Las especies de carbonato están presentes en la muestra debido a la exposición prolongada al ambiente antes de ser evaluada en esta técnica. La Figura V.14a muestra la etapa de pretratamiento inicial y el proceso de carbonatación a 500 °C. Durante la etapa de pretratamiento se observa que la banda de carbonato desaparece a medida que la banda de ortosilicato incrementa, indicando la regeneración de las fases de silicato. Al

alimentar el CO₂ a 500 °C la banda de carbonato empieza a aumentar al igual que la señal de metasilicato, mientras que la de ortosilicato disminuye, indicando que ocurre la reacción de carbonatación ($Li_4SiO_4 + CO_2 \leftrightarrow Li_2SiO_3 + Li_2CO_3$). Sin embargo, después de 150 minutos en atmósfera de CO₂ no se observa una conversión completa debido a que la banda de ortosilicato continúa presente en el espectro adquirido. Luego, al realizar la etapa de regeneración las bandas de las fases de silicato vuelven a retomar sus intensidades iniciales indicando la regeneración del sólido. La transformación de fases observada durante la etapa de captura es acorde con lo obtenido en las medidas de captura a 500 °C realizadas mediante TGA (Figuras V.2 y V.3) donde a esta temperatura no se obtiene un 100 % de conversión de la fase ortosilicato incluso después de 2 horas en reacción.

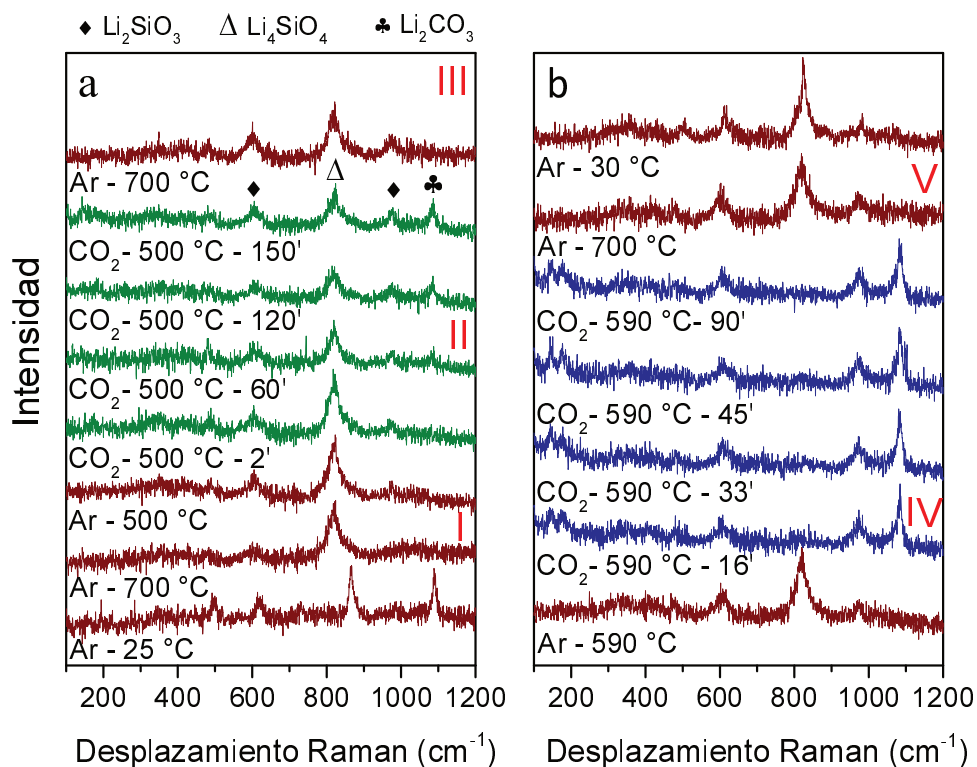


Figura V.14. Espectros Raman operando para la muestra Li/Si = 3-SW en captura a) 500 °C b) 590°. I) pretratamiento, II) captura a 500°C, III) primera regeneración, IV) captura a 590 °C, V) segunda regeneración.

La Figura V.14b muestra la segunda etapa de carbonatación a 590 °C, en ésta se observa que después de 16 minutos la banda correspondiente a la fase ortosilicato ha desaparecido por completo mientras que la banda de carbonato y metasilicato ganan mayor intensidad que durante la etapa de captura a 500 °C, por último el material es regenerado y enfriado a temperatura ambiente. Estos resultados indican que tal como lo mostró la isoterma de captura a 590 °C, a esta temperatura es posible alcanzar la conversión completa de la fase Li_4SiO_4 a Li_2CO_3 y Li_2SiO_3 .

De manera análoga, el seguimiento mediante espectroscopía Raman se llevó a cabo para la muestra $\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$. Los espectros adquiridos se muestran en la Figura V.15, a diferencia de la muestra $\text{Li/Si} = 3\text{-SW}$, en el espectro tomado antes de iniciar el pretratamiento no presenta la señal correspondiente de la fase carbonato ya que esta muestra no estuvo expuesta al ambiente después de ser calcinada. Durante las etapas de captura y regeneración las transformaciones de las fases en este material fueron similares que en la muestra $\text{Li/Si} = 3\text{-SW}$, sin embargo, se observó que la formación de carbonatos fue más lenta para esta muestra debido a que al mismo tiempo de carbonatación la señal de carbonatos presenta menor intensidad para misma temperatura de captura.

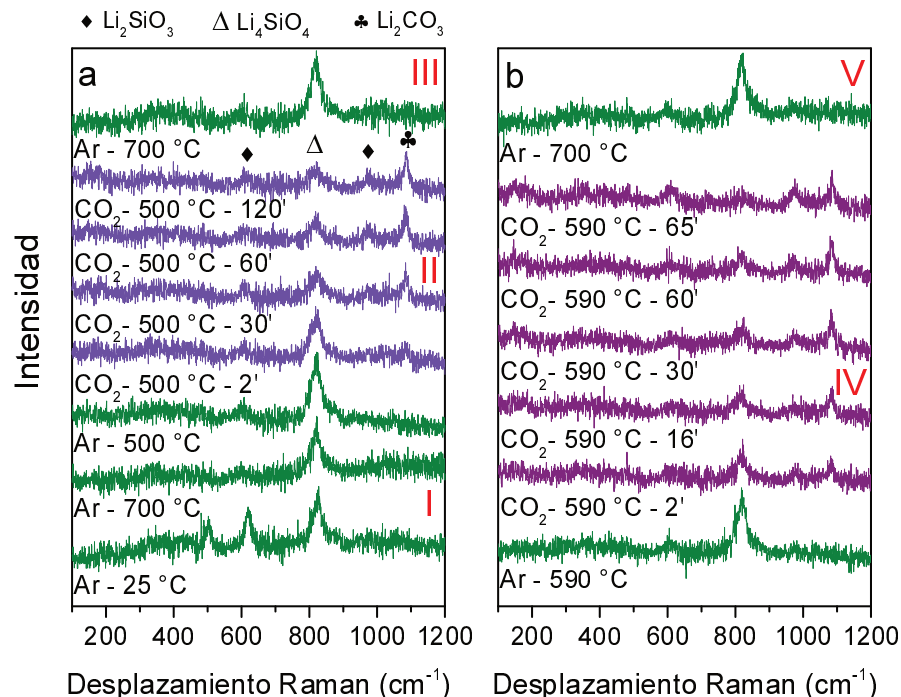


Figura V.15. Espectros Raman operando para la muestra Li/Si = 4,1-HW en captura a) 500 °C b) 590 °C. I) pretratamiento, II) captura a 500°C, III) primera regeneración, IV) captura a 590 °C, V) segunda regeneración.

La Figura V.16 muestra las señales obtenidas por el espectrómetro de masas, cuando se analizaron los gases a la salida de la celda de tratamiento para las muestras Li/Si = 3-SW y Li/Si = 4,1-HW. En la Figura V.16a se observa que durante la desorción a 500 °C la señal $m/z = 44$, correspondiente al CO_2 aumenta su intensidad formando el perfil de desorción. Durante la desorción a 590 °C el perfil obtenido se encuentra distorsionado, lo cual se debe a que la desorción del material comienza a 520 °C cuando este se encuentra en atmósfera inerte (Ar). Por lo tanto, al realizar el cambio de corriente de alimentación a la celda a 590 °C, la señal del CO_2 no alcanza a estabilizarse como en el caso de la desorción a 500 °C. La Figura V.16b muestra la etapa de desorción después de la captura a 500 °C para la muestra Li/Si= 4,1-HW, en esta gráfica se observa el perfil de desorción de CO_2 .

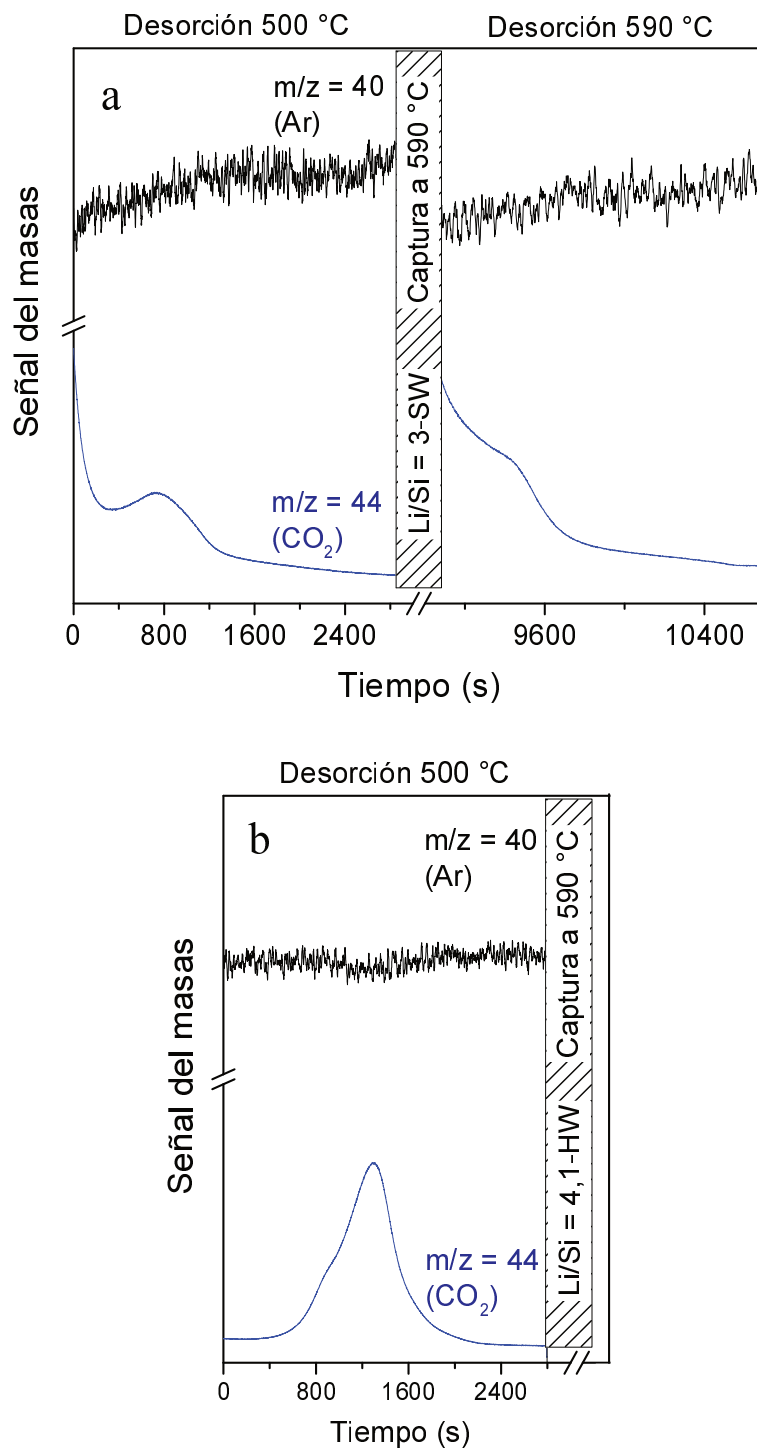


Figura V.16. Señales del espectrómetro de masas durante las etapas de desorción para los materiales a) Li/Si = 3-SW y b) Li/Si = 4,1-HW.

Con el objetivo de estimar semi-cuantitativamente esta transformación de fases, se integraron las bandas de los espectros Raman asociadas a las fases Li_4SiO_4 ($790\text{-}830\text{ cm}^{-1}$), Li_2SiO_3 (600 cm^{-1}) y Li_2CO_3 (1080 cm^{-1}) para cada espectro tomado en ambas muestras. Como parte del tratamiento de los datos, antes del proceso de integración se definió para cada espectro la línea de base; posteriormente se integró cada uno de los picos definiendo manualmente los límites de integración para descartar cualquier efecto proveniente del ruido en la señal del espectro.

La Figura V.17 muestra las relaciones de intensidad de las fases ortosilicato y carbonato de litio con respecto a la fase metasilicato de litio ($I_{\text{orto}}/I_{\text{meta}}$ y $I_{\text{carb}}/I_{\text{meta}}$). De manera general, se obtiene que durante las etapas de captura (II y IV) la relación $I_{\text{carb}}/I_{\text{meta}}$ aumenta mientras que la relación $I_{\text{orto}}/I_{\text{meta}}$ disminuye, indicando la transformación de la fase ortosilicato en carbonato.

Por otro lado, en ambas muestras se observa que el proceso de carbonatación a $590\text{ }^\circ\text{C}$ (etapa IV) es más rápido que para $500\text{ }^\circ\text{C}$ (etapa II), ya que la pendiente con la cual cambian las relaciones de intensidad es mucho mayor cuando la captura se da a $590\text{ }^\circ\text{C}$. Adicionalmente, a esta temperatura la muestra $\text{Li/Si} = 3\text{-SW}$ alcanza un 100 % de conversión durante el tiempo evaluado lo cual se condice con los resultados obtenidos para la evaluación del efecto de la temperatura (Figura V.1).

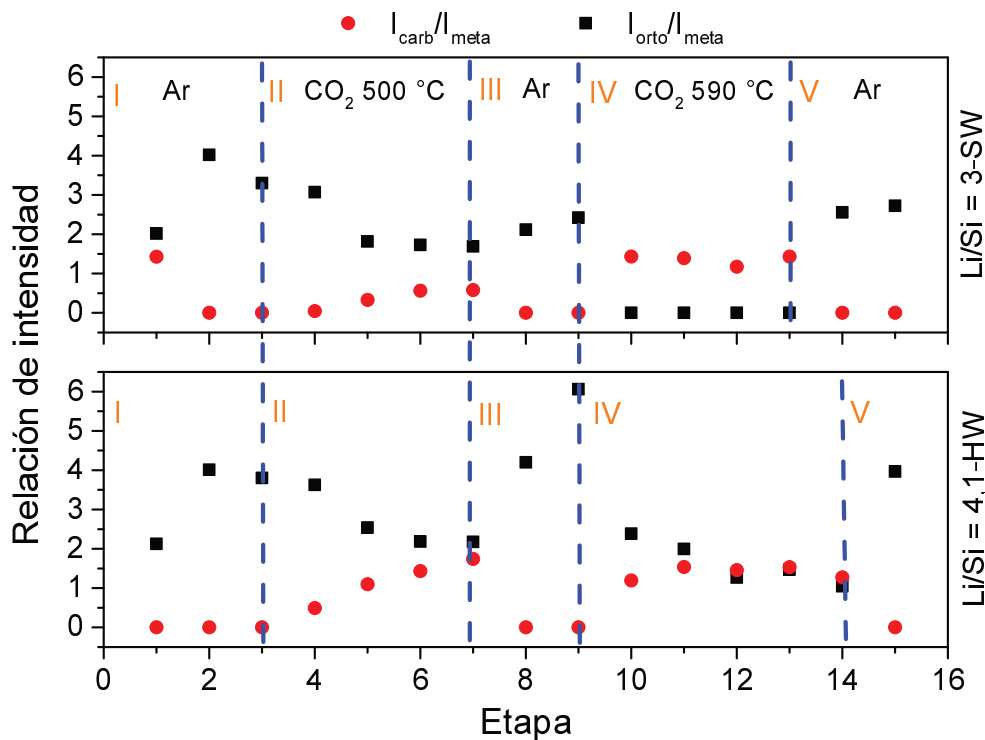


Figura V.17. Relaciones de intensidad Raman para $\text{Li/Si} = 3\text{-SW}$ y $\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$ durante los experimentos de Raman operando. I) pretratamiento, II) captura a 500°C , III) primera regeneración, IV) captura a 590°C , V) segunda regeneración.

En la literatura hay pocos estudios que reporten técnicas in situ u operando en silicatos de litio para la captura de CO_2 . Grasso et al. sintetizaron silicatos de litio mediante mezcla mecánica de Li_2CO_3 y SiO_2 [41]. En dicho estudio se empleó la difracción de rayos X por radiación de sincrotrón para seguir la transformación de los precursores durante la etapa de calcinación (de 25 a 775°C) observando la formación del Li_2SiO_3 a 490°C y su posterior transformación a la fase Li_4SiO_4 a temperaturas superiores a los 550°C . Mediante esta misma técnica, también se siguió el proceso de carbonatación dinámica (de 25°C a 615°C) observando que el proceso de sorción se da por encima de los 410°C [41].

En esta Tesis, mediante espectroscopía Raman operando se siguió la transformación de las fases sólidas involucradas en la reacción de carbonatación (Teniendo en cuenta la

asignación de las bandas realizadas en el Capítulo IV para cada una de las fases). Este estudio permitió observar el desempeño de los materiales $\text{Li/Si} = 3\text{-SW}$ y $\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$ durante los dos ciclos de captura/desorción, encontrando diferencias en las velocidades de carbonatación de las muestras.

V.7. Conclusiones parciales

La temperatura es un parámetro que influyó fuertemente en el proceso de captura de los silicatos de litio sintetizados. Mediante análisis termogravimétrico fue posible analizar el comportamiento de los materiales y se observó que las muestras Li/Si = 3-SW y Li/Si = 4,1-HW obtuvieron su capacidad máxima de captura a 590 °C, mientras que a esta temperatura la muestra Li/Si = 4-SW (100% Li_4SiO_4) sólo presentó un 55% de conversión. El bajo desempeño del material fue relacionado con la ausencia de la fase metasilicato de litio, la cual favorece el proceso de captura previniendo la formación de aglomerados y favoreciendo los procesos de difusión dentro del sólido.

Cuando se evaluaron las muestras preparadas a partir de sílice comercial (Li/Si = 4,1-HA) y zeolita MFI (Li/Si = 4,1-HZ) a 590 °C, se observaron conversiones de 66 y 50 %, respectivamente. Al comparar estos resultados con los obtenidos para el material Li/Si = 4,1-HW (100% de conversión a 590 °C), es posible concluir que el precursor de sílice obtenido a partir de las cáscaras de arroz influyó positivamente en las propiedades de captura del material sintetizado en comparación cuando se usa sílice comercial.

Tomando la parte inicial de las isotermas de captura fue posible estimar la velocidad inicial de reacción y la energía de activación aparente para las muestras, obteniendo que la mayor dependencia de la velocidad inicial con la temperatura fue para las muestras Li/Si = 3-SW y Li/Si = 4-SW con una energía de activación de 33 kcal/mol.

Las muestras Li/Si = 4,1-HW y Li/Si = 3-SW no presentaron mayores variaciones en el comportamiento inicial de captura cuando se evaluó el efecto de la presión parcial de CO_2 en un rango de 0,1 a 0,5 atm. Particularmente, la muestra Li/Si = 4,1-HW presentó un orden global de reacción de 0,3 con respecto a la concentración de CO_2 . Este resultado

indica que de acuerdo a la ley de Fick, en el rango de presión evaluado los materiales no están fuertemente afectados por las limitaciones difusivas una vez que se forma la capa de carbonato de litio.

Mediante el modelo doble exponencial se representaron adecuadamente las curvas de ganancia de masa para todas las temperaturas evaluadas. Los resultados de los ajustes mostraron que la quimisorción de CO_2 en los materiales está cinéticamente controlada por los procesos de difusión dentro de la capa de Li_2CO_3 formada.

Por espectroscopía Raman operando se siguió la transformación de las fases sólidas dentro del material durante dos ciclos de captura/desorción. Mediante un análisis semi-cuantitativo fue posible encontrar diferencias en las velocidades de carbonatación entre ambas muestras. Además se obtuvo que a una temperatura de carbonatación de $590\text{ }^\circ\text{C}$ la cinética de captura y la conversión del material son mayores que a $500\text{ }^\circ\text{C}$, estos resultados soportaron el comportamiento obtenido durante las isotermas de captura a diferentes temperaturas.

V.8. Referencias

- [1] R. Xiong, J. Ida, Y.S. Lin, Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate, *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003) 4377-4385.
- [2] Y. Zhang, Y. Gao, H. Pfeiffer, B. Louis, L. Sun, D. O'Hare, Q. Wang, Recent advances in lithium containing ceramic based sorbents for high-temperature CO₂ capture, *J. Mater. Chem. A*, 7 (2019) 7962-8005.
- [3] R. Rodríguez-Mosqueda, H. Pfeiffer, Thermokinetic analysis of the CO₂ chemisorption on Li₄SiO₄ by using different gas flow rates and particle sizes., *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 4535-4541.
- [4] S.M. Amorim, M.D. Domenico, T.L.P. Dantas, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, Lithium orthosilicate for CO₂ capture with high regeneration capacity: Kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions, *Chem. Eng. J.*, 283 (2016) 388-396.
- [5] H. Takasu, S. Funayama, N. Uchiyama, H. Hoshino, Y. Tamura, Y. Kato, Kinetic analysis of the carbonation of lithium orthosilicate using the shrinking core model, *Ceram. Int.*, 44 (2018) 11835-11839.
- [6] Y. Zhang, Y. Gao, B. Louis, Q. Wang, W. Lin, Fabrication of lithium silicates from zeolite for CO₂ capture at high temperatures, *J. Energy Chem.*, 33 (2019) 81-89.
- [7] Z. Qi, H. Daying, L. Yang, Y. Qian, Z. Zibin, Analysis of CO₂ sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanisms on Li₄SiO₄, *AIChE J.*, 59 (2013) 901-911.
- [8] M.J. Venegas, E. Fregoso-Israel, R. Escamilla, H. Pfeiffer, Kinetic and Reaction Mechanism of CO₂ Sorption on Li₄SiO₄: Study of the Particle Size Effect, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 2407-2412.
- [9] Y. Hu, W. Liu, Y. Yang, M. Qu, H. Li, CO₂ capture by Li₄SiO₄ sorbents and their applications: Current developments and new trends, *Chem. Eng. J.*, 359 (2019) 604-625.

- [10] M. Seggiani, M. Puccini, S. Vitolo, High-temperature and low concentration CO₂ sorption on Li₄SiO₄ based sorbents: Study of the used silica and doping method effects, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 5 (2011) 741-748.
- [11] V.L. Mejía-Trejo, E. Fregoso-Israel, H. Pfeiffer, Textural, Structural, and CO₂ Chemisorption Effects Produced on the Lithium Orthosilicate by Its Doping with Sodium (Li_{4-x}Na_xSiO₄), *Chem. Mater.*, 20 (2008) 7171-7176.
- [12] S. Zhang, Q. Zhang, H. Wang, Y. Ni, Z. Zhu, Absorption behaviors study on doped Li₄SiO₄ under a humidified atmosphere with low CO₂ concentration, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 17913-17920.
- [13] L.A. Salazar Hoyos, B.M. Faroldi, L.M. Cornaglia, Reactivity of rice husk-derived lithium silicates followed by in situ Raman spectroscopy, *J. Alloys Compd.*, 778 (2019) 699-711.
- [14] Y.M. Kwon, H.J. Chae, M.S. Cho, Y.K. Park, H.M. Seo, S.C. Lee, J.C. Kim, Effect of a Li₂SiO₃ phase in lithium silicate-based sorbents for CO₂ capture at high temperatures, *Sep. Purif. Technol.*, 214 (2019) 104-110.
- [15] X. Chen, Z. Xiong, Y. Qin, B. Gong, C. Tian, Y. Zhao, J. Zhang, C. Zheng, High-temperature CO₂ sorption by Ca-doped Li₄SiO₄ sorbents, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (2016) 13077-13085.
- [16] M. Seggiani, M. Puccini, S. Vitolo, Alkali promoted lithium orthosilicate for CO₂ capture at high temperature and low concentration, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 17 (2013) 25-31.
- [17] M. Puccini, T. Haradab, E. Stefanellia, S. Vitoloa, T.A. Hatton, Sol-gel Synthesis of Li₄SiO₄ Nanoparticles for CO₂ Capture at High Temperature, *Chem. Eng. Trans.*, 57 (2017) 1147-1152.

- [18] K. Wang, P. Zhao, X. Guo, Y. Li, D. Han, Y. Chao, Enhancement of reactivity in Li_4SiO_4 -based sorbents from the nano-sized rice husk ash for high-temperature CO_2 capture, *Energy Convers. Manag.*, 81 (2014) 447-454.
- [19] K. Wang, X. Guo, P. Zhao, F. Wang, C. Zheng, High temperature capture of CO_2 on lithium-based sorbents from rice husk ash, *J. Hazard. Mater.*, 189 (2011) 301-307.
- [20] Z. Zhou, K. Wang, Z. Yin, P. Zhao, Z. Su, J. Sun, Molten K_2CO_3 -promoted high-performance Li_4SiO_4 sorbents at low CO_2 concentrations, *Thermochim. Acta*, 655 (2017) 284-291.
- [21] N.A. Zubbri, A.R. Mohamed, M. Mohammadi, Parametric study and effect of calcination and carbonation conditions on the CO_2 capture performance of lithium orthosilicate sorbent, *Chin. J. Chem. Eng.*, 26 (2018) 631-641.
- [22] K. Wang, Z. Yin, P. Zhao, Z. Zhou, Z. Su, J. Sun, Development of metallic element-stabilized Li_4SiO_4 sorbents for cyclic CO_2 capture, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (2017) 4224-4232.
- [23] Y. Pan, Y. Zhang, T. Zhou, B. Louis, D. O'Hare, Q. Wang, Fabrication of Lithium Silicates As Highly Efficient High-Temperature CO_2 Sorbents from SBA-15 Precursor, *Inorg. Chem.*, 56 (2017) 7821-7834.
- [24] K. Wang, P. Zhao, X. Guo, D. Han, Y. Chao, High temperature capture of CO_2 on Li_4SiO_4 -based sorbents from biomass ashes, *Environ. Prog. Sustainable Energy*, 34 (2015) 526-532.
- [25] S. Shan, Q. Jia, L. Jiang, Q. Li, Y. Wang, J. Peng, Preparation and kinetic analysis of Li_4SiO_4 sorbents with different silicon sources for high temperature CO_2 capture, *Chinese Sci. Bull.*, 57 (2012) 2475-2479.

- [26] S.C. Lee, M.J. Kim, Y.M. Kwon, H.J. Chae, M.S. Cho, Y.K. Park, H.M. Seo, J.C. Kim, Novel regenerable solid sorbents based on lithium orthosilicate for carbon dioxide capture at high temperatures, *Sep. Purif. Technol.*, 214 (2019) 120-127.
- [27] C. Gauer, W. Heschel, Doped lithium orthosilicate for absorption of carbon dioxide, *J. Mater. Sci.*, 41 (2006) 2405-2409.
- [28] Y. Zhang, Y. Gao, F. Yu, Q. Wang, Synthesis of hierarchical Li_4SiO_4 nanoparticles/flakers composite from vermiculite/MCM-41 hybrid with improved CO_2 capture performance under different CO_2 concentrations, *Chem. Eng. J.*, 371 (2019) 424-432.
- [29] A. Choudhary, B.S. Sahu, R. Mazumder, S. Bhattacharyya, P. Chaudhuri, Synthesis and sintering of Li_4SiO_4 powder from rice husk ash by solution combustion method and its comparison with solid state method, *J. Alloys Compd.*, 590 (2014) 440-445.
- [30] D. Barraza Jiménez, M.A. Escobedo Bretado, D. Lardizábal Gutiérrez, J.M. Salinas Gutiérrez, A. López Ortiz, V. Collins-Martínez, Kinetic study and modeling of the high temperature CO_2 capture by Na_2ZrO_3 solid absorbent, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 2557-2564.
- [31] K. Wang, Z. Zhou, P. Zhao, Z. Yin, Z. Su, J. Sun, Molten sodium-fluoride-promoted high-performance Li_4SiO_4 -based CO_2 sorbents at low CO_2 concentrations, *Appl. Energy*, 204 (2017) 403-412.
- [32] E. Stefanelli, M. Puccini, S. Vitolo, M. Seggiani, CO_2 sorption kinetic study and modeling on doped- Li_4SiO_4 under different temperatures and CO_2 partial pressures, *Chem. Eng. J.*, 379 (2020) 122307.
- [33] A. López Ortiz, M.A. Escobedo Bretado, V. Guzmán Velderrain, M. Meléndez Zaragoza, J. Salinas Gutiérrez, D. Lardizábal Gutiérrez, V. Collins-Martínez,

Experimental and modeling kinetic study of the CO₂ absorption by Li₄SiO₄, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 16656-16666.

[34] F.-Q. Liu, G.-H. Li, S.-W. Luo, W.-H. Li, Z.-G. Huang, W. Li, F. Su, C.-Q. Li, Z.-B. Ding, Q. Jiang, Ultrafast Carbon Dioxide Sorption Kinetics Using Morphology-Controllable Lithium Zirconate, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11 (2019) 691-698.

[35] E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, Y. Xiaofeng, T. Grande, D. Chen, Compositional Effects of Nanocrystalline Lithium Zirconate on Its CO₂ Capture Properties, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 434-442.

[36] A. López-Ortiz, N.G.P. Rivera, A.R. Rojas, D.L. Gutierrez, Novel Carbon Dioxide Solid Acceptors Using Sodium Containing Oxides, *Sep. Sci. Technol.*, 39 (2005) 3559-3572.

[37] K. Essaki, M. Kato, H. Uemoto, Influence of temperature and CO₂ concentration on the CO₂ absorption properties of lithium silicate pellets, *J. Mater. Sci.*, 40 (2005) 5017-5019.

[38] H. Wang, J. Zhang, G. Wang, Q. Wang, T. Song, High-temperature capture of CO₂ by Li₄SiO₄ prepared with blast furnace slag and kinetic analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 133 (2018) 981-989.

[39] Y. Xianyao, L. Yingjie, M. Xiaotong, Z. Jianli, W. Zeyan, Performance of Li₄SiO₄ Material for CO₂ Capture: A Review, *Int. J. Mol. Sci.*, 20 (2019) 928.

[40] S.N. Kudahi, A.R. Noorpoor, N.M. Mahmoodi, Determination and analysis of CO₂ capture kinetics and mechanisms on the novel graphene-based adsorbents, *J. CO₂ Util.*, 21 (2017) 17-29.

[41] M.L. Grasso, M.V. Blanco, F. Cova, J.A. Gonzalez, P. Arneodo Larochette, F.C. Gennari, Evaluation of the formation and carbon dioxide capture by Li₄SiO₄ using in situ

synchrotron powder X-ray diffraction studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 (2018) 26570-26579.

Capítulo VI

Silicatos de litio dopados con potasio

Se prepararon silicatos de litio dopados con potasio empleando dos métodos, impregnación a humedad incipiente sucesiva y por co-impregnación del Li y K sobre la sílice SiO₂-W. Mediante DRX y Microscopía electrónica de barrido y transmisión se observaron diferencias en las fases cristalinas y en la morfología de los materiales calcinados. En los sólidos dopados por impregnación a humedad incipiente, se observó la formación de la fase mixta de silicato KLi₃SiO₄, la transformación de esta fase fue estudiada mediante DRX in situ en atmósfera de N₂.

La capacidad de captura de los materiales fue evaluada mediante TGA y CO₂-TPD, analizando el efecto de la temperatura y de la presión parcial de CO₂. Los resultados mostraron que la adición de potasio modifica el comportamiento del material, mejorando su desempeño en las condiciones menos favorables de temperatura y pCO₂.

Mediante espectroscopía Raman operando se siguió la transformación de las fases Li₄SiO₄, Li₂SiO₃ y Li₂CO₃ durante dos ciclos de captura, realizados a 500 y 590 °C. En el caso del material Li/Si = 4,1-HW se complementó el experimento mediante espectroscopía DRIFT operando.

VI.1. Introducción

Los silicatos de litio se han destacado como sorbentes de CO₂ a alta temperatura especialmente por su buena estabilidad ante varios ciclos de captura/desorción, característica que es determinante a la hora de pensar en una aplicación industrial [1, 2]. Estos materiales son planteados principalmente como sorbentes en efluentes de las plantas de potencia, y para desplazar el equilibrio de algunas reacciones reversibles como

la reacción del gas de agua y el reformado de metano y etanol con vapor. Estas aplicaciones plantean un sistema cíclico del sorbente, donde el material es regenerado y nuevamente usado en el proceso. Sin embargo, tener una buena estabilidad no es la única característica necesaria, el rango de temperatura en el que deberá ser aplicado el sorbente es entre 450 y 600 °C [3, 4] con concentraciones de CO₂ que oscilan entre 5-50%. [5]. Bajo estas condiciones, el proceso de captura se ve desfavorecido debido a las limitaciones cinéticas que presentan los silicatos de litio [3, 4, 6, 7].

En este sentido, muchas investigaciones buscan mejorar el desempeño de los silicatos de litio mediante diferentes tratamientos. Una ruta que es ampliamente adoptada es el dopaje alcalino, este proceso permite que durante la etapa de captura se forme una fase eutéctica entre los carbonatos de Li y los metales alcalinos como K y Na. Esta fase facilita los procesos de difusión dentro del material y mejora tanto la velocidad como la capacidad final de captura, especialmente cuando se trabaja a temperaturas moderadas y baja concentración de CO₂ [2, 6]. Si bien los metales alcalinos son los dopantes más utilizados, también se han utilizado otros metales de transición como Ce, Al, Fe, Mg, La y Cr para mejorar el desempeño de estos materiales en el proceso de captura de CO₂ [8-11].

En este capítulo se planteó la síntesis de silicatos de litio dopados con K con el fin de obtener sorbentes que tengan un mejor desempeño en la captura de CO₂ a temperaturas moderadas y bajas pCO₂. La preparación de estos materiales se realizó por dos métodos, el primero consistió en dopar el material Li/Si = 4,1-HW con diferentes proporciones de K mediante impregnación a humedad incipiente. En el segundo método el material dopado se sintetizó agregando el precursor de K durante la síntesis del material Li/Si = 4,1-HW. Los materiales obtenidos fueron evaluados como sorbentes de CO₂, estudiando el efecto de la temperatura y la presión parcial de CO₂.

Teniendo en cuenta que los objetivos de este capítulo se enmarcan en mejorar el desempeño del material Li/Si = 4,1-HW, algunos resultados previamente discutidos durante los capítulos IV y V para este material, también serán abordados con el objetivo de comparar los resultados del material dopado y sin dopar.

VI.2. Estudio de las fases cristalinas presentes en los silicatos dopados

Los silicatos de litio dopados con potasio fueron obtenidos mediante dos métodos. En el primero se dopó el material Li/Si = 4,1-HW mediante impregnación a humedad incipiente empleando una solución acuosa de K_2CO_3 . Se prepararon 3 materiales con porcentajes en peso de K de 0,95, 1,91 y 3,82%. La nomenclatura adoptada para las muestras fue YK/LiSi-W, donde Y denota el porcentaje en peso de potasio adicionado, la barra inclinada (/) el método de síntesis y LiSi-W se refiere al material Li/Si = 4,1-HW.

El segundo método consistió en sintetizar el material dopado mediante co-impregnación. En este caso los precursores de silicio (SiO_2 -W), litio ($LiNO_3$) y potasio (K_2CO_3) fueron disueltos en agua empleando las condiciones de síntesis, secado y calcinación utilizadas en la preparación del material Li/Si = 4,1-HW. La cantidad de K adicionada fue calculada para obtener un silicato de litio con 1,91% en peso de K. La nomenclatura de la muestra se definió como 1,91K-LiSi-W. En este caso el guión (-) se empleó para indicar la co-impregnación.

La Figura VI.1 muestra los difractogramas de los silicatos de litio dopados con potasio y de la muestra sin dopar (Li/Si= 4,1-HW). En los materiales dopados por impregnación a humedad incipiente, además de las contribuciones de las fases metasilicato y ortosilicato de litio, se observó un pico a $36,1^\circ$ que aumenta la intensidad con el contenido de K. De igual manera el pico ubicado a $2\theta = 38,1^\circ$ (el cual presenta contribuciones de las fases metasilicato y ortosilicato de litio) cambia la relación de intensidad con respecto a las

otras señales, aumentando su intensidad con el contenido de potasio adicionado. Estos resultados indican que la intensidad de estos dos picos está relacionada con el contenido de potasio y mediante el patrón *JCPDS 38-15* fue posible asignar estos dos picos a la fase KLi_3SiO_4 con estructura cristalina triclinica. A diferencia de las muestras dopadas por impregnación, la muestra preparada por co-impregnación (1,91K-LiSi-W) no exhibió contribuciones asignables a esta fase mixta de silicato, presentando únicamente los picos correspondientes a las fases Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3 . En ninguna de las muestras se observaron contribuciones de las especies de carbonado de litio debido a que los difractogramas fueron adquiridos con las muestras recién calcinadas.

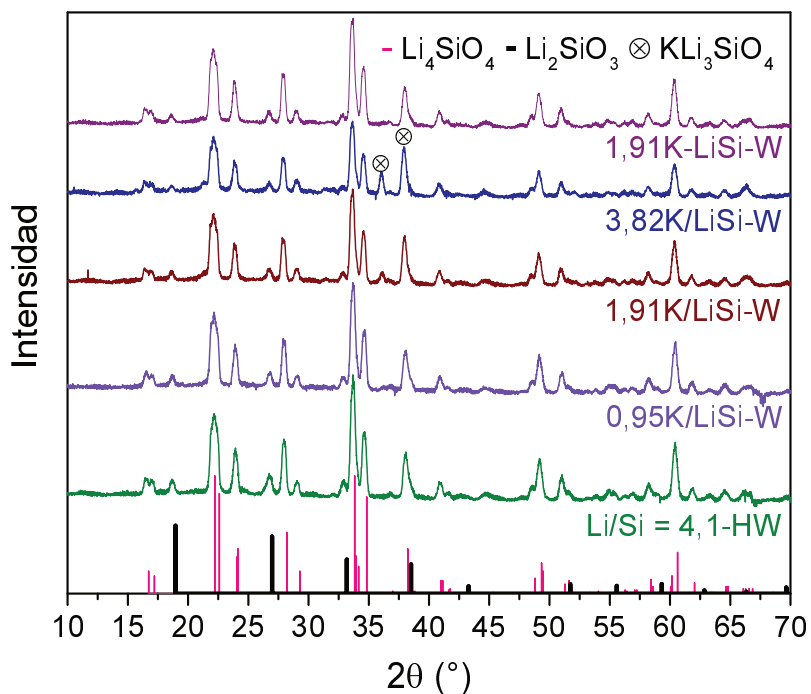


Figura VI.1. Difractogramas para las muestras dopadas con potasio, medidos después de la calcinación a 650 °C.

La fase KLi_3SiO_4 obtenida en los materiales abordados en este capítulo presenta una estructura cristalina triclinica (patrón *JCPDS 38-15*). Zhang et al. reportó la presencia de esta fase con picos de difracción diferentes a los obtenidos en esta Tesis, lo cual sugiere

que es una estructura cristalina distinta [12]. En la investigación realizada se modificó la microestructura de un Li_4SiO_4 comercial mediante un tratamiento con ácido acético glacial. Posteriormente, el sólido fue dopado con potasio y calcinado a $620\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, en el difractograma del material calcinado se asignaron los picos a $2\theta = 19$ y 27° a la fase KLi_3SiO_4 simulada con el programa Jade 6.0 [12].

La Tabla VI.2 muestra los porcentajes de las fases de silicato en los materiales, éstos fueron estimados usando los principales picos de difracción de cada una de las fases y empleando la siguiente expresión:

$$\%P_j = \frac{\sum_{i=1}^4 FMHW_{ij} * H_{ij}}{\sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^4 FMHW_{ij} * H_{ij}} \quad \text{Ecuación VI. 1}$$

Donde j representa cada fase de silicato; $\%P_j$ es el porcentaje calculado de la fase j en la muestra, H_{ij} y $FMHW_{ij}$ corresponden a la altura y el ancho a la altura media del pico i de la fase j , respectivamente.

Los porcentajes calculados para la fase ortosilicato de litio fueron entre 78,9 y 92,9 %, y para la fase KLi_3SiO_4 los valores variaron entre 0,3 y 16,9%, dependiendo de la cantidad de potasio incorporado en el material. Además, se observa que la relación entre el porcentaje de ortosilicato y metasilicato de litio es mayor para las muestras dopadas en comparación con la sin dopar, sugiriendo que el agregado de K favorece la formación de la fase Li_4SiO_4 .

Tabla VI.2. Porcentaje estimado de las fases de silicato a partir de los datos de DRX para los materiales calcinados

Muestra	%Li ₂ SiO ₃ ^a	%Li ₄ SiO ₄ ^a	%KLi ₃ SiO ₄ ^a
Li/Si = 4,1-HW	18	82	-
0,95K/LiSi-W	10	89,7	0,3
1,91K/LiSi-W	8,6	83,9	7,4
3,82K/LiSi-W	7,1	78,9	16,9
1,91K-LiSi-W	7,1	92,9	-

^a Porcentajes calculados mediante la Ecuación VI.1. Principales reflexiones para la fase Li₂SiO₃ 2θ = 26,7 y 33,17°; Li₄SiO₄ 2θ = 22,2 y 33,9°; KLi₃SiO₄ 2θ = 19 y 27°.

VI.3. Análisis morfológico de los silicatos

La Figura VI.2 muestra las imágenes SEM para los materiales Li/Si = 4,1-HW y 1,91K-LiSi-W. En las imágenes se observa que el material sin dopar está compuesto por partículas de morfología poliédrica de tamaños variables, la superficie de estas partículas presenta rugosidad, la cual se hace visible en la imagen tomada con mayor magnificación (Figura VI.2b). La muestra 1,91K-LiSi-W (Figura VI.2c y d) presenta partículas de tamaño heterogéneo, unidas entre sí y no poseen bordes definidos, a diferencia de la muestra Li/Si = 4,1-HW. En la imagen adquirida con mayor magnificación no se ve la presencia de rugosidad en la superficie, sin embargo, se observa la presencia de formaciones tipo escamas completamente adheridas a la superficie del material (Figura VI.2d).

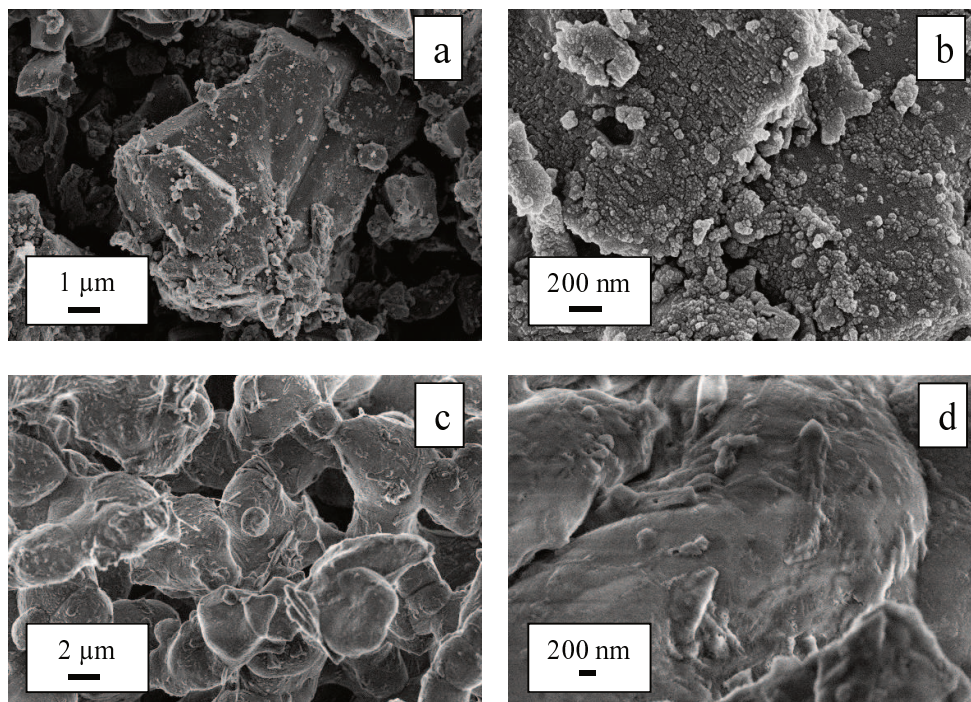


Figura VI.2. Imágenes SEM para las muestras a,b) Li/Si = 4,1-HW y c,d) 1,91K-LiSi-W.

La Figura VI.3 presenta las imágenes SEM de las muestras dopadas mediante impregnación a humedad incipiente con distintos porcentajes de K (0,95, 1,91 y 3,82%). En todas las muestras se observa que la morfología de las partículas conserva la estructura poliédrica del material sin dopar, sin embargo, en las imágenes de mayor magnificación tampoco se aprecia la rugosidad que presentaba la superficie de este material. Por otro lado, en estos materiales se observa la formación de una capa porosa que cubre los poliedros y que se ubica preferencialmente en el espacio que se forma entre ellos, estas formaciones se hacen más evidentes a medida que aumenta el contenido de dopante en la muestra, lo que indicaría que podrían estar relacionadas con la presencia de la fase KLi_3SiO_4 que se forma al depositar el dopante sobre la superficie del material.

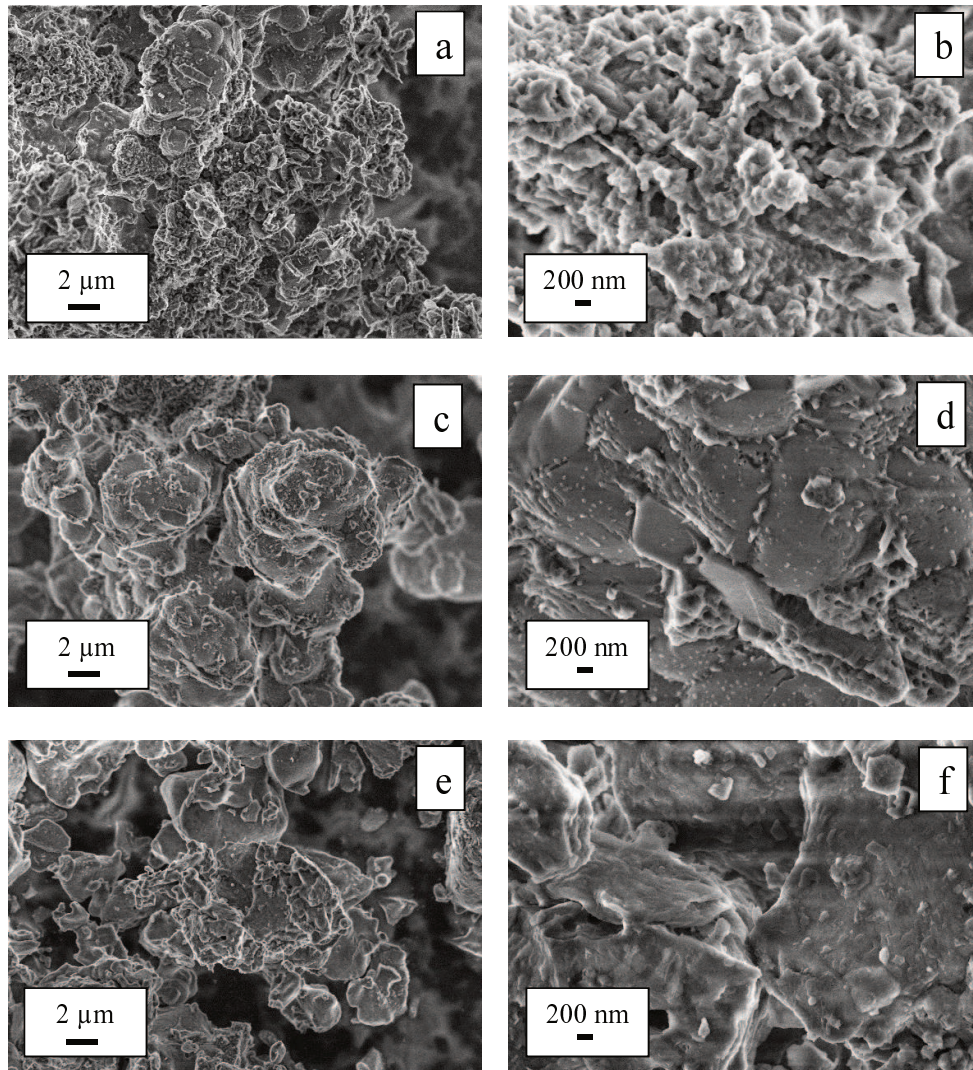


Figura VI.3. Imágenes SEM para las muestras a,b) 3,82K/LiSi-W, c,d) 1,91K/LiSi-W y e,f) 0,95K/LiSi-W.

La Figura VI.4 muestra las imágenes TEM obtenidas para los materiales $\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$ y $1,91\text{K/LiSi-W}$, en éstas se pueden apreciar cambios en las estructuras que componen cada material. El material $\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$ presenta partículas densas con estructuras poliédricas irregulares y formaciones tipo hojuela (tamaño $<20\text{ nm}$) sobre la superficie del material. En el material dopado, se observan partículas de menor tamaño conformadas a su vez por formaciones de estructuras tipo fibras que se ensamblan. Un resultado similar fue obtenido por Subha et al. cuando analizaron silicatos de litio

obtenidos por dos rutas de síntesis [13]. En dicha investigación se obtuvieron aglomerados densos mediante el método de reacción de estado sólido y partículas ensambladas en forma de bastón que conforman una estructura en forma de plaquetas, cuando utilizó el método sol-gel [13].

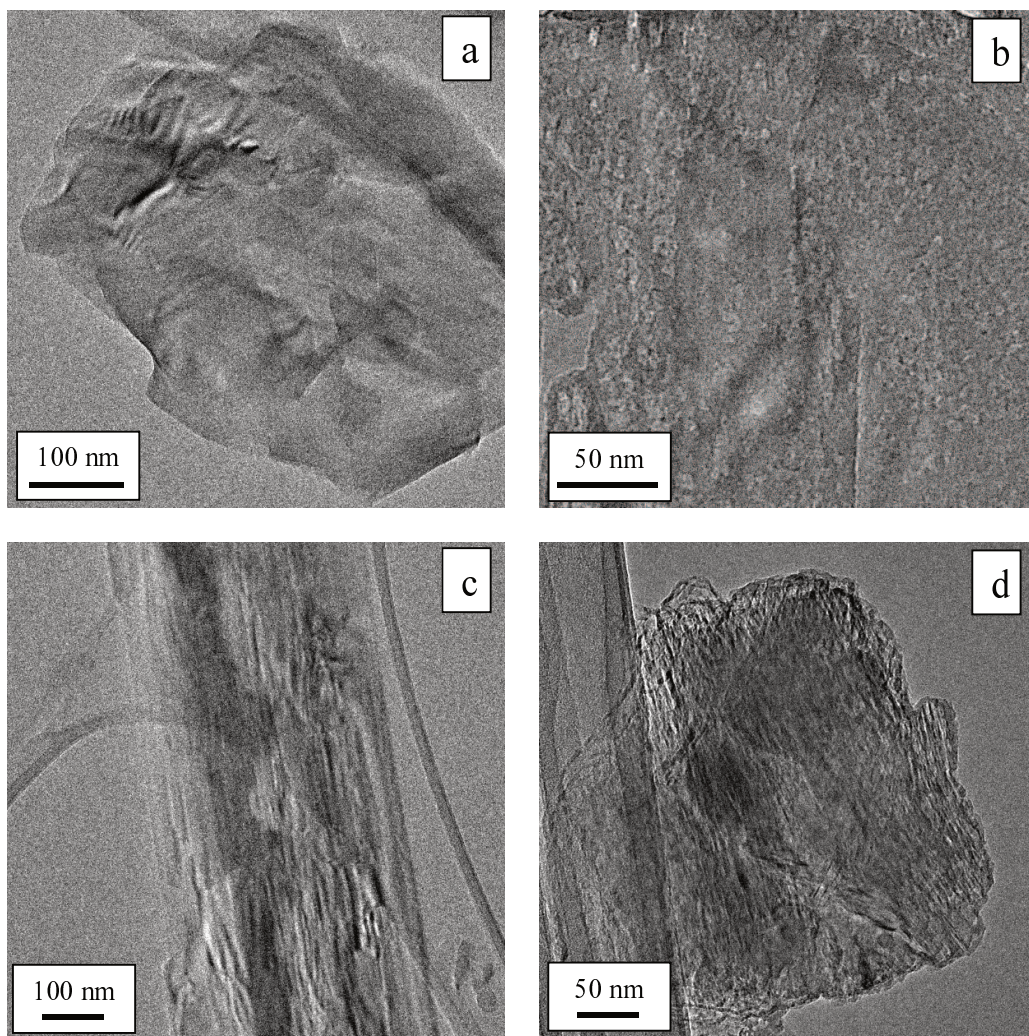


Figura VI.4. Imágenes TEM para las muestras a,b) Li/Si = 4,1-HW y c,d) 1,91K/LiSi-W.

VI.4. Evaluación de los materiales en la captura de CO₂

El desempeño de los materiales dopados como sorbentes de CO₂ fue evaluado empleando una etapa de captura a 500 °C por 1 h con una pCO₂ de 0,5 atm. La Figura VI.5 presenta los perfiles de CO₂-TPD de las muestras Li/Si = 4,1-HW, 1,91K/LiSi-W y

1,91K-LiSi-W, comparativamente se observa que la desorción de la muestra 1,91K/LiSi-W presenta dos contribuciones. Un pico de características similares al que presentan las otras dos muestras (Li/Si = 4,1-HW y 1,91K-LiSi-W), el cual comienza a 515 °C, tiene un máximo a 600 °C y finaliza a 650 °C. El otro pico se encuentra a mayor temperatura presentando un máximo a 715 °C y finalizando a 750 °C. Estas dos contribuciones estuvieron presentes en los perfiles de las 3 muestras dopadas por impregnación a humedad incipiente (no se muestran los perfiles de las muestras 0,95K/LiSi-W y 3,82K/LiSi-W) indicando que este pico puede estar relacionado con la fase KLi_3SiO_4 .

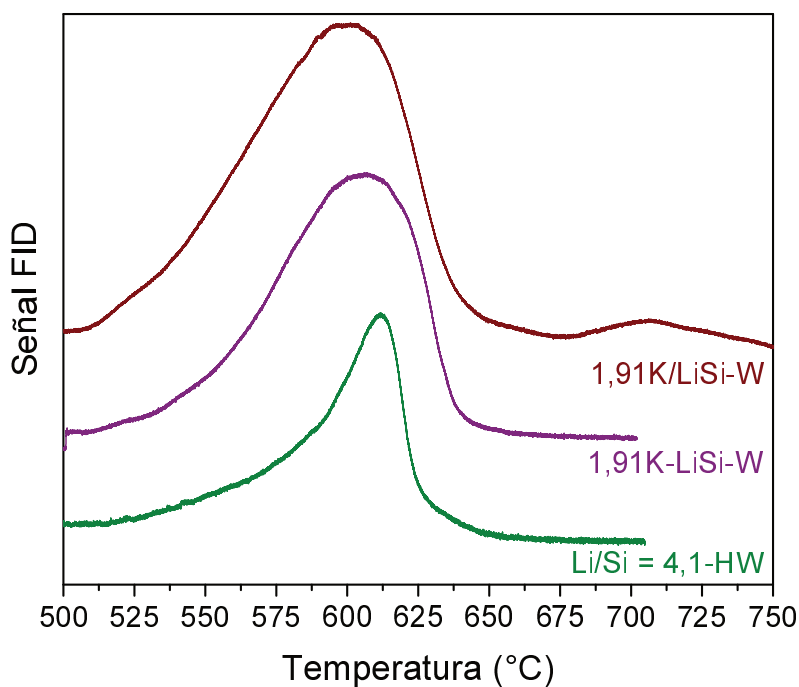


Figura VI.5. Perfiles de CO_2 -TPD obtenidos para las muestras Li/Si = 4,1-HW, 1,91K/LiSi-W y 1,91K-LiSi-W. MESH 40-70, T: 500 °C, t: 1 h, $p\text{CO}_2$: 0,5 atm

La Tabla VI.3 muestra los resultados de captura para todos los materiales, en ésta se observa que el dopaje con potasio mejoró el comportamiento de los materiales bajo estas condiciones de evaluación. Para un porcentaje de K igual a 0,95% la capacidad de captura obtenida es de 0,16 $\text{mgCO}_2/\text{mgMat}$, el doble que la obtenida para la muestra sin dopar;

cuando se incrementa el contenido de potasio a 1,91% la capacidad de captura aumenta nuevamente obteniendo un valor de 0,213 mgCO₂/mgMat. Sin embargo, cuando el porcentaje de potasio es de 3,82% no se observa un cambio marcado en la cantidad de CO₂ capturado. En el caso de la muestra preparada por co-impregnación (1,91K-LiSi-W), la capacidad de captura también es mejor que la de la muestra sin dopar, pero es inferior a la preparada con el mismo porcentaje de potasio por impregnación (1,91K/LiSi-W).

Tabla VI.3. Capacidad de captura de los materiales mediante CO₂-TPD.

Muestra	mgCO ₂ /mgMat ^a
Li/Si = 4,1-HW	0,084
0,95K/LiSi-W	0,160 ^b
1,91K/LiSi-W	0,213 ^b
3,82K/LiSi-W	0,236 ^b
1,91K-LiSi-W	0,183

^a Captura medida con material tamizado MESH 40-70, T: 500 °C, t: 1 h. pCO₂: 0,5 atm.

^b Desorción a 750 °C.

VI.4.1. Estudio de la transformación de la fase KLi₃SiO₄ mediante DRX in situ

La fase KLi₃SiO₄ fue detectada por DRX en las muestras dopadas con potasio mediante impregnación a humedad incipiente. Para estudiar el papel que tiene esta fase de silicato mixto en el material y las transformaciones que éste presenta, se realizaron medidas de DRX in situ para la muestra 1,91K/LiSi-W carbonatada (por exposición al ambiente) durante un tratamiento de regeneración. Este tratamiento se realizó con calentamiento en flujo nitrógeno desde 30 hasta 700 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. El mismo procedimiento fue aplicado a la muestra sin dopar para realizar un contraste entre lo observado en ambas muestras.

La Figura VI.6 muestra los difractogramas obtenidos para la muestra Li/Si = 4,1-HW carbonatada (por exposición al ambiente). El primero fue adquirido a 30 °C antes de comenzar el calentamiento, observando los picos de las fases metasilicato, ortosilicato y carbonato de litio. Cuando se aumenta la temperatura hasta 250 °C no se ven cambios significativos en las intensidades de los picos de las fases con respecto a las obtenidas a 30 °C. Sin embargo, en los difractogramas adquiridos a mayor temperatura, se observa el decrecimiento de los picos de carbonato hasta que desaparecen completamente a una temperatura de 650 °C, de manera análoga los picos de la fase metasilicato disminuyen su intensidad a medida que los de la fase ortosilicato aumentan.

Las transformaciones observadas de las fases indican que el proceso de desorción del material comienza por encima de los 500 °C mediante la reacción $Li_2SiO_3 + Li_2CO_3 \leftrightarrow Li_4SiO_4 + CO_2$ y se completa a 650 °C.

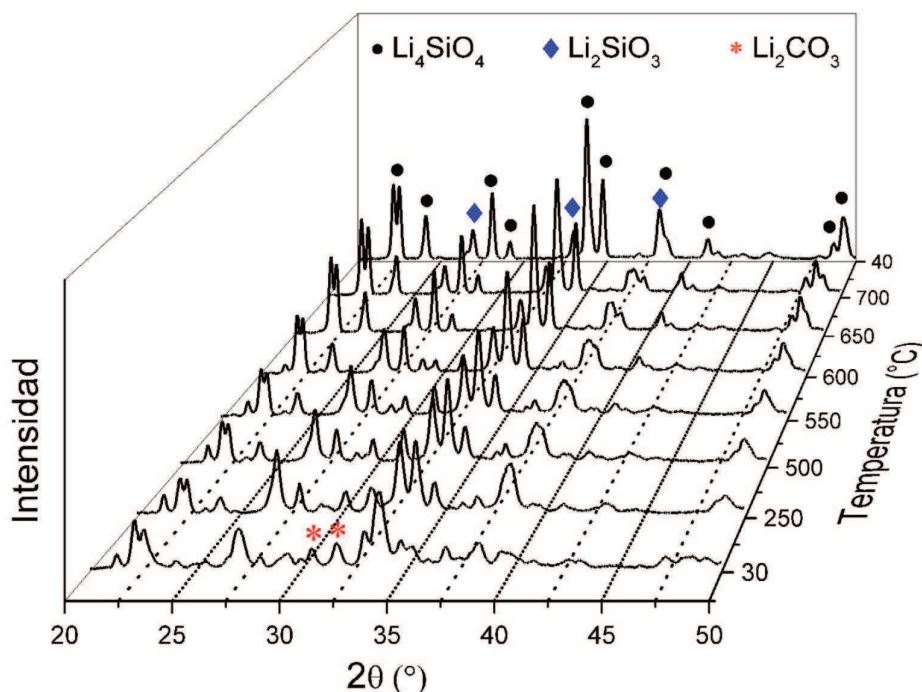


Figura VI.6. XRD in situ para la muestra Li/Si = 4,1-HW durante una etapa de regeneración con calentamiento desde 30 a 700 °C en flujo nitrógeno.

La Figura VI.7 muestra los difractogramas para la muestra 1,91K/LiSi-W, en este caso las transformaciones que se observan son similares a los obtenidos para la muestra sin dopar. En el difractograma inicial de la muestra carbonatada medido a temperatura ambiente, no se detectaron los picos de la fase KLi_3SiO_4 . Sin embargo, esta fase fue detectada en el difractograma medido en la muestra recién calcinada (Figura VI.1) sugiriendo que la fase de Li y K no fue estable durante la exposición al ambiente, llevando a la formación de especies de carbonato.

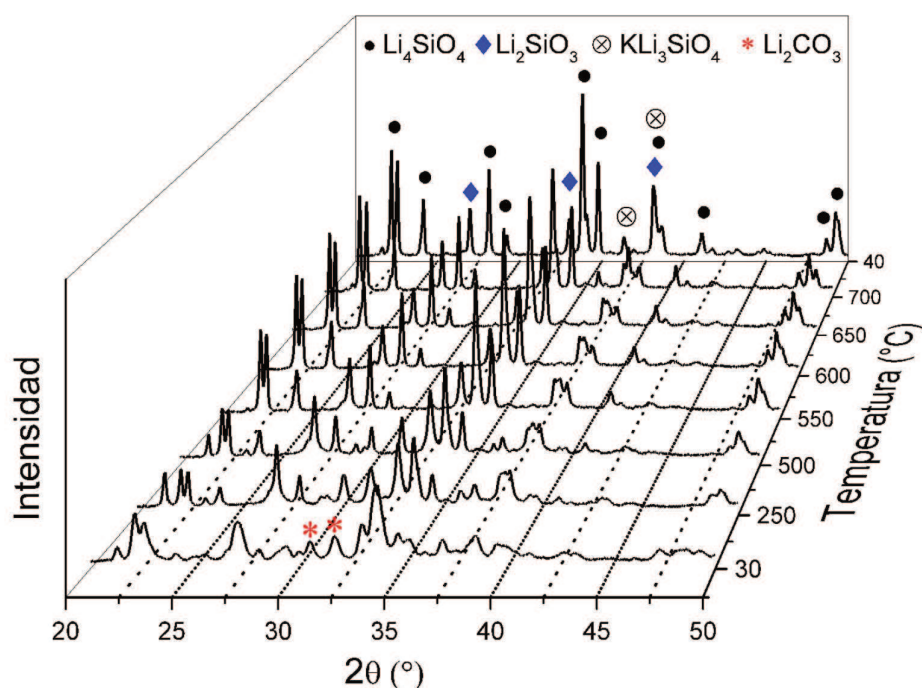


Figura VI.7. XRD in situ para la muestra 1,91K/LiSi-W durante una etapa de regeneración con calentamiento desde 30 a 700 °C en flujo de nitrógeno.

Una diferencia notable con el material Li/Si = 4,1-HW es que la señal de carbonato desaparece completamente en el difractograma adquirido a 550 °C, temperatura que es 100 °C más baja que la obtenida para la muestra sin dopar. Este resultado muestra que el dopaje con potasio también influyó favorablemente en el proceso de desorción, disminuyendo la temperatura de regeneración del mismo. En los difractogramas

obtenidos entre 550 y 650 °C sólo se observan los picos correspondientes a las fases metasilicato y ortosilicato, y cuando la temperatura alcanza los 700 °C, se observa la formación de la fase de silicato mixto de litio y potasio (KLi_3SiO_4).

Con fin de analizar en detalle y comparar las transformaciones que sufren las fases en ambas muestras durante la etapa de regeneración, se realizó la estimación de la proporción de cada una de las fases de silicato en todos los difractogramas mediante la Ecuación VI.1. La evolución de estas fases se esquematiza en la Figura VI.8, donde se observa que el proceso de desorción de CO_2 en ambos materiales se da por la transformación de las fases metasilicato y carbonato de litio a la fase ortosilicato de litio. Además, se obtuvo que el proceso de regeneración completa del material 1,91K/LiSi-W se da a temperaturas más bajas que en la muestra sin dopar ($\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$).

En la muestra 1,91K/LiSi-W cuando la temperatura alcanza los 700 °C se observa que la fase mixta KLi_3SiO_4 se forma a expensas de una disminución de la proporción de la fase ortosilicato. Esta fase mixta permanece estable en el material incluso después de ser enfriado hasta temperatura ambiente, sugiriendo que la formación de esta fase se da por una sustitución parcial del Li por K en la fase Li_4SiO_4 . Notar que cuando se llevó a cabo la calcinación en flujo de aire durante 6 horas a una temperatura de 650 °C (Figura VI.1), también se observó la formación de la fase mixta KLi_3SiO_4 .

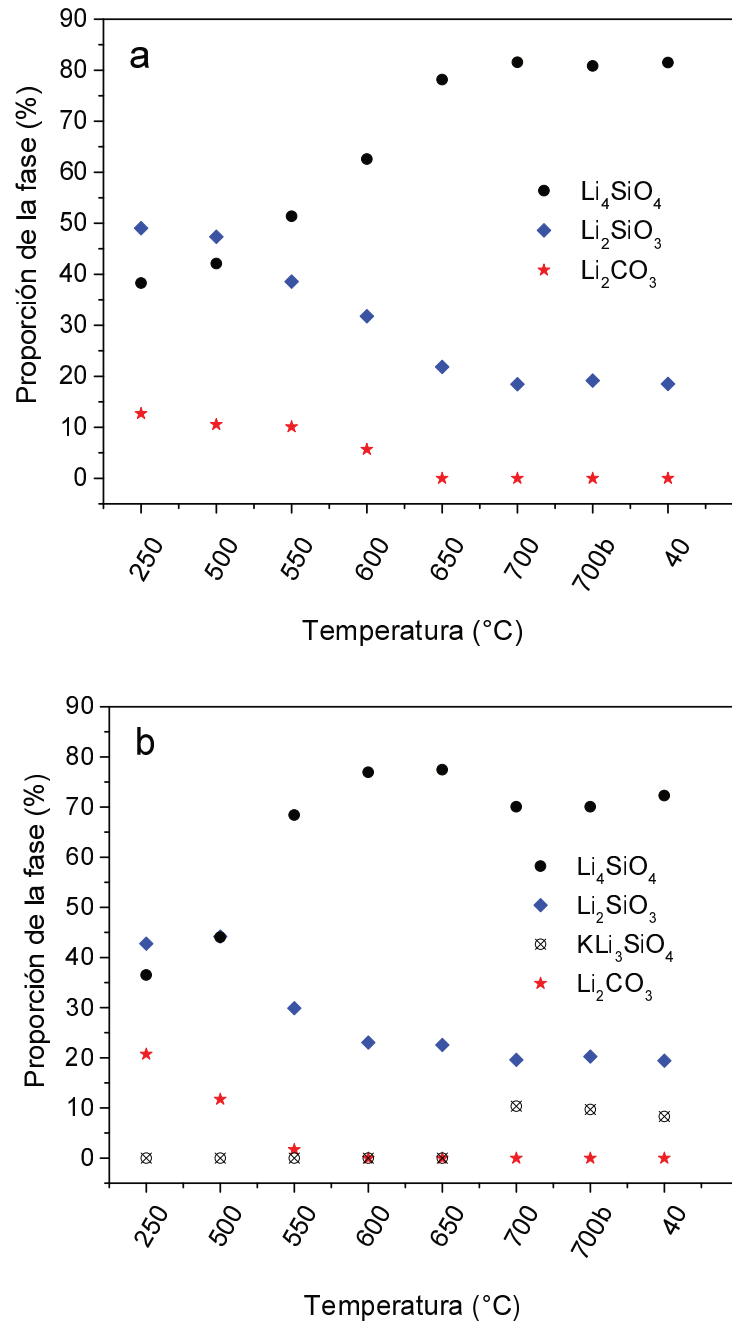


Figura VI.8. Evolución de las fases de silicato durante la etapa de regeneración, seguida mediante DRX in situ para las muestras a) Li/Si = 4,1-HW b) 1,91K/LiSi-W.

Estos resultados son acordes a la investigación realizada por Zhang et al., quienes determinaron que la fase de silicato mixto se formó por encima de los 500 °C [12]. Sin embargo, ellos plantearon que la formación de la fase KLi_3SiO_4 en el material se da

mediante la ecuación: $K_2CO_3 + Li_2CO_3 + 2Li_2SiO_3 \leftrightarrow 2KLi_3SiO_4 + 2CO_2$ [12]. Cabe destacar que las diferencias en la ruta de formación de esta fase mixta posiblemente se deba a diferencias en la estructura cristalina obtenida, ya que la reportada por Zhang et al. posee un patrón de difracción diferente, tal como se expuso anteriormente.

VI.4.2. Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura fue evaluado mediante análisis termogravimétrico empleando etapas de captura isotérmica durante 2 horas, la pCO_2 empleada fue de 0,5 atm y las temperaturas evaluadas fueron 500, 550 y 590 °C. Las Figuras VI.9 y VI.10 presentan las curvas de ganancia de masa a las diferentes temperaturas para las muestras Li/Si = 4,1-HW, 1,91K/LiSi-W y 1,91K-LiSi-W. De manera general, se observa que las muestras dopadas con potasio tienen una menor dependencia de la temperatura comparadas con la muestra sin dopar. La muestra Li/Si = 4,1-HW tiene una capacidad de captura de 0,17 mgCO₂/mgMat a 500 °C mientras que a 590 °C alcanza 0,29 mgCO₂/mgMat, este cambio corresponde a 0,12 mgCO₂/mgMat. Por otra parte, las muestras dopadas sólo tienen un cambio en la capacidad final de captura de 0,04 mgCO₂/mgMat para el rango de temperatura evaluado.

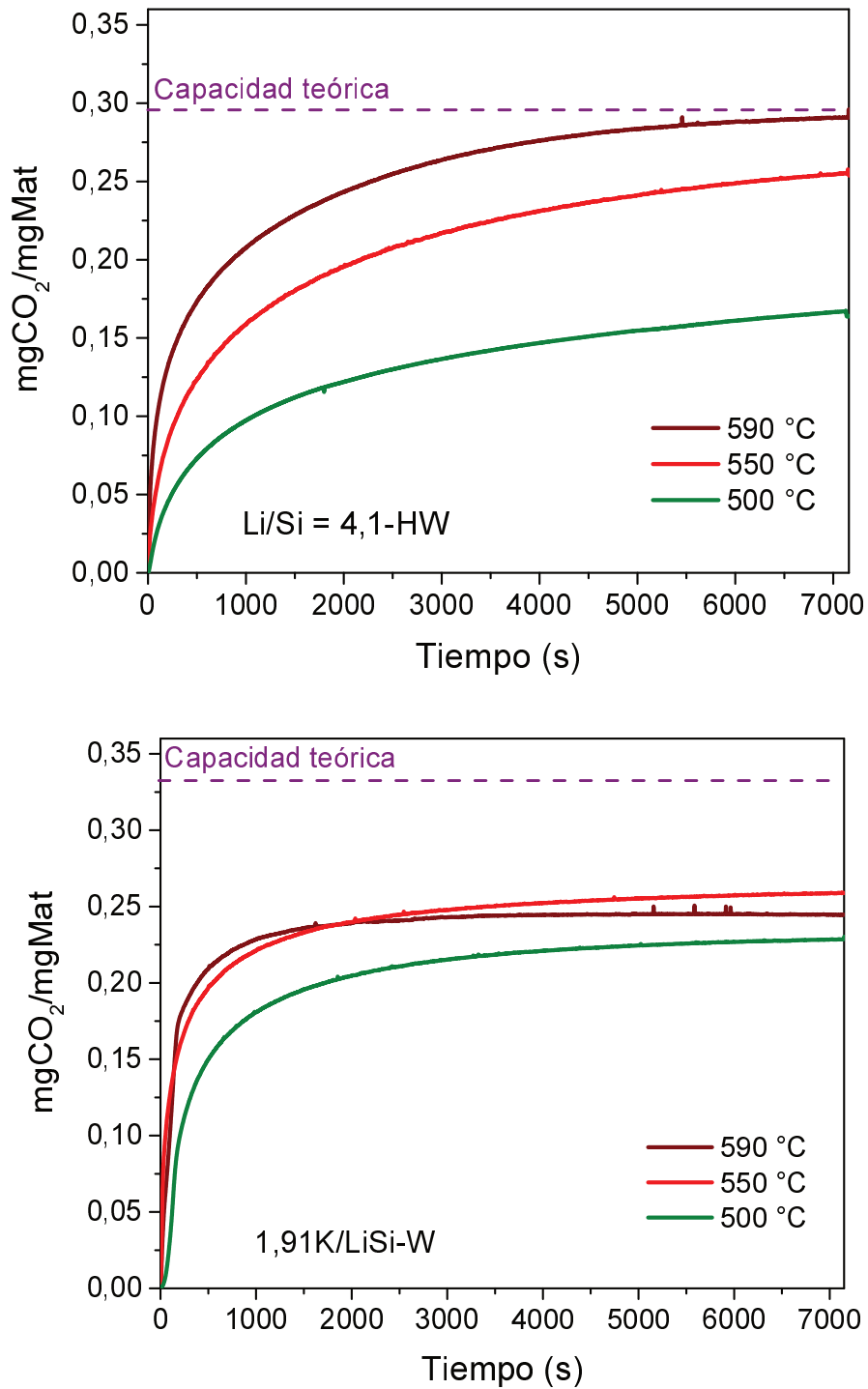


Figura VI.9. Isothermas de captura para los materiales Li/Si =4,1-HW y 1,91K/LiSi-W obtenidas en un rango de temperatura entre 500 y 590 °C, empleando una pCO₂ de 0,5 atm.

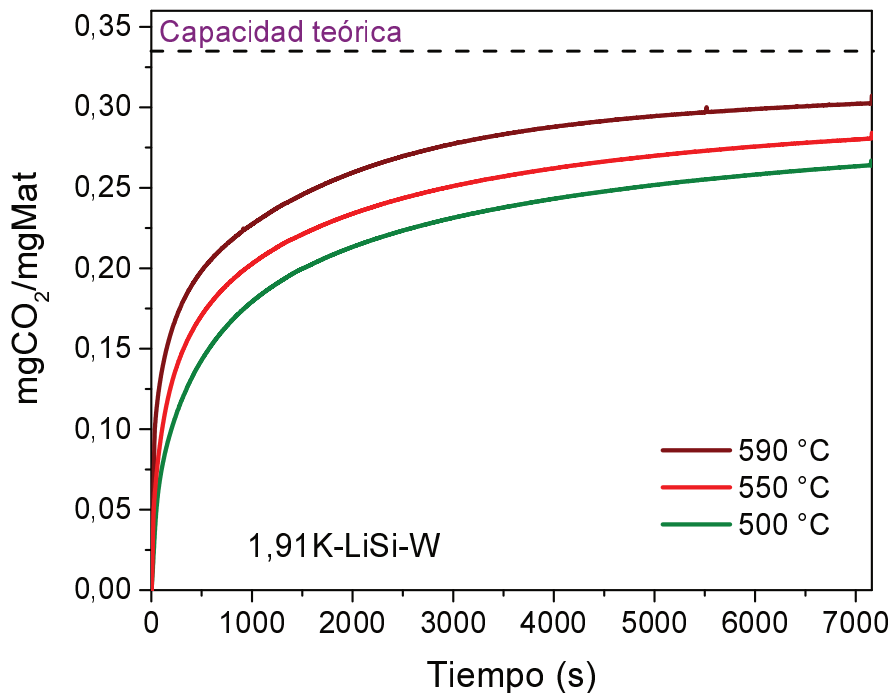


Figura VI.10. Isotermas de captura para el material 1,91K-LiSi-W obtenidas en un rango de temperatura entre 500 y 590 °C, empleando una $p\text{CO}_2$ de 0,5 atm.

En las Figuras VI.9 y 10 se observan cambios en la velocidad de captura, el material 1,91K/LiSi-W alcanza el valor de saturación a menor tiempo (≈ 1500 s) que las otras dos muestras, en el rango de temperatura evaluado. Por otro lado, las muestras 1,91K-LiSi-W y Li/Si = 4,1-HW presentan curvas con cambios más suaves, alcanzando la saturación en un tiempo cercano a los 7000 s. Este resultado estaría indicando que la presencia del silicato mixto también podría estar asociado a una rápida cinética de captura de CO₂. Sin embargo, aunque este material presenta mayor velocidad, la capacidad final de captura está más alejada de su capacidad teórica en comparación con las muestras 1,91K-LiSi-W y Li/Si = 4,1-HW.

VI.4.3. Análisis cinético

El análisis cinético de las curvas obtenidas a diferentes temperaturas se realizó siguiendo la metodología descrita en el capítulo V. Se analizó la parte inicial de las curvas para estimar una velocidad inicial de reacción que posteriormente puede ser relacionada con la energía de activación aparente de la reacción. Además, las curvas se ajustaron al modelo doble exponencial para analizar y comparar los procesos que ocurren en los materiales.

La Figura VI.11 muestra los ajustes para obtener la energía aparente de activación. En el caso del material 1,91K/LiSi-W los valores de velocidad de reacción obtenidos no ajustaron linealmente cuando se graficó el $\ln(r_A)$ vs. $1/T$, por ello no se estimó la energía aparente. Teniendo en cuenta lo inferido mediante el DRX in situ para esta muestra (Figura VI.7), este resultado podría estar relacionado a la presencia de la fase KLi_3SiO_4 que compite con la fase Li_4SiO_4 durante la etapa inicial de captura.

El material 1,91K-LiSi-W presentó una energía de activación aparente de 14 kcal/mol, este valor es la mitad del obtenido para el material sin dopar 29 kcal/mol, indicando una mejoría en el desempeño del material. El valor de energía aparente obtenido es menor a todos los estimados en el Capítulo V para los materiales sin dopar y menor al reportado por López-Ortiz et al, quienes utilizaron esta misma metodología para calcular la energía de activación aparente de un sorbente basado en Li_4SiO_4 sintetizado por el método de impregnación húmeda [14].

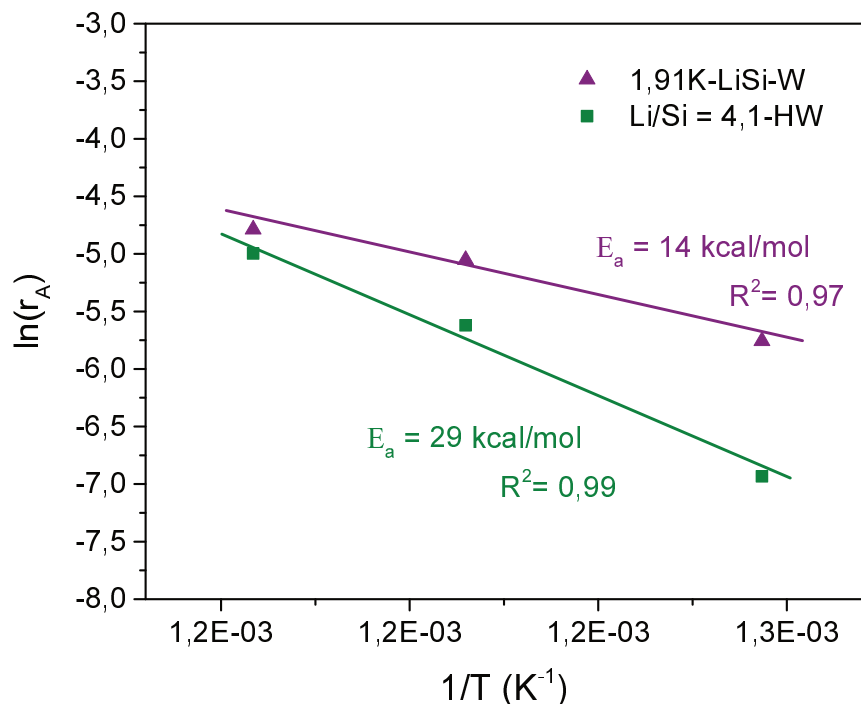


Figura VI.11. Estimación de la energía aparente de activación para las muestras Li/Si = 4,1-HW y 1,91K-LiSi-W. $p\text{CO}_2$ de 0,5 atm. r_A (s^{-1}).

La Tabla VI.4 muestra los parámetros del modelo doble exponencial obtenidos mediante el ajuste de las curvas a diferentes temperaturas (Figura VI.8). De manera general, se observa que los valores de k_1 obtenidos para los materiales dopados son un orden de magnitud mayor que los de k_2 , indicando que el dopaje de los materiales no cambia la etapa controlante del proceso, la cual sigue siendo la quimisorción controlada por los procesos de difusión dentro del sólido.

Wang et al. prepararon silicatos de litio dopados con K, Mg, Cr y Ce mediante el método sol-gel [8]. Al analizar las curvas de captura entre 600 y 690 °C, obtuvieron que los procesos de difusión y reacción superficial fueron mejorados con la adición de los dopantes, sin embargo, la etapa limitante para la reacción siguió siendo la difusión de las especies una vez que se formó la capa de carbonato [8]. Otros trabajos reportados obtuvieron el mismo comportamiento realizando modificaciones en las propiedades

texturales de materiales basados en Li_4SiO_4 y dopando lo sorbentes con metales como Na y K [5, 15].

Tabla VI.4. Constantes exponenciales estimadas para el modelo de doble exponencial.

Muestra	T (°C)	k_1	k_2
1,91K/LiSi-W	500	5,05E-03	6,36E-04
	550	9,60E-03	8,28E-04
	590	8,90E-03	1,20E-03
1,91K-LiSi-W	500	4,15E-03	4,34E-04
	550	5,97E-03	4,76E-04
	590	1,35E-02	5,89E-04
Li/Si = 4,1-HW	500	2,98E-03	3,02E-04
	550	3,88E-03	3,98E-04
	590	7,81E-03	5,62E-04
	610	2,63E-02	1,06E-03

La Figura VI.12 muestra las entalpías de activación para los dos procesos descritos por el modelo doble exponencial, éstas fueron estimadas empleando el modelo de Eyring. Los valores de ΔH^{++} obtenidos son del orden de los encontrados en la literatura para silicatos de litio dopados [5, 8, 15]. El material 1,91K/LiSi-W presentó valores de ΔH^{++} de 7 y 8 kcal/mol para los procesos asociados a k_1 y k_2 , respectivamente. De igual manera, las entalpías estimadas para la muestra 1,91K-LiSi-W fueron de 17 y 4 kcal/mol para los procesos de reacción superficial y difusión, respectivamente.

Estos resultados indican que en el material 1,91K/LiSi-W, los procesos de reacción superficial k_1 y los procesos de difusión k_2 tienen una dependencia baja y similar con la temperatura. Para el caso del material 1,91K-LiSi-W, la dependencia con la temperatura

es mayor para la etapa de reacción superficial que la obtenida para los procesos de difusión.

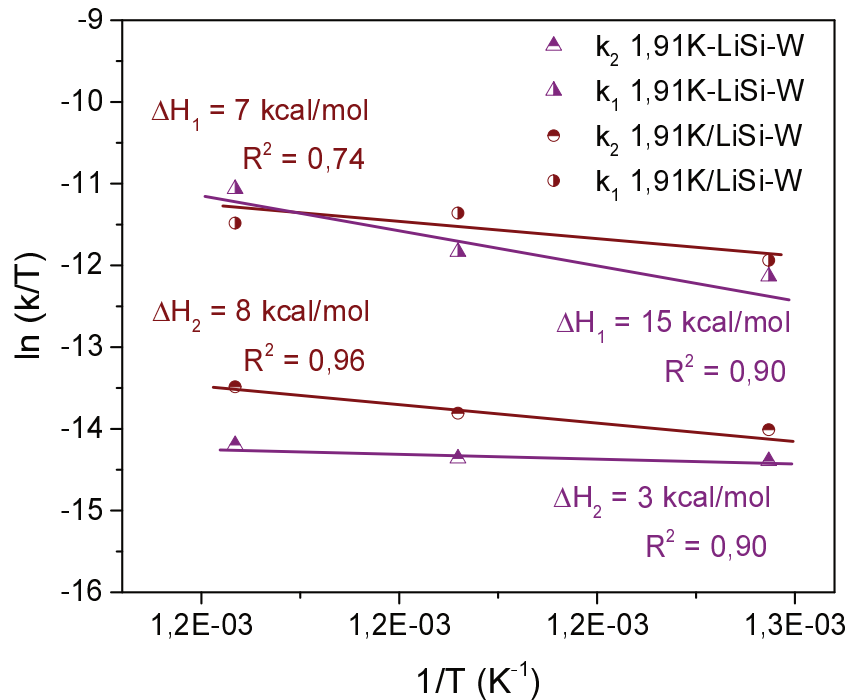


Figura VI.12. Ajuste del modelo de Eyring a las constantes del modelo doble exponencial para las muestras 1,91K/LiSi-W y 1,91K-LiSi-W.

Analizando las Figuras VI.9 y 10, donde se encuentran las curvas de ganancia de masa para los materiales a las diferentes temperaturas, se observa que en el material 1,91K/LiSi-W no hay un cambio notorio en la pendiente de los datos iniciales de la curva (capacidad de captura $<0,10$ $mgCO_2/mgMat$) cuando se aumenta la temperatura. Comportamiento que explica por qué el proceso asociado a la reacción superficial (k_1) presenta baja dependencia con la temperatura, ya que el mecanismo descrito por el modelo doble exponencial plantea que este proceso ocurre en la etapa inicial del proceso de captura de CO_2 . Por otro lado, se observa que para la muestra 1,91K-LiSi-W el ΔH_1 es similar a la energía de activación calculada con los datos de velocidad de reacción aparente (Figura VI.11), indicando una buena consistencia del modelo.

VI.4.4. Efecto de la presión parcial de CO₂

La presión parcial de CO₂ es un factor que afecta fuertemente el desempeño como sorbente de los materiales cerámicos y limita la aplicación de los mismos en procesos industriales. Con el fin de evaluar el comportamiento de estos materiales ante diferentes presiones parciales de CO₂, se realizaron isotermas de captura a 550 °C durante 2 h, utilizando presiones parciales de CO₂ de 0,1, 0,3 y 0,5 atm. Las Figuras VI.13 y 14 muestran las isotermas de captura para todos los sólidos, en éstas se observa que los materiales dopados con potasio tienen un mejor desempeño en el rango de pCO₂ evaluado que el material sin dopar, especialmente la muestra 1,91K-LiSi-W que prácticamente no presenta cambios en la capacidad final de captura.

Para los materiales 1,91K/LiSi-W y Li/Si = 4,1-HW, la etapa de reacción superficial (parte inicial de la curva) es coincidente a presiones de 0,3 y 0,5 atm, sin embargo, se observan diferencias en la segunda etapa cuando la quimisorción se encuentra controlada por los procesos de difusión. El desempeño en la captura de CO₂ para ambos sólidos es menor cuando se evalúan a pCO₂ = 0,1 atm, viéndose afectadas tanto las etapas de reacción superficial como de difusión dentro del sólido.

En el material 1,91K-LiSi-W, el desempeño como sorbente a presiones entre 0,1 y 0,5 atm es muy similar, presentando ligeras variaciones en las curvas obtenidas. Sin embargo, cuando se evaluó a 0,05 atm se observa una disminución en la cinética de captura, presentando una transición más lenta entre la etapa de reacción superficial y la de control difusivo.

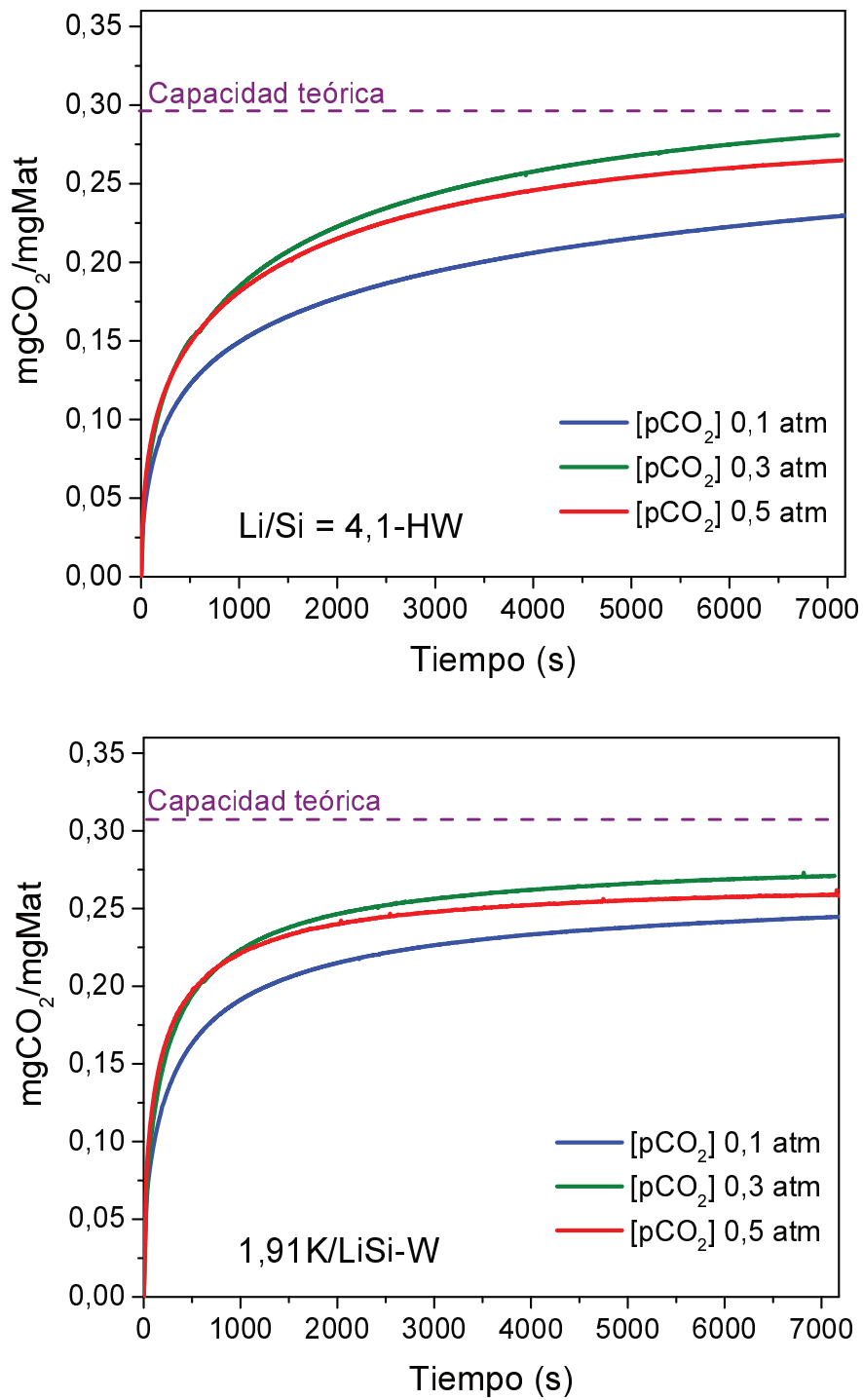


Figura VI.13. Efecto de la presión parcial de CO₂ para los materiales Li/Si = 4,1-HW, 1,91K/LiSi-W. Etapa de captura a 550 °C por 2 h y con pCO₂ de 0,1, 0,3 y 0,5 atm.

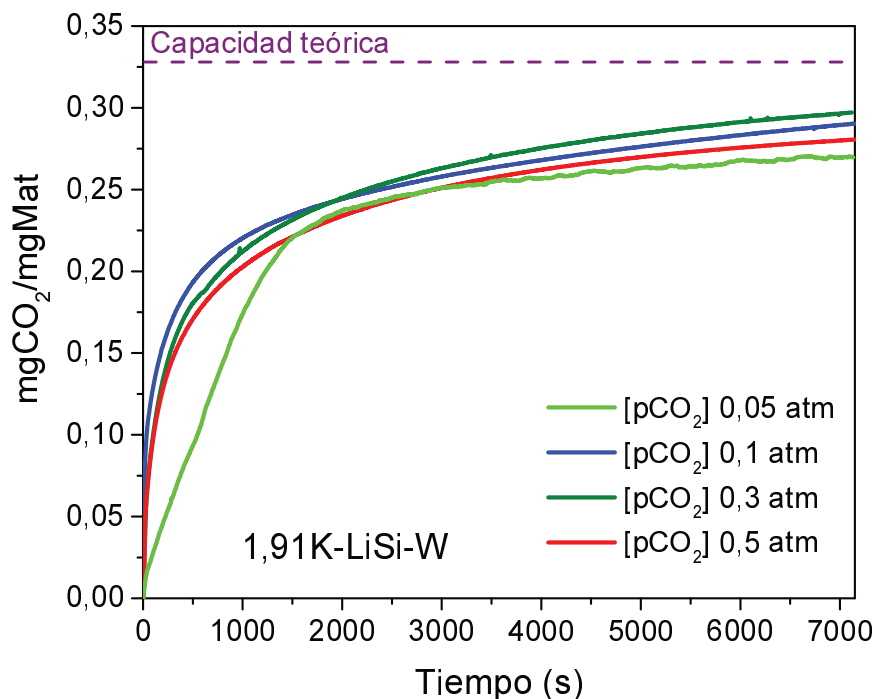


Figura VI.14. Efecto de la presión parcial de CO₂ para el material 1,91K-LiSi-W. Etapa de captura a 550 °C por 2 h y con pCO₂ de 0,05, 0,1, 0,3 y 0,5 atm.

Stefanelli et al. sintetizaron silicatos de litio por reacción de estado sólido que mostraron un buen comportamiento a bajas pCO₂, obtuvieron un 80% de conversión (0,21 mgCO₂/mgMat) a 0,04 atm de pCO₂ y una temperatura de 540 °C [16]. Si bien, la cantidad de potasio adicionado fue 4 veces mayor (8,5%) que la utilizada en los materiales desarrollados en esta Tesis, los sorbentes también mostraron una transición lenta de la etapa de reacción superficial a la difusión dentro del sólido, cuando se evaluaron a 0,04 atm [16]. Zhang et al. prepararon sorbentes basados en Li₄SiO₄ a partir de sepiolita y estudiaron el efecto del dopaje con K₂CO₃ variando el porcentaje entre 0 y 20%, la evaluación de los materiales se realizó a diferentes temperaturas y presiones parciales de CO₂. La pCO₂ más baja que evaluaron fue de 0,2 atm y los mejores resultados de captura bajo estas condiciones fueron entre 0,10 y 0,15 mgCO₂/mgMat, los cuales fueron obtenidos a una temperatura de captura de 600 °C [17].

VI.4.5. Estabilidad de los materiales

La Figura VI.15 muestra los resultados del test de estabilidad evaluado durante 9 ciclos de captura/desorción. Las etapas de captura se realizaron a 500 °C por 1 h con una $p\text{CO}_2$ de 0,5 atm, y las desorciones en flujo de N_2 a 700 °C por 15 minutos. Los valores de desorción obtenidos para todas las muestras presentaron pequeñas variaciones durante los 3 primeros ciclos de captura/desorción, y luego del tercer ciclo permanecieron estables.

Para la muestra 1,91K/LiSi-W se realizó la evaluación de la estabilidad modificando la temperatura de la etapa de desorción en flujo de N_2 a 750 °C por 15 minutos, esta evaluación se realizó debido a que en el perfil de CO_2 -TPD realizado (Figura VI.5) la muestra presentó un pico de desorción con un máximo a una temperatura mayor de 700 °C. Los resultados de esta última evaluación muestran que la cantidad de CO_2 desorbido en los ciclos iniciales de captura es mayor que cuando la regeneración se realiza a 700 °C. Sin embargo, la muestra presenta desactivación durante los tres primeros ciclos, permaneciendo en un valor de captura levemente inferior el obtenido cuando la desorción se realizó a 700 °C. Este resultado indica que el material presenta cambios notorios en los ciclos iniciales de captura cuando éste es tratado a temperaturas superiores a los 700 °C.

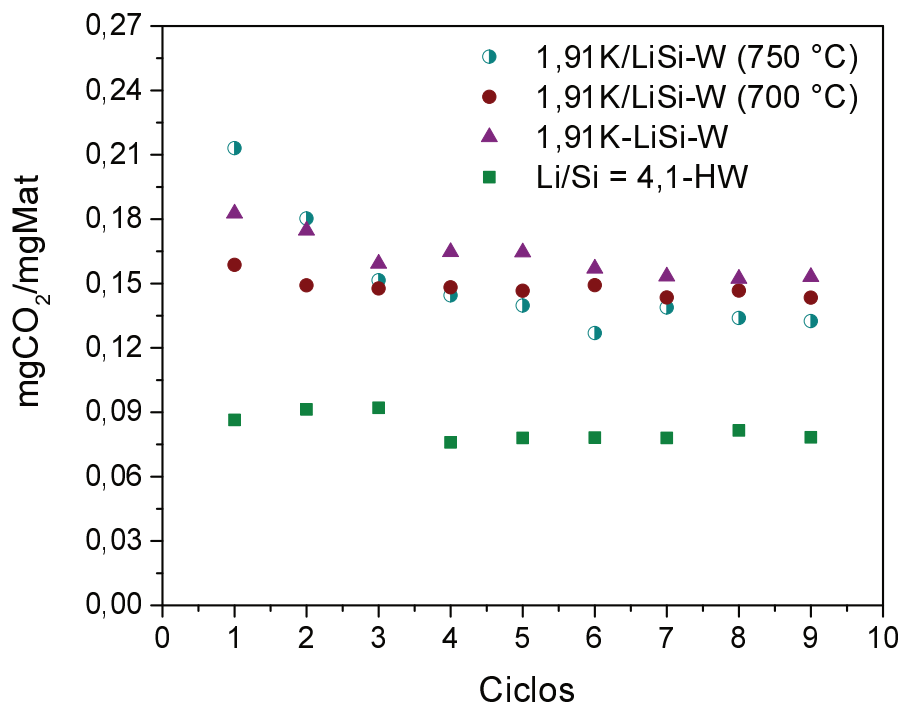


Figura V.15. Test de estabilidad realizado para los materiales mediante CO₂-TPD durante 9 ciclos de captura/desorción.

La Figura VI.16 muestra los difractogramas de los sólidos obtenidos después de realizar los 9 ciclos de estabilidad para la muestra 1,91K/LiSi-W, con etapas de regeneración a 700 °C y 750 °C. Los resultados soportan la hipótesis realizada, ya que los picos correspondientes a la fase KLi₃SiO₄ no se observan en el sólido que fue regenerado a más alta temperatura. Por lo tanto la desactivación de la muestra durante el test de estabilidad puede estar relacionada a la desaparición de esta fase cristalina, cuando se expone a temperaturas superiores a los 700 °C.

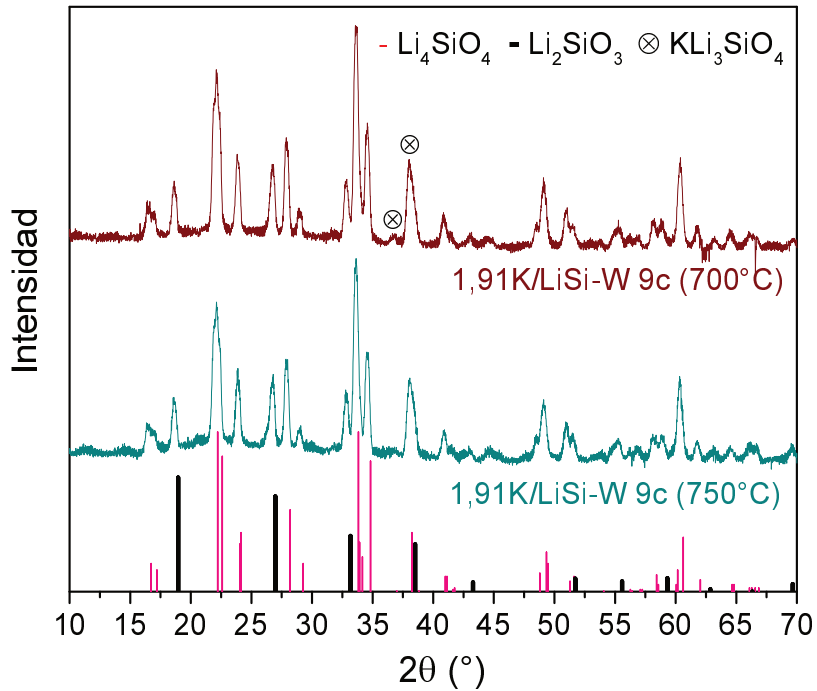


Figura VI.16. Difracción de Rayos X para la muestra 1,91K/LiSi-W usada en estabilidad, con etapas de regeneración a 700 y 750 °C.

La Figura VI.17 muestra las imágenes SEM de las muestras 1,91K-LiSi-W y 1,91K/LiSi-W después de ser usadas en el test de estabilidad con etapas de regeneración a 700 °C. Mediante esta técnica se pudo determinar que las partículas que conforman los materiales no presentan cambios en la morfología después de ser sometidas a 9 ciclos de captura/desorción, puesto que al comparar estas imágenes con las obtenidas para los materiales calcinados a 650 °C no se observan diferencias significativas.

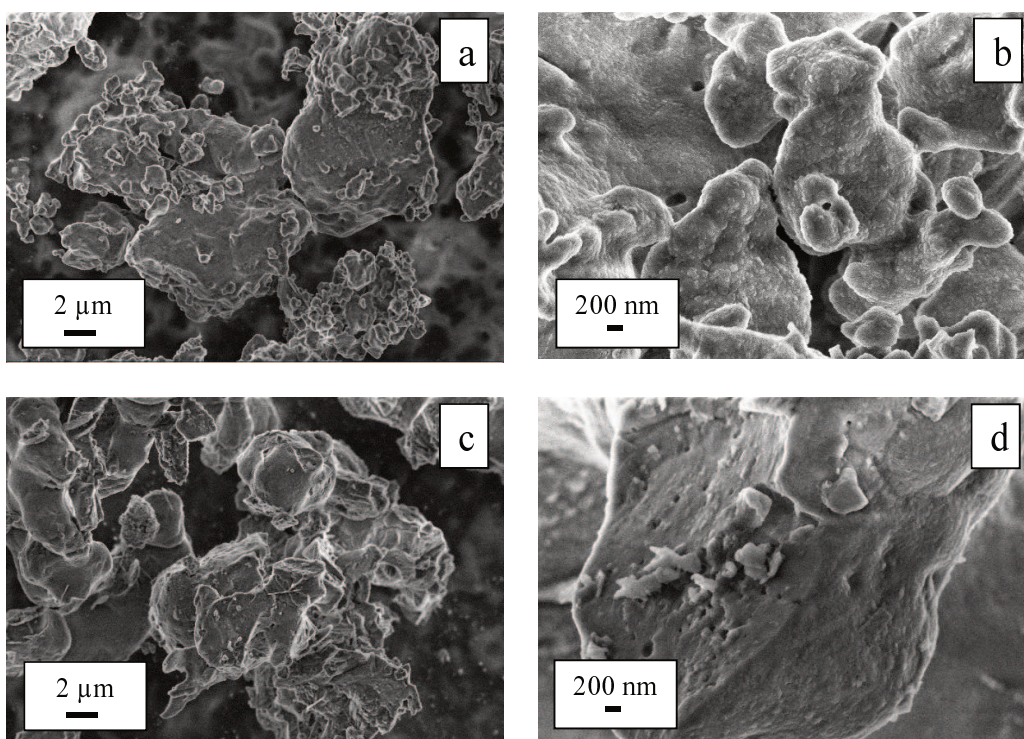


Figura VI.17. Imágenes SEM para las muestras a,b) 1,91K-LiSi-W y c,d) 1,91K/LiSi-W después de ser usadas en 9 ciclos de captura/desorción, con etapas de desorción a 700 °C.

VI.5. Medidas de espectroscopía Raman y DRIFT operando

Las técnicas de caracterización in situ y operando son herramientas que permiten obtener información de las diferentes estructuras que conforman un material y de las transformaciones que éste sufre bajo diferentes condiciones de operación. En este caso, la espectroscopía Raman operando permitió seguir la transformación de las fases presentes en los sólidos $\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$, 1,91K/LiSi-W y 1,91K-LiSi-W durante dos ciclos de captura/desorción, con etapas de captura a 500 y 590 °C. Para la muestra $\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$, la espectroscopía DRIFT fue utilizada como técnica complementaria de la espectroscopía Raman. Las bandas Raman que se siguieron durante la experiencia fueron: 500, 620 y 970 cm^{-1} para la fase Li_2SiO_3 , la banda ancha entre 790-850 cm^{-1} para la fase Li_4SiO_4 y la banda en 1080 cm^{-1} asignada a la presencia de carbonato. Estas señales fueron discutidas y asignadas en el capítulo IV.

La Figura VI.18 muestra los espectros Raman y DRIFT para la muestra Li/Si=4,1-HW, tomados en las mismas condiciones y tiempos de tratamiento. Analizando los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman se observa que para el espectro adquirido a 700 °C, después de la etapa previa de regeneración del material, se observan las bandas alrededor de 800 cm^{-1} de la fase ortosilicato y la banda a 620 cm^{-1} de la fase metasilicato. En este espectro no se observan señales de especies carbonato, indicando que el material está completamente regenerado a esta temperatura. Cuando se alimenta CO_2 a 500 °C las bandas correspondientes a las fases carbonato (1080 cm^{-1}) y metasilicato (970 cm^{-1}) de litio, aparecen y aumentan su intensidad a medida que la de la fase ortosilicato disminuye. En la etapa de desorción, el proceso de descarbonatación ocurre para dar lugar nuevamente a las fases metasilicato y ortosilicato que conforman el material. Durante la etapa de captura realizada a 590 °C, el comportamiento obtenido para esta muestra fue muy similar, sin embargo, se observa una mayor disminución de la señal de ortosilicato indicando una conversión mayor de la fase ortosilicato de litio a esta temperatura.

Mediante espectroscopía DRIFT operando se siguieron principalmente las señales de Li_2CO_3 (1540 cm^{-1}) y Li_2SiO_3 (990 cm^{-1}). La señal de Li_4SiO_4 (827 cm^{-1}) es posible observarse en algunos de los espectros pero no se resolvió con claridad durante el experimento. Durante los espectros adquiridos se observa que la señal de carbonato aparece durante las dos etapas de captura y disminuye durante el tratamiento de regeneración. De igual manera, la señal de metasilicato de litio se intensifica durante las etapas de captura y disminuye durante la etapa de regeneración. Estos comportamientos indican, al igual que lo observado en los espectros Raman, que ocurren los procesos de captura y desorción en el material.

Al observar el comportamiento de la señal de metasilicato en la muestra (990 cm^{-1}), se evidencia que esta señal aumenta su intensidad en mayor proporción durante la etapa de

sorción a 590 °C. Este resultado soporta lo observado mediante espectroscopía Raman, siendo la velocidad de carbonatación más rápida a 590 °C en comparación con la obtenida a 500 °C.

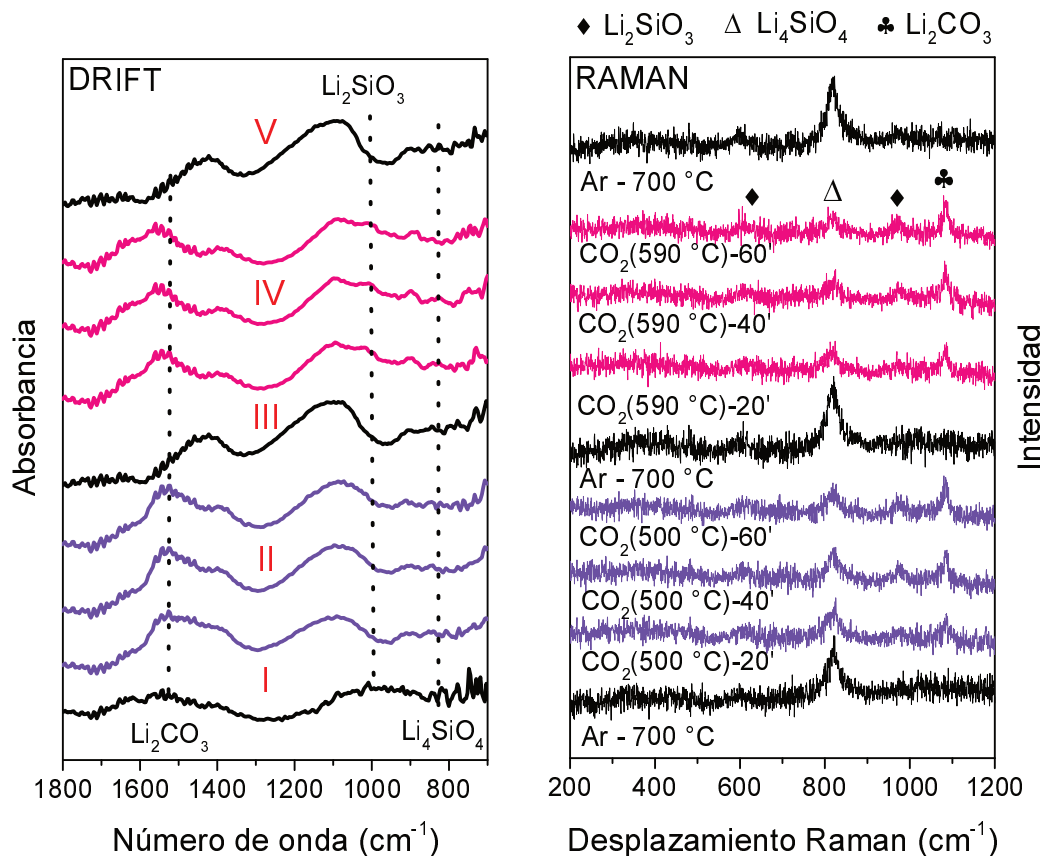


Figura VI.18. Espectroscopias DRIFT y Raman in situ para la muestra Li/Si =4,1-HW en captura a 500 °C y 590 °C. Con pCO₂ de 0,5 atm. I) pretratamiento, II) captura a 500°C, III) primera regeneración, IV) captura a 590 °C, V) segunda regeneración.

La Figura VI.19 muestra los espectros Raman adquiridos durante los dos ciclos de captura/desorción realizados para la muestra 1,91K/LiSi-W, donde se observa que la transformación de las fases es similar a la obtenida para la muestra Li/Si =4,1-HW. En el espectro adquirido a temperatura ambiente se observa sólo una banda a 1080 cm⁻¹, indicando que la muestra se encuentra carbonatada por la exposición prolongada al

ambiente. Una vez la muestra es pre-tratada a 700 °C se observa una banda ancha a 820 cm^{-1} de la fase ortosilicato indicando la regeneración del material.

Durante la etapa de captura a 500 °C la banda de carbonato (1080 cm^{-1}) se observa nuevamente y aparece otra de baja intensidad correspondiente a la fase metasilicato (980 cm^{-1}), análogamente la banda de la fase ortosilicato desaparece indicando que ocurre el proceso de carbonatación en la muestra. Después de la etapa de desorción se observan nuevamente las bandas de la fase ortosilicato (820 cm^{-1}) corroborando la regeneración del material. Durante la etapa de captura a 590 °C la transformación de fases fue igual que a 500 °C.

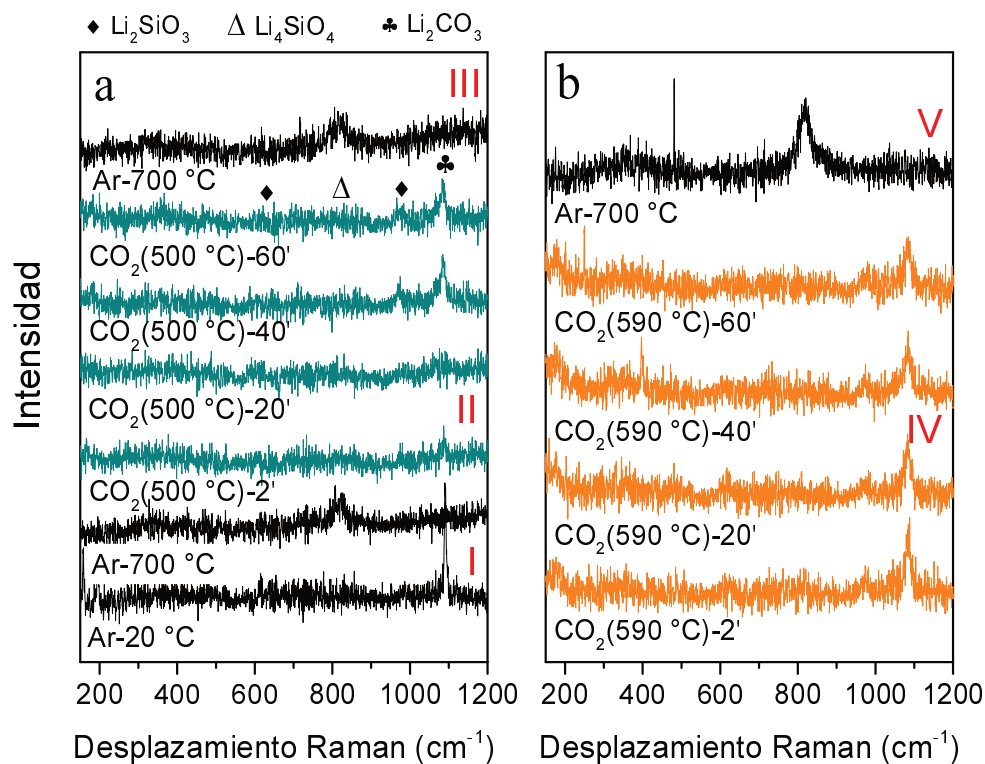


Figura VI.19. Espectros Raman operando para la muestra 1,91K/LiSi-W en captura a) 500 °C b) 590 °C. Con $p\text{CO}_2$ de 0,5 atm. I) pretratamiento, II) captura a 500°C, III) primera regeneración, IV) captura a 590 °C, V) segunda regeneración.

La Figura VI.20 muestra los espectros Raman adquiridos durante los dos ciclos de captura/desorción realizados para la muestra 1,91K-LiSi-W, la transformación de las fases fue similar a la obtenida en las otras dos muestras. Cuando se realizan los tratamientos a 700 °C en Ar, la muestra se regenera exhibiendo las bandas de la fase Li_4SiO_4 (820 cm^{-1}). Durante las etapas captura la banda de 1080 cm^{-1} aumenta con el tiempo a medida que la de 820 cm^{-1} disminuye, indicando que la muestra se está carbonatando.

Al comparar la experiencia de esta muestra con la realizada para el material sin dopar ($\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$), se observa que a 500 °C ninguna de las dos alcanzó una conversión completa de la fase ortosilicato. Sin embargo, después de 30 minutos de captura a 590 °C la banda de la fase ortosilicato desapareció completamente en la muestra dopada (1,91K-LiSi-W), mientras que en la muestra sin dopar la banda correspondiente a esta fase aún estaba presente después de 60 minutos.

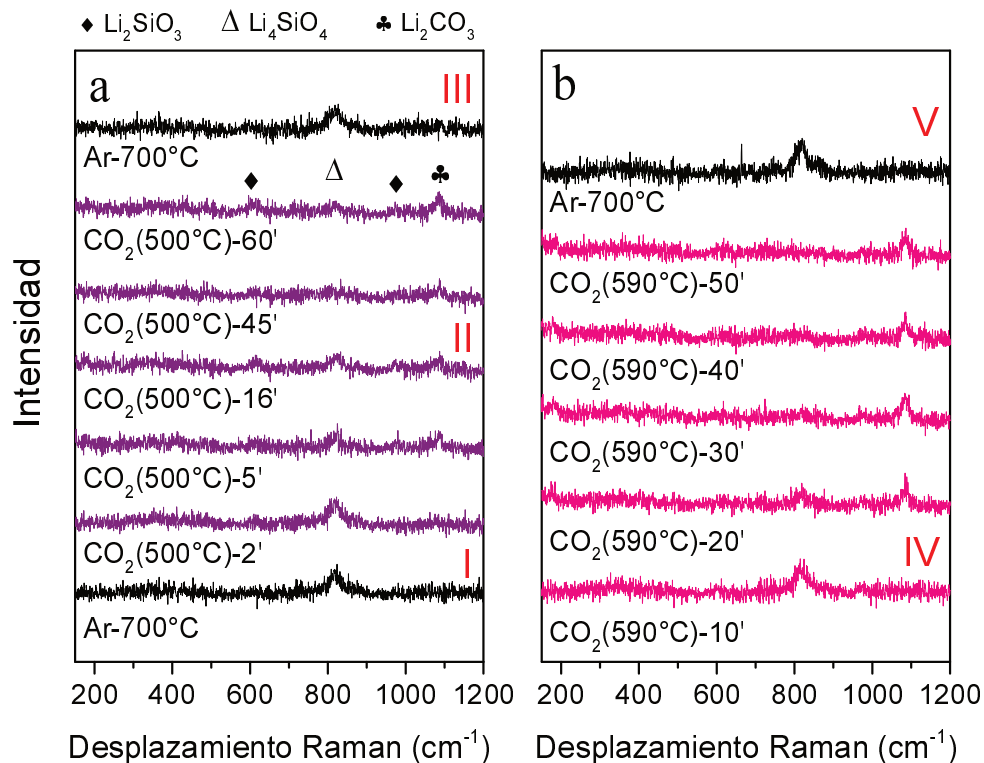


Figura VI.20. Espectros Raman operando para la muestra 1,91K-LiSi-W en captura a) 500 °C b) 590 °C. Con pCO₂ de 0,5 atm. I) pretratamiento, II) captura a 500°C, III) primera regeneración, IV) captura a 590 °C, V) segunda regeneración.

Durante las experiencias de Raman operando, es destacable que en la muestra 1,91K/LiSi-W la señal de ortosilicato desaparece completamente durante las dos etapas de captura realizadas, a diferencia de lo observado para las muestras Li/Si = 4,1-HW y 1,91K-LiSi-W. Estos resultados se condicen con el comportamiento observado para los materiales en las isotermas de captura a diferentes temperaturas (Figuras VI.9 y 10), donde la muestra 1,91K/LiSi-W tiene una velocidad de carbonatación mucho más alta que las otras dos, y además la capacidad final de captura no se ve mayormente afectada cuando se aumenta la temperatura. Sin embargo, este material no alcanzó un 100% de conversión de la fase Li₄SiO₄ indicando que la desaparición de esta banda durante el experimento de Raman operando puede estar relacionada con la fase KLi₃SiO₄. Esta fase

podría generar, durante la etapa de captura, una capa que cubra la superficie del material y que decore parcialmente la fase ortosilicato de litio, aun cuando esta fase no se ha convertido completamente.

La Figura VI.21 muestra un esquema de los mecanismos propuestos para la transformación de los materiales Li/Si = 4,1-HW, 1,91K/LiSi-W y 1,91K-LiSi-W durante la etapa de captura, este esquema está basado en el modelo de doble capa y en las caracterizaciones realizadas para cada sólido. El material calcinado y sin dopar presenta una mezcla de las fases metasilicato y ortosilicato de litio, durante la captura en este material se forman las capas de Li_2SiO_3 y Li_2CO_3 . En el material 1,91K/LiSi-W calcinado, además de las fases ortosilicato y metasilicato de litio, podría formarse una capa superficial que contiene la fase KLi_3SiO_4 . Durante la etapa de captura a alta temperatura esta fase produciría la formación de una capa de carbonatos fundidos de Li y K que favorece principalmente el proceso de reacción superficial y facilita la difusión de las especies dentro del sólido. En el material 1,91K-LiSi-W calcinado no se observó una fase cristalina mixta, ya que la co-impregnación del Li y K podría favorecer una mejor distribución del K en todo el material. Durante la etapa de captura también podría formarse una fase de carbonatos fundidos de Li y K que mejora el desempeño del material con respecto al sin dopar. Sin embargo, la mejor distribución del K favorece principalmente la conversión del Li_4SiO_4 que se encuentra en el interior del sólido.

La formación de la fase de carbonatos fundidos de Li y K durante la captura de CO_2 fue previamente observada en circonatos de litio dopados con potasio mediante experimentos Raman operando [18]. En los materiales 1,91K-LiSi-W y 1,91K/LiSi-W no pudo detectarse esta fase, posiblemente debido al bajo contenido de este dopante.

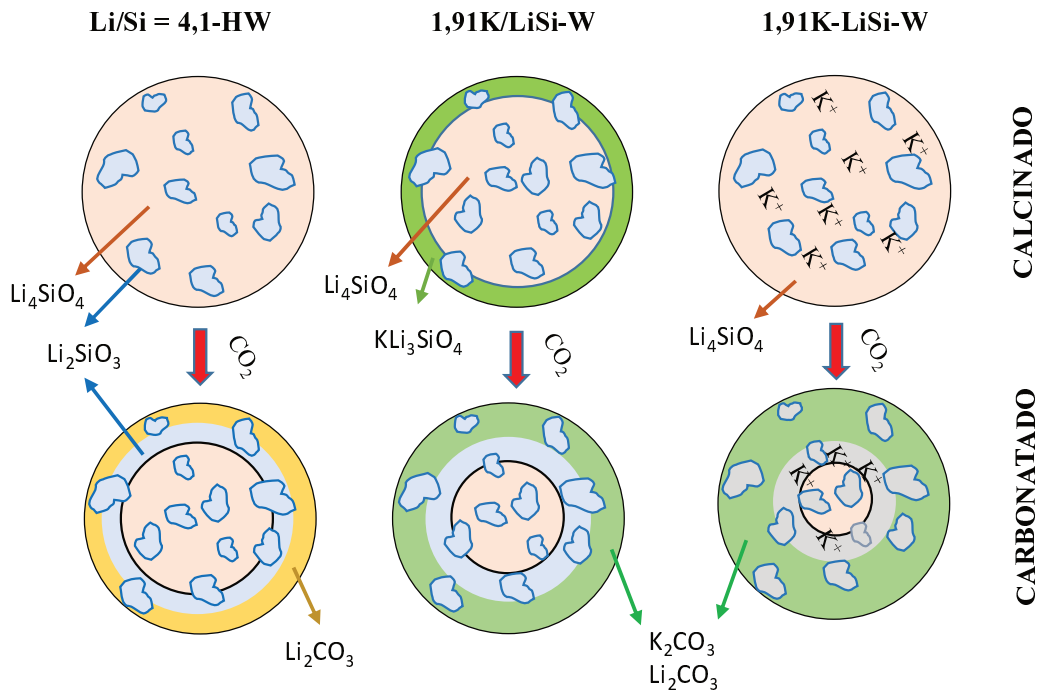


Figura VI.21. Esquema ilustrativo de los mecanismos propuestos de sorción de CO_2 en los materiales $\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$, $1,91\text{K/LiSi-W}$ y $1,91\text{K-LiSi-W}$.

VI.6. Conclusiones parciales

El método de síntesis utilizado para la obtención del silicato de litio dopado influye en la proporción de fases cristalinas obtenidas en el sorbente calcinado y también en la morfología de las partículas que lo conforman. Cuando el potasio fue incorporado mediante impregnación a humedad incipiente se detectó por DRX la formación de una fase de silicato mixto (KLi_3SiO_4) en el material calcinado. Mediante DRX in situ fue posible seguir la transformación de las fases del sorbente dopado, obteniendo que la fase mixta de silicato se da por sustitución parcial de un átomo de Li por uno de K a una temperatura superior a los $650\text{ }^\circ\text{C}$, cuando la fase Li_4SiO_4 ya se encuentra formada.

Todos los materiales dopados presentaron un mejor desempeño como sorbentes de CO_2 en comparación que el material sin dopar, especialmente a bajas temperaturas y concentraciones de CO_2 . Mediante el análisis cinético fue posible determinar que el proceso que controla la cinética de captura, al igual que en el material sin dopar, es la quimisorción limitada por los procesos de difusión dentro de la partícula del sorbente.

Tanto la energía de activación aparente, como las entalpías de formación de los procesos descritos por el modelo doble exponencial, presentaron valores más bajos en los materiales dopados con potasio en comparación con el material sin dopar. Esto implica que en los rangos evaluados de temperatura ($500\text{--}590\text{ }^\circ\text{C}$) y $p\text{CO}_2$ ($0,05\text{--}0,5\text{ atm}$), los materiales dopados presenten un mejor desempeño viéndose menos afectados por estas variables. Este comportamiento puede estar relacionado con la formación de fases de carbonatos fundidos que favorecen el desempeño del material en las etapas de captura.

Mediante espectroscopía Raman operando se siguió el comportamiento de las muestras $1,91\text{K/LiSi-W}$, $1,91\text{K-LiSi-W}$ y $\text{Li/Si} = 4,1\text{-HW}$ durante dos etapas de captura (500 y $590\text{ }^\circ\text{C}$) con sus respectivas etapas de regeneración. Los resultados mostraron que

para el 1,91K/LiSi-W las bandas correspondientes a la fase ortosilicato desaparecen completamente durante ambas etapas de captura, lo cual se corresponde con la alta velocidad de captura de este material.

VI.7. Referencias

- [1] Y. Xianyao, L. Yingjie, M. Xiaotong, Z. Jianli, W. Zeyan, Performance of Li_4SiO_4 Material for CO_2 Capture: A Review, *Int. J. Mol. Sci.*, 20 (2019) 928.
- [2] Y. Hu, W. Liu, Y. Yang, M. Qu, H. Li, CO_2 capture by Li_4SiO_4 sorbents and their applications: Current developments and new trends, *Chem. Eng. J.*, 359 (2019) 604-625.
- [3] K. Essaki, M. Kato, H. Uemoto, Influence of temperature and CO_2 concentration on the CO_2 absorption properties of lithium silicate pellets, *J. Mater. Sci.*, 40 (2005) 5017-5019.
- [4] M. Seggiani, M. Puccini, S. Vitolo, Alkali promoted lithium orthosilicate for CO_2 capture at high temperature and low concentration, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 17 (2013) 25-31.
- [5] Z. Zhou, K. Wang, Z. Yin, P. Zhao, Z. Su, J. Sun, Molten K_2CO_3 -promoted high-performance Li_4SiO_4 sorbents at low CO_2 concentrations, *Thermochim. Acta*, 655 (2017) 284-291.
- [6] M. Seggiani, M. Puccini, S. Vitolo, High-temperature and low concentration CO_2 sorption on Li_4SiO_4 based sorbents: Study of the used silica and doping method effects, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 5 (2011) 741-748.
- [7] S. Zhang, Q. Zhang, H. Wang, Y. Ni, Z. Zhu, Absorption behaviors study on doped Li_4SiO_4 under a humidified atmosphere with low CO_2 concentration, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 17913-17920.
- [8] K. Wang, Z. Yin, P. Zhao, Z. Zhou, Z. Su, J. Sun, Development of metallic element-stabilized Li_4SiO_4 sorbents for cyclic CO_2 capture, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (2017) 4224-4232.
- [9] C. Gauer, W. Heschel, Doped lithium orthosilicate for absorption of carbon dioxide, *J. Mater. Sci.*, 41 (2006) 2405-2409.

- [10] J. Ortiz-Landeros, C. Gomez-Yanez, L.M. Palacios-Romero, E. Lima, H. Pfeiffer, Structural and thermochemical chemisorption of CO₂ on Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O₄ and Li_{4-x}(Si_{1-x}V_x)O₄ solid solutions, *J. Phys. Chem. A*, 116 (2012) 3163-3171.
- [11] S.C. Lee, M.J. Kim, Y.M. Kwon, H.J. Chae, M.S. Cho, Y.K. Park, H.M. Seo, J.C. Kim, Novel regenerable solid sorbents based on lithium orthosilicate for carbon dioxide capture at high temperatures, *Sep. Purif. Technol.*, 214 (2019) 120-127.
- [12] S. Zhang, M.B.I. Chowdhury, Q. Zhang, H.I. de Lasa, Novel Fluidizable K-Doped HAc-Li₄SiO₄ Sorbent for CO₂ Capture Preparation and Characterization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55 (2016) 12524-12531.
- [13] P.V. Subha, B.N. Nair, P. Hareesh, A.P. Mohamed, T. Yamaguchi, K.G.K. Warriar, U.S. Hareesh, Enhanced CO₂ absorption kinetics in lithium silicate platelets synthesized by a sol-gel approach, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 12792.
- [14] A. López Ortiz, M.A. Escobedo Bretado, V. Guzmán Velderrain, M. Meléndez Zaragoza, J. Salinas Gutiérrez, D. Lardizábal Gutiérrez, V. Collins-Martínez, Experimental and modeling kinetic study of the CO₂ absorption by Li₄SiO₄, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 16656-16666.
- [15] K. Wang, Z. Zhou, P. Zhao, Z. Yin, Z. Su, J. Sun, Molten sodium-fluoride-promoted high-performance Li₄SiO₄-based CO₂ sorbents at low CO₂ concentrations, *Appl. Energy*, 204 (2017) 403-412.
- [16] E. Stefanelli, M. Puccini, S. Vitolo, M. Seggiani, CO₂ sorption kinetic study and modeling on doped-Li₄SiO₄ under different temperatures and CO₂ partial pressures, *Chem. Eng. J.*, 379 (2020) 122307.
- [17] T. Zhang, M. Li, P. Ning, Q. Jia, Q. Wang, J. Wang, K₂CO₃ promoted novel Li₄SiO₄-based sorbents from sepiolite with high CO₂ capture capacity under different CO₂ partial pressures, *Chem. Eng. J.*, 380 (2020) 122515.

- [18] D. Peltzer, J. Múnera, L. Cornaglia, Operando Raman spectroscopic studies of lithium zirconates during CO₂ capture at high temperature, RSC Adv., 6 (2016) 8222-8231.

Capítulo VII

Catalizadores de Ni para la reacción de reformado seco de metano

Se prepararon catalizadores de Ni empleando soportes basados en sílice mediante dos métodos, impregnación a humedad incipiente sobre soportes de diferentes características texturales e incorporación del níquel en el gel de síntesis de materiales mesoporosos tipo MCM-41, método One-Pot. Las especies cristalinas presentes en los catalizadores se estudiaron por Difracción de rayos X, observando que los preparados por el método One-Pot presentaron partículas de NiO más pequeñas que los obtenidos por impregnación.

Todos los materiales sintetizados fueron evaluados en la reacción de reformado seco a 600 °C. Los catalizadores preparados por impregnación no fueron estables en reacción, presentando formación de carbón y re-oxidación de las especies de Ni. Los obtenidos por el método One-Pot mostraron una alta estabilidad y presentaron resistencia a la formación de carbón. Mediante TPR y XPS se determinó que las especies de Ni generadas por ambos métodos de preparación son diferentes, las obtenidas por el método One-Pot presentan una mayor interacción con el soporte desplazando la reducibilidad de las especies a mayores temperaturas.

VII.1. Introducción

El reformado seco de metano (DRM) es un proceso potencial para mitigar los efectos ambientales que están asociados a las emisiones de gases de efecto invernadero. Este proceso consiste en convertir el CO₂ y el CH₄ en gas de síntesis (H₂ y CO) con una relación H₂/CO igual a 1 [1]. Esta relación baja, es conveniente para la producción de

hidrocarburos vía Fischer-Tropsch y de compuestos oxigenados derivados de los mismos como alcoholes, éteres, aldehídos, etc [2, 3]. La reacción de reformado seco de metano es representada como:



Nikoo et al. realizaron un análisis termodinámico del proceso de DRM utilizando el método de minimización de la energía de Gibbs, encontrando que si bien el proceso está gobernado principalmente por la Ecuación VII.1, hay muchas otras reacciones no deseadas que pueden ocurrir [4]. Del estudio se concluyó que la reacción de DRM está termodinámicamente favorecida a temperaturas superiores a los 730 °C, además que por debajo de los 820 °C simultáneamente también ocurrirá la reacción inversa del gas de agua afectando la relación H₂/CO producida, situación que se ve particularmente favorecida por debajo de los 530 °C [4]. Por otro lado, las reacciones que son mayormente responsables de la deposición de carbón en los catalizadores son las reacciones de Boudouard y de descomposición de metano, las cuales se presentan en un rango de temperatura entre 557 y 700 °C [5, 6].

La reacción de reformado seco de metano no se considera un proceso industrial completamente desarrollado debido a varios factores, uno de ellos es que requiere temperaturas entre los 600 y 1000 °C para alcanzar altos niveles de conversión debido que esta reacción es altamente endotérmica [7, 8]. Por otro lado, bajo las condiciones de evaluación ocurren normalmente reacciones paralelas que conducen a la formación de carbón en el catalizador y su posterior desactivación [9].

La mayoría de catalizadores usados industrialmente para el reformado de metano con CO₂ tienen níquel como metal activo soportado sobre óxidos de aluminio [10]. Aunque estos catalizadores tienen bajo costo y buena actividad, también presentan limitaciones para su aplicación especialmente por la alta formación de carbón [11, 12].

En este capítulo se prepararon catalizadores de Ni sobre soportes basados en silicio con diferentes características para ser evaluados en la reacción de DRM. La incorporación del níquel se realizó por dos métodos, impregnación a humedad incipiente y el método One-Pot. En ambos casos se evaluó el efecto de la incorporación de promotores como ZrO_2 , La_2O_3 y CaO , buscando mejorar la interacción metal-soporte y generar resistencia a la formación de carbón. Las propiedades de los materiales y de las especies de Ni fueron estudiadas mediante DRX, Fisisorción de N_2 , TPR, XPS y TEM.

VII.2. Catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente

Se sintetizaron catalizadores sobre soportes basados en sílice con una carga nominal de níquel del 10%. La incorporación del metal fue realizada mediante impregnación a humedad incipiente usando etanol como solvente, todos los materiales fueron posteriormente calcinados a 550 °C.

Los soportes utilizados en la síntesis de los catalizadores fueron derivados de la cáscara de arroz o de las cenizas de la cáscara de arroz, los protocolos de obtención de estos materiales son detallados en el Capítulo III. En la Tabla VII.1 se presenta un resumen de todos los soportes con una breve descripción de cada uno. Con el fin de comparar las propiedades de la sílice obtenida de los residuos de la industria arrocera, se incluyeron dentro de los soportes utilizados una sílice pirógena comercial ampliamente usada (AEROSIL-200) y un material de alta área superficial tipo MCM-41 sintetizado a partir de ésta (MCM-41_{Aer}).

Tabla VII.1. Soportes utilizados para la síntesis de catalizadores de Ni por impregnación.

Soporte	Área BET (m²/g)	Descripción
Aerosil	196	Soporte de sílice comercial. AEROSIL-200
SiO ₂ -A	303	SiO ₂ obtenido del quemado controlado de las cáscaras de arroz después de un tratamiento HCl 3M.
SiO ₂ C-E30	326	Sílice obtenida a partir de las cenizas de la cáscara de arroz mediante extracción con NaOH (30 °C x 24 h).
MCM _{Aer}	962	Soporte tipo MCM-41 sintetizado en microondas a partir de sílice comercial AEROSIL-200.
MCM-41	1067	Soporte tipo MCM-41 sintetizado a partir de la solución de silicato de sodio obtenida de la extracción de sílice de las cenizas de la cáscara de arroz.
ZrO ₂ -MCM	NM ^a	Soporte MCM-41 modificado con Zr (6,8% ZrO ₂ FRX) sintetizado por método One-pot.
La ₂ O ₃ -MCM	NM ^a	Soporte MCM-41 modificado con La (3,5% La ₂ O ₃ FRX) sintetizado por método One-pot.
CaO-MCM	NM ^a	Soporte MCM-41 modificado con Ca (2,0% CaO FRX) sintetizado por método One-pot.

^a NM: no medido

Para determinar si la estructura hexagonal característica de la MCM-41 se conserva después de realizar la impregnación del Ni y su posterior calcinación en aire a 550 °C, la muestra Ni/ZrO₂-MCM fue analizada mediante SAXRD. El difractograma de bajo ángulo obtenido se presenta en la Figura VII.1 mostrando las reflexiones características de la

MCM-41, con picos de difracción at $2\theta = 2,5, 4,3, 4,9$ correspondientes a las contribuciones de los parámetros (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), respectivamente [13].

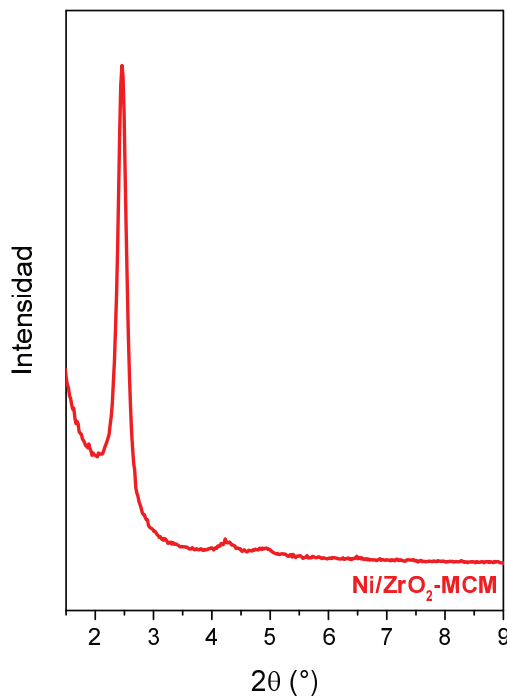


Figura VII.1. Difracción de Rayos X a bajo ángulo para la muestra Ni/MCM-ZrO₂.

VII.2.1. Análisis de las especies químicas presentes en los catalizadores

Las especies cristalinas de los catalizadores calcinados se estudiaron mediante DRX. En las Figuras VII.2 y VII.3 se observan los difractogramas de los materiales, en éstos se aprecia que todos los sólidos presentan un halo entre 10 y 40° correspondiente a la presencia de la sílice amorfa por la que están constituidos los soportes. Además de este halo, los catalizadores presentaron las difracciones características del óxido de níquel en valores de 2θ igual a 37,3, 43,3 y 62,8°. Al comparar los difractogramas de todas las muestras se observan diferencias en la intensidad y el ancho de los picos del óxido de Ni, propiedades que están relacionadas con los tamaños de cristal del NiO en las muestras.

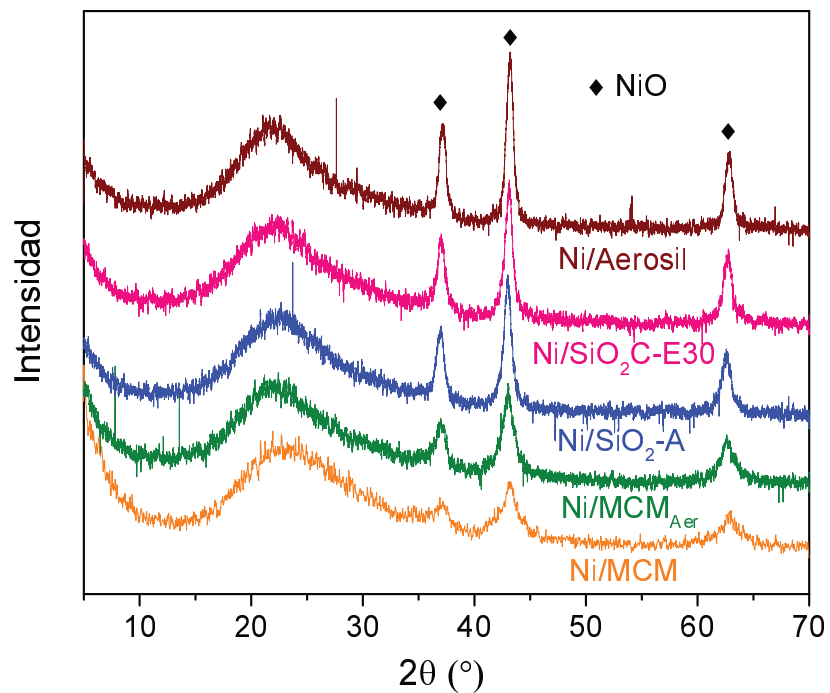


Figura VII.2. Difractogramas de los catalizadores de Ni soportados sobre sílice con diferentes propiedades texturales.

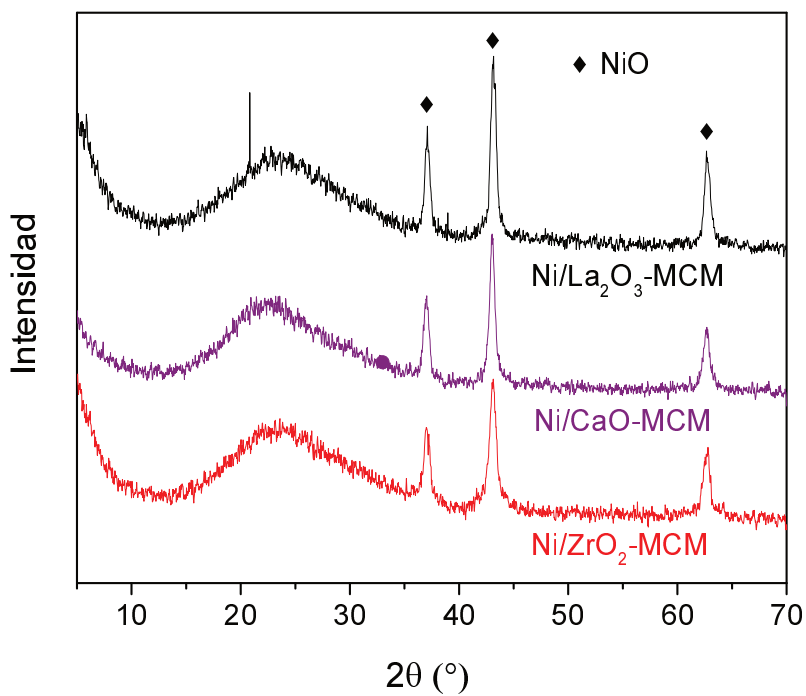


Figura VII.3. Difractogramas de los catalizadores de Ni soportados sobre soportes mesoporosos (MCM-41) modificados con la adición de dopantes (ZrO₂, La₂O₃, CaO).

El tamaño de cristal de NiO para los catalizadores calcinados fue calculado mediante la ecuación de Scherrer empleando los datos de DRX, esta ecuación es ampliamente utilizada para estimar el tamaño de cristalita [14, 15]. Los resultados de las estimaciones del tamaño de cristal para los catalizadores se muestran en la Tabla VII.2. Para los soportes de mayor superficie específica MCM-41 y MCM-41_{Aer}, se obtuvieron tamaños de cristal de NiO de 7,8 y 9,8 nm, respectivamente.

Tabla VII.2. Tamaño de cristal estimado por la ecuación de Scherrer para los catalizadores calcinados.

Catalizador	dp β (nm) (NiO) ^a
Ni/Aerosil	14,2
Ni/SiO ₂ -A	13,2
Ni/SiO ₂ -E30	14,0
Ni/MCM _{Aer}	9,8
Ni/MCM	7,8
Ni/ZrO ₂ -MCM	14,0
Ni/La ₂ O ₃ -MCM	19,4
Ni/CaO-MCM	23,9

^a Tamaño estimado con el pico de difracción de $2\theta = 43,3^\circ$

En los catalizadores preparados sobre los soportes SiO₂-A, AEROSIL y SiO₂-30 el tamaño de cristal de níquel estimado fue muy similar entre ellos con un valor promedio de 14 nm. Estos resultados indican una relación entre el tamaño de cristal estimado y la superficie específica de los soportes, al utilizar el mismo método de síntesis y la misma

carga nominal de Ni en todos los catalizadores, una mayor área superficial favorece la distribución del metal sobre el soporte dando lugar a tamaños de cristal más pequeños.

En los catalizadores preparados sobre los soportes mesoporosos modificados ZrO_2 -MCM, La_2O_3 -MCM y CaO-MCM los tamaños de cristal de NiO fueron de 14,0, 19,4 y 23,9 nm, respectivamente.

VII.2.2. Evaluación de la actividad catalítica

Para evaluar el comportamiento de los materiales frente a la reacción de reformado seco de metano, se realizaron ensayos catalíticos en un reactor de lecho fijo, la temperatura de la reacción fue de 600 °C, con una relación de reactivos $CH_4:CO_2:Ar$ igual a 1:1:1 y una velocidad espacial de $2,22 \times 10^{-5}$ g h/ mL. La Figura VII.4 muestra los valores de conversión de CH_4 durante la evaluación realizada, adicionalmente se incluyó el valor de conversión de equilibrio termodinámico teniendo en cuenta la reacción inversa del gas de agua [16].

En la Figura VII.4 se observa que los materiales Ni/Aerosil, Ni/CaO-MCM y Ni/ La_2O_3 -MCM tienen conversiones iniciales superiores a la del equilibrio termodinámico, sugiriendo que en estos materiales se produce la reacción de descomposición de metano. Los cálculos termodinámicos realizados para esta reacción han mostrado que ésta puede estar presente cuando la temperatura es superior a los 557 °C [6]. Los catalizadores Ni/CaO-MCM y Ni/ La_2O_3 -MCM pierden actividad después de la primera hora de evaluación, en el caso del material Ni/ La_2O_3 -MCM ésta llegó a valores entre 18-20 % después de 5 h de reacción, mientras que el catalizador preparado sobre AEROSIL (Ni/Aerosil) continua favoreciendo la ocurrencia de la reacción de descomposición de metano, aumentando su conversión durante el tiempo de reacción evaluado.

En el caso de las muestras Ni/CaO-MCM y Ni/Aerosil, la duración de la evaluación catalítica únicamente fue de 2 horas debido a que la presión de la línea aumentó considerablemente (presión manométrica >85 kPa), indicando el taponamiento del reactor debido a la formación de carbón en el catalizador.

El resto de los catalizadores tienen un comportamiento similar, a tiempos iniciales parten de una conversión cercana a la calculada para el equilibrio termodinámico y presentan desactivación con el tiempo. La muestra que presenta mayor desactivación es la Ni/SiO₂C-30 alcanzando valores inferiores al 10 % después de 2 horas de reacción. La muestra Ni/MCM fue la que tuvo un mejor comportamiento catalítico pasando de una conversión inicial de 40 a 38% después de 9 h de evaluación. Los catalizadores Ni/SiO₂-A, Ni/ZrO₂-MCM y Ni/MCM_{Aer} presentaron una desactivación intermedia entre Ni/SiO₂C-30 y Ni/MCM alcanzando una conversión final que varió entre 15 y 25%.

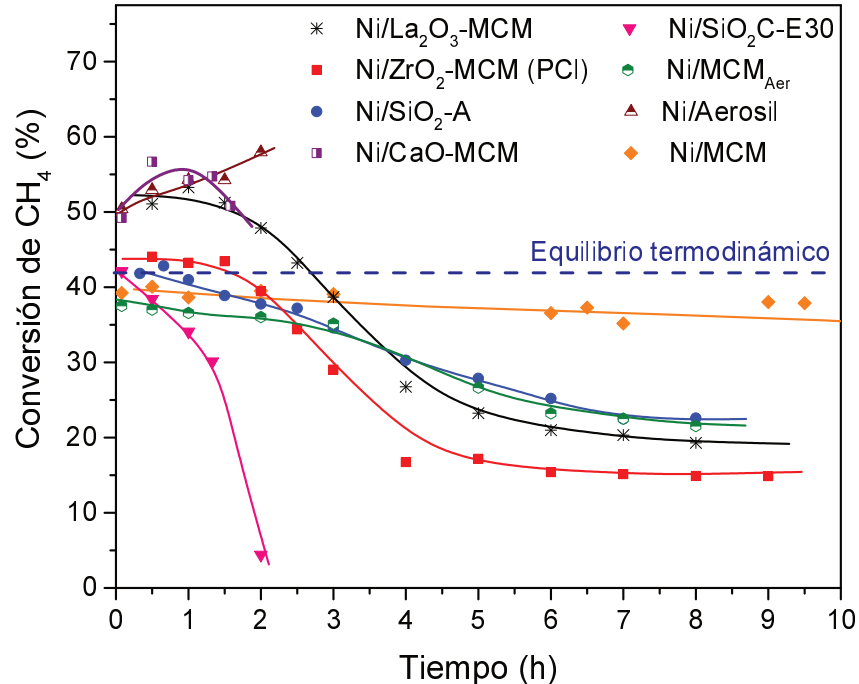


Figura VII.4. Evaluación catalítica de los catalizadores preparados por impregnación.

T = 600 °C, relación CO₂:CH₄:Ar de 1:1:1 y W/F = 2,22x10⁻⁵ g h/ mL.

Los catalizadores basados en Ni han sido ampliamente estudiados en este tipo de reacciones debido a que generan gran interés por su alta actividad catalítica, sin embargo uno de los mayores desafíos es evitar la formación de carbón [10, 17]. En este sentido se han planteado diferentes alternativas como el empleo de soportes con alta interacción con las partículas de Ni, en muchos casos logrado mediante la adición de dopantes como La, Ce, Mg sobre soportes inertes, y también el empleo de bajas proporciones de metales nobles como Ru y Rh que generen un efecto promotor en las partículas de Ni [12, 18-20].

Se han desarrollado algunas investigaciones sobre el efecto promotor que tiene el ZrO_2 y el La_2O_3 sobre soportes inertes como el SiO_2 , obteniendo que al incorporar el metal activo, hay una mayor interacción metal-soporte y una mejoría en la actividad catalítica de estos materiales en diferentes reacciones [21-23]. Específicamente en catalizadores de Ni sobre soportes de SiO_2 para el reformado seco de metano, se ha encontrado que la adición de La_2O_3 mejora la estabilidad catalítica de los materiales incrementando la dispersión del metal y aumentando la adsorción de CO_2 en el material [24]; en el caso de la adición de ZrO_2 , se ejerce un efecto sinérgico entre las especies de Ni y Zr cambiando la naturaleza del centro activo y favoreciendo la ocurrencia del reformado seco de metano a bajas temperaturas [25]. Por otra parte, cuando el Zr es adicionado en materiales mesoporosos, la formación de especies de Zr^{+4} mejora la estabilidad térmica del material y activa las especies de CO_2 absorbidas durante el mecanismo de reacción del reformado seco de metano [26].

Los resultados catalíticos obtenidos para los soportes dopados no mostraron una mejoría con respecto al soporte sin dopar. Lo cual puede estar relacionado con los tamaños de cristalita obtenidos para el óxido de Ni en estas muestras, puesto que el material que presentó una mayor estabilidad fue el preparado a partir del soporte MCM,

el cual tiene la mayor área superficial ($1067 \text{ m}^2/\text{g}$) y presentó el menor tamaño de cristalita de NiO (7,8 nm).

VII.2.3. Estudio de las especies químicas presentes en los catalizadores usados

La Figura VII.5 muestra la caracterización mediante DRX de los catalizadores usados. Exceptuando los catalizadores Ni/SiO₂C-E30 y Ni/SiO₂-A, en todos los casos se puede apreciar una señal a $2\theta = 26^\circ$ asignada a la presencia carbón grafitico en los sólidos, este resultado soporta que la desactivación de los materiales está relacionada con la formación de carbón. Por otro lado, en algunos difractogramas es posible observar además de las señales del C y de Ni metálico, la presencia de señales de NiO indicando una posible re-oxidación de las especies de Ni durante la evaluación catalítica. Este fenómeno ha sido observado en otras investigaciones, atribuyéndose principalmente a la adsorción disociativa del CO₂ en el catalizador, la cual por un lado es beneficiosa porque ayuda a oxidar el carbón formado en la superficie, sin embargo, también se transforma en una atmósfera oxidativa para las partículas de Ni, resultando en una ruta potencial para la re-oxidación del metal y la desactivación del material [27].

En el caso de los materiales Ni/SiO₂C-E30 y Ni/SiO₂-A no se observó la presencia de especies carbonosas ni de NiO mediante DRX, indicando que la desactivación de estos materiales posiblemente se deba a procesos de sinterización del metal.

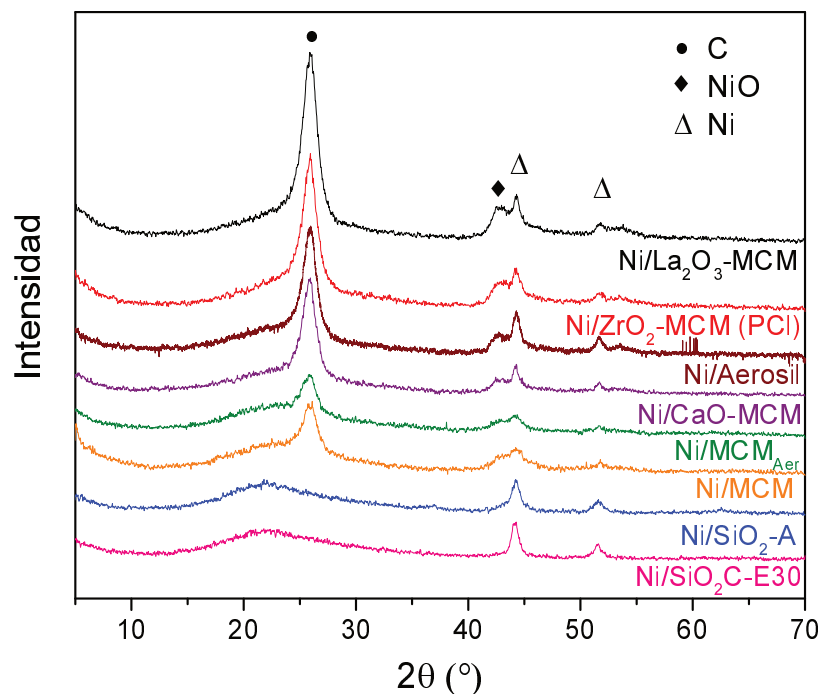


Figura VII.5. Difracción de rayos X para los catalizadores preparados por impregnación usados en reacción a 600 °C.

La Figura VII.6 muestra los espectros Raman de los materiales usados, las medidas fueron realizadas en un rango de desplazamiento Raman entre 1000 y 2000 cm^{-1} con el fin de analizar las especies de carbón obtenidas. Los espectros muestran que en todos los casos hubo formación de carbón durante la evaluación catalítica de los materiales, detectándose las bandas correspondientes a las señales D y G del carbón gráfico a 1350 y 1575 cm^{-1} respectivamente. Estas bandas están relacionadas con la naturaleza y el orden de grafítización de los depósitos carbonosos, la banda G se asocia con la degeneración de especies E_{2g} , relacionada con el estiramiento del enlace C-C en el eje longitudinal del plano gráfico, mientras que la banda D se relaciona a las imperfecciones policristalinas del grafito [28, 29]. Por otro lado también se observó en forma de ensanchamiento u hombro una señal a 1600 cm^{-1} que está asociada a defectos de desplazamiento de los anillos que conforman los filamentos del carbón formado (D').

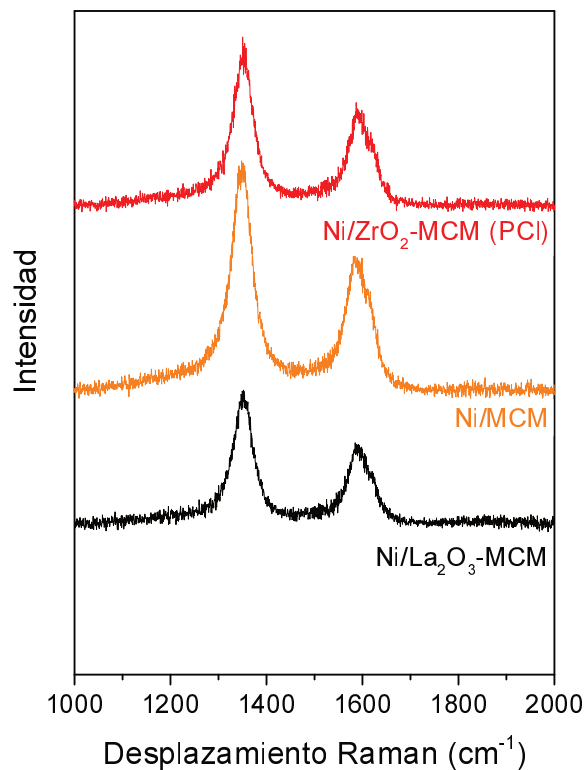


Figura VII.6. Espectros Raman de los catalizadores preparados por impregnación usados en reacción a 600 °C.

Los resultados de las caracterizaciones realizadas para los materiales usados, mostraron que la desactivación de los catalizadores puede estar relacionada principalmente a la formación de carbón y a la re-oxidación de las especies de Ni durante la reacción.

VII.3. Catalizadores mesoporosos preparados por metodología One-Pot

Otra ruta empleada para la preparación de catalizadores de Ni fue el método One-Pot, en la cual se adiciona el precursor de Ni en el gel de síntesis del material mesoporoso, utilizando así una sola etapa de calcinación. Esta ruta ha mostrado diferentes ventajas como lo son: reducción del consumo energético, intensificación de procesos, obtención de partículas metálicas más dispersas e incorporación del metal en la estructura del mesoporoso sin causar mayor efecto en las propiedades texturales del sólido [19, 30, 31].

La síntesis de los sólidos se realizó a partir de una solución de silicato de sodio generada durante la extracción de sílice de las cenizas de la cáscara de arroz, esta solución se mezcló con el agente estructurante (CTABr), el precursor de Ni y el dopante (en el caso de los materiales dopados). El gel de síntesis se preparó ajustando el pH a 10 y manteniendo una agitación constante por 1 h, posteriormente éste se llevó a un horno microondas para ser irradiado con una potencia máxima de 500 W y manteniendo una temperatura de 70 °C por 5 h. El material sólido resultante fue lavado, secado a 80 °C y calcinado a 550 °C. Al emplear un horno microondas para el tratamiento hidrotérmico el tiempo de síntesis es mucho menor que cuando se realiza una síntesis hidrotérmica convencional de una MCM-41 (entre 2 y 7 días).

Los materiales preparados consistieron en materiales mesoporosos con la adición de Ni, Ni-dopante (ZrO_2 , La_2O_3 , CaO) y Ni con un agente espumante (Ciclohexano). El agente espumante fue adicionado para obtener una estructura tipo MCF de sus siglas en inglés “Mesocellular foam”, la cual consiste en un arreglo tridimensional de poros mesoporosos aleatorios en forma de espuma. Las condiciones y el método de síntesis empleado para todos los materiales se detallan en el capítulo II, la Tabla VII.3 presenta un resumen de los materiales sintetizados en conjunto con su composición determinada por FRX.

Tabla VII.3. Resumen de catalizadores y composición química de los catalizadores preparados por metodología One-Pot.

Catalizador	FRX	Descripción
Ni-MCM	8,8% Ni	Catalizador de Ni mesoporoso tipo MCM-41.
Ni-MCF	7,9% Ni	Catalizador de Ni mesoporoso tipo MCF.

Ni-ZrO ₂ -MCM (PN)	8,0% Ni 6,5% ZrO ₂	Catalizador de Ni mesoporoso tipo MCM-41. Con agregado de Zr.
Ni-ZrO ₂ -MCM (PCI)	7,6% Ni 5,7% ZrO ₂	Catalizador de Ni mesoporoso tipo MCM-41. Con agregado de Zr.
Ni-La ₂ O ₃ -MCM	7,4% Ni 2,7% La ₂ O ₃	Catalizador de Ni mesoporoso tipo MCM-41. Con agregado de La.
Ni-CaO-MCM	8,4% Ni 3,4% CaO	Catalizador de Ni mesoporoso tipo MCM-41. Con agregado de Ca.

Las variaciones en los porcentajes de dopante y/o de níquel están fuertemente ligadas a la cantidad de sólido precipitado durante la síntesis y a la solubilidad de las especies bajo las condiciones de preparación del material. La cantidad de Níquel incorporado en el material fue similar en todos los casos, variando entre el 7,4 y 8,8%. En el caso del porcentaje de dopante, se obtuvo que los dos materiales preparados con Zr presentaron un valor similar de aproximadamente 6% (expresado como ZrO₂), mientras que en el caso del Ca y del La fueron del 3,4 y 2,7%, (expresados como CaO y La₂O₃, respectivamente).

VII.3.1. Caracterización de los materiales calcinados

Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los catalizadores fueron determinadas por fisisorción de N₂. Las isothermas de adsorción se muestran en la Figura VII.7, éstas pueden ser clasificadas como Langmuir tipo IV acorde a la IUPAC. Los materiales tipo MCM-41 tienen una distribución de poro regular principalmente donde ocurre la condensación capilar. Las isothermas pueden ser divididas en 3 regiones: (1) $p/p_0 < 0,25$ que es donde la monocapa recubre las paredes de los poros; (2) $0,25 < p/p_0 < 0,5$ que es donde ocurre un

incremento más rápido en la adsorción de N_2 y comienza a causar condensación capilar dentro de los poros y una (3) $p/p_0 > 0,5$ asociada a la adsorción de nitrógeno sobre la superficie externa [32]. En estas isothermas se observa que la condensación capilar está presente hasta valores altos de presión relativa indicando la condensación capilar en los poros en forma de intersticios formados por los espacios entre partículas. Por otro lado, la adición de La_2O_3 disminuye notoriamente la cantidad de N_2 adsorbido y la forma de la isoterma, obteniendo una mayor adsorción y un mayor bucle de histéresis a mayores presiones relativas. Este resultado estaría indicando que el volumen de mesoporoso generado es mucho menor en este caso, lo cual se puede deber al bloqueo de los poros por partículas de dopante o por la formación distorsionada de la estructura de la MCM-41 en presencia de este precursor.

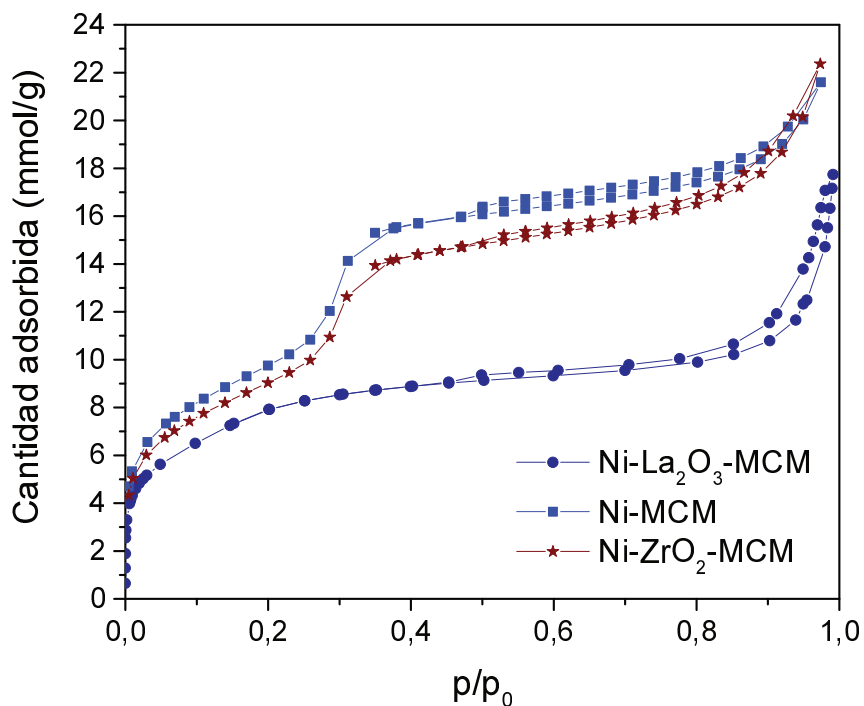


Figura VII.7. Isothermas de adsorción de N_2 para los catalizadores preparados por método One-Pot, calcinados.

Las propiedades texturales de los materiales se observan en la Tabla VII.4, la superficie específica de los materiales se encuentra en un rango entre 583 y 924 m²/g, superficie que es menor a la obtenida para el soporte MCM (1067 m²/g), lo cual era esperable dada la incorporación de dopante (ZrO₂, CaO o La₂O₃) y/o de Ni dentro de la estructura. Por otro lado, las interacciones entre las micelas del surfactante (CTABr) y las sales precursores del metal y del promotor dieron lugar a materiales con propiedades de poro diferentes. El volumen de poro de los materiales estuvo entre 0,59 y 0,7 cm³/g y el diámetro promedio de poro entre 2,1 y 4,0 nm.

Las propiedades texturales del material Ni-MCF no fueron determinadas, sin embargo, cabe destacar que se preparó un sólido con este tipo de estructura (MCF) sin la adición de Ni. Éste presentó una superficie específica de 963 m²/g, un volumen de poro de 1,0 cm³/g y un diámetro promedio de poro de 3,3 nm. Resultados que confirman la obtención de un material mesoporoso de elevada superficie específica.

Tabla VII.4. Propiedades texturales de los catalizadores preparados por metodología One-Pot.

Catalizador	Área BET (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (nm)
Ni-MCM	924	0,7	4,0
Ni-ZrO ₂ -MCM (PN)	752	0,65	2,6
Ni-ZrO ₂ -MCM (PCI)	741	NM ^a	NM ^a
Ni-La ₂ O ₃ -MCM	583	0,59	2,1

^a NM: no medido

La estructura ordenada de los poros fue analizada por SAXRD y microscopía TEM. La Figura VII.8 muestra los difractogramas obtenidos para los catalizadores Ni-MCM, Ni-MCF y Ni-ZrO₂-MCM. En el caso de los catalizadores Ni-MCM y Ni-ZrO₂-MCM se

observa que ambos presentaron las difracciones características de la estructura hexagonal de la MCM-41, con los 3 picos de difracción correspondientes a las contribuciones de los parámetros de celda (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0) [23, 33, 34]. Por otro lado, el material Ni-MCF no exhibe estos picos de difracción, lo cual indica que la estructura fue modificada con la adición del agente espumante.

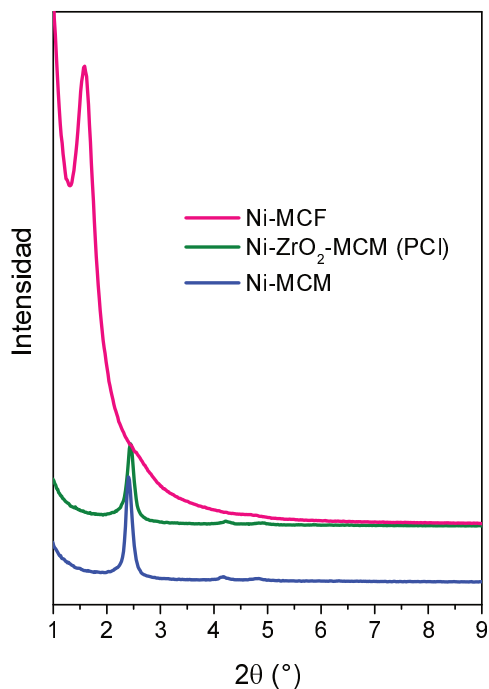


Figura VII.8. Difracción de Rayos X a bajo ángulo para los catalizadores preparados por One-Pot calcinados.

Para analizar la estructura porosa en los materiales Ni-MCM y Ni-MCF se utilizó microscopía TEM (Figura VII.9). En las Figuras VII.9a y b se ve la estructura 2D de la MCM-41 con poros ordenados con apertura hexagonal y largos canales que atraviesan las partículas del material [35, 36]. Mientras que en las Figuras VII.9c y d se observa la formación de poros del orden mesoporoso, sin embargo, no se evidencia la formación de canales unidireccionales como en el caso de la MCM-41 sino un arreglo de poros aleatorio indicando la formación de una estructura tipo espuma deseada [37, 38].

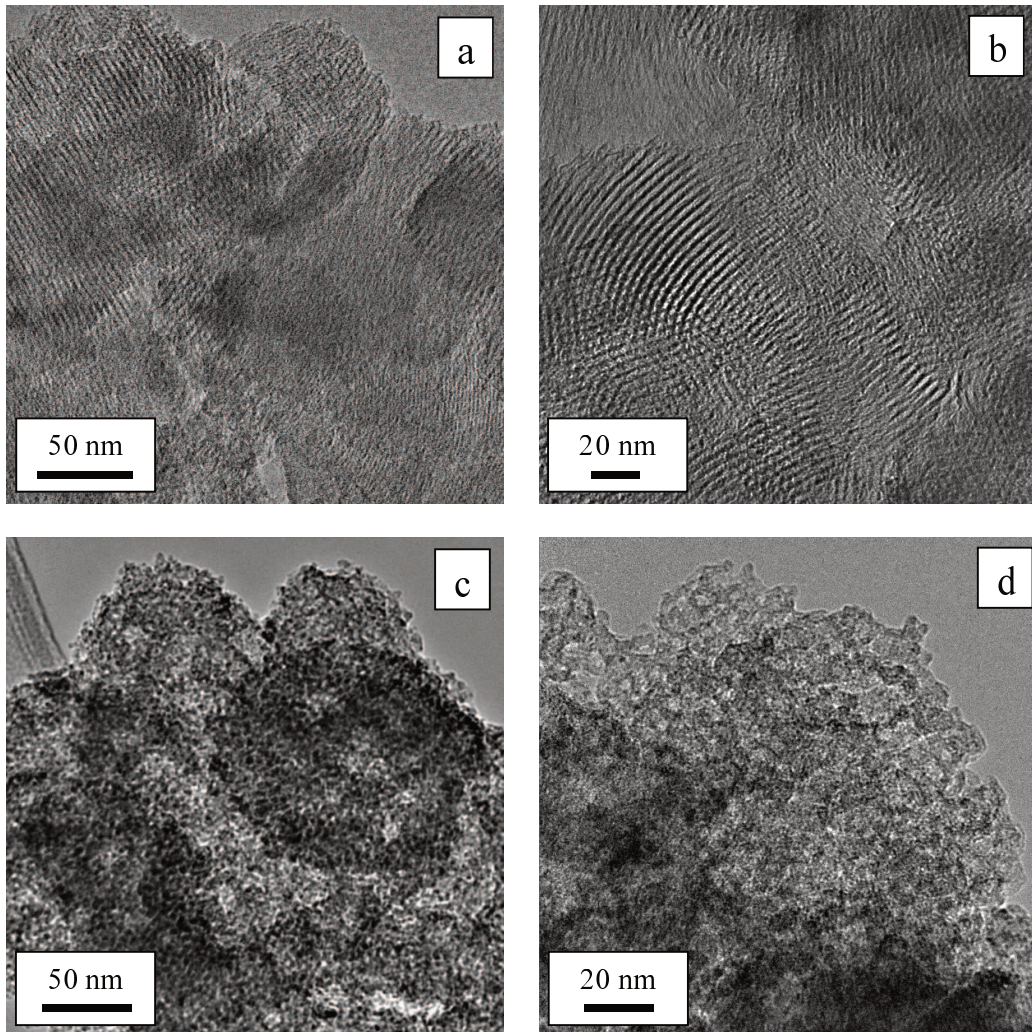


Figura VII.9. Imágenes TEM para los soportes tipo a,b) Ni-MCM c,d) Ni-MCF

La Figura VII.10 muestra los difractogramas de los materiales calcinados, a diferencia de los catalizadores preparados por impregnación, en este caso sólo se observa el halo correspondiente a la sílice amorfa en un rango de 2θ entre 10 y 40° . Esto posiblemente estaría indicando que el tamaño de cristal de las partículas de NiO obtenidas por metodología One-Pot es menor que cuando se utiliza el método de impregnación. Lo cual está relacionado con las interacciones que tienen los iones de Ni y las micelas del agente estructurante que da lugar a partículas con una alta dispersión una vez que se genera el arreglo mesoporoso [30, 31].

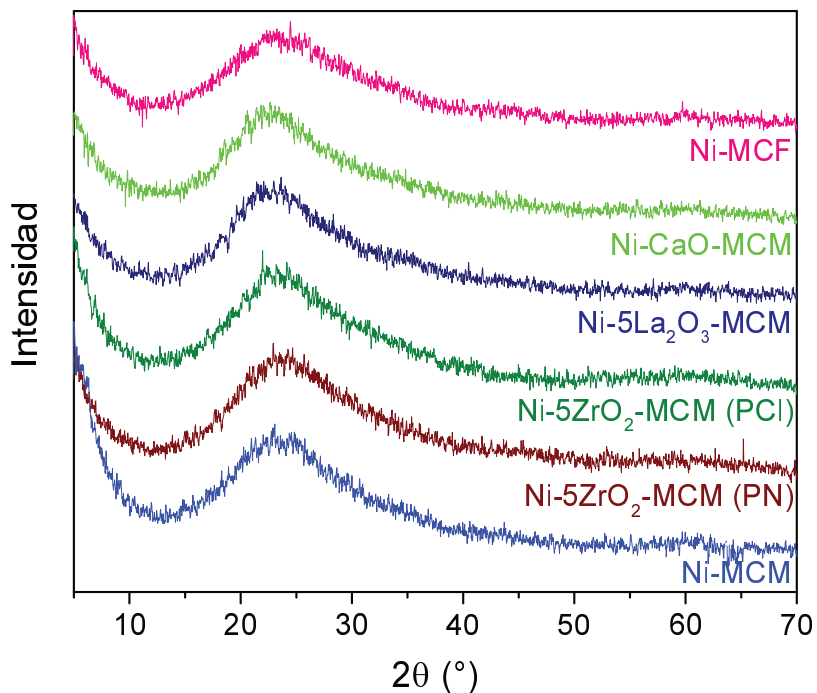


Figura VII.10. Difractogramas de los catalizadores de Ni preparados por el método One-Pot, calcinados.

La reducibilidad de las especies fue analizada mediante reducción a temperatura programada (TPR), las muestras fueron calentadas hasta 1000 °C en flujo de H₂ al 5% con una rampa de calentamiento de 10 °C/min (Figura VII.11). Los perfiles de consumo de hidrógeno obtenidos son anchos y aumentan por encima de los 400 °C y tienen un pico máximo cerca de los 580 °C. Estos perfiles corresponden a especies de níquel altamente dispersas, con fuerte interacción con el soporte o que se encuentran dentro de la estructura porosa del material [13, 26, 32]. El sólido Ni-MCM presenta además otro pico con un máximo cerca de 740 °C, indicando una mayor interacción con el soporte que los otros dos materiales.

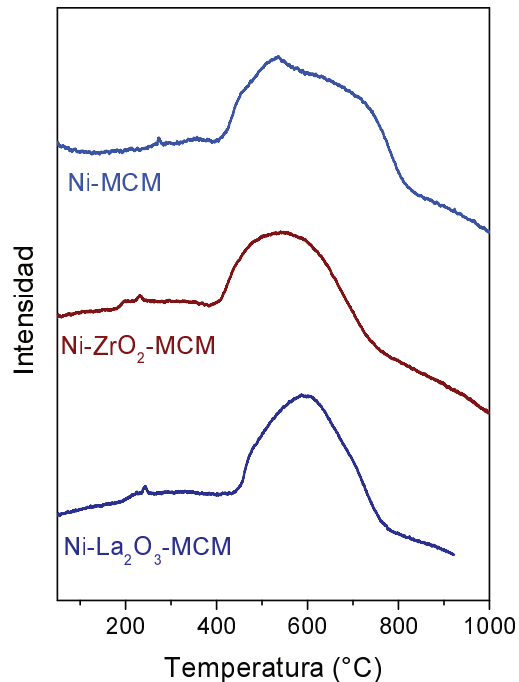


Figura VII.11. Perfiles de TPR para los catalizadores de Ni preparados por el método One-Pot. H₂ al 5%, con rampa de calentamiento 10 °C/min.

VII.3.2. Evaluación de la actividad catalítica

Los materiales preparados por metodología One-Pot fueron evaluados en la reacción de reformado seco de metano, bajo las mismas condiciones que fueron evaluados los catalizadores de níquel impregnados. La Figura VII.12 muestra el desempeño de los materiales durante la evaluación catalítica. De manera general, se observa un cambio notorio en la actividad de estos materiales comparado con los preparados por impregnación. Ningún catalizador supera la conversión de CH₄ calculada para el equilibrio (41%), lo cual estaría indicando que las propiedades de estos materiales no favorecen las reacciones de descomposición de metano y de Boudouard, generando así una mayor resistencia a la formación de especies carbonosas. Los materiales presentan un comportamiento más estable que los preparados por impregnación, sin embargo, nuevamente el material preparado sin la adición de dopante (Ni-MCM) fue el que mostró

un comportamiento más estable. Los materiales dopados con CaO y con La₂O₃ también presentaron una buena estabilidad disminuyendo su conversión sólo un 5% durante las 20 h de evaluación catalítica. Los dos materiales dopados con ZrO₂ presentaron un desempeño catalítico similar con una disminución en la conversión igual 10%, sin embargo, el catalizador Ni-ZrO₂-MCM (PCI) presentó una conversión 7% más alta que el material Ni-ZrO₂-MCM (PN) durante todo el periodo de evaluación. El catalizador Ni-MCF presentó un comportamiento similar al material preparado mediante impregnación sobre el soporte MCM (Ni/MCM ver Figura VII.4), presentando una conversión inicial del 40% y alcanzando un 30% después de 20 horas de evaluación.

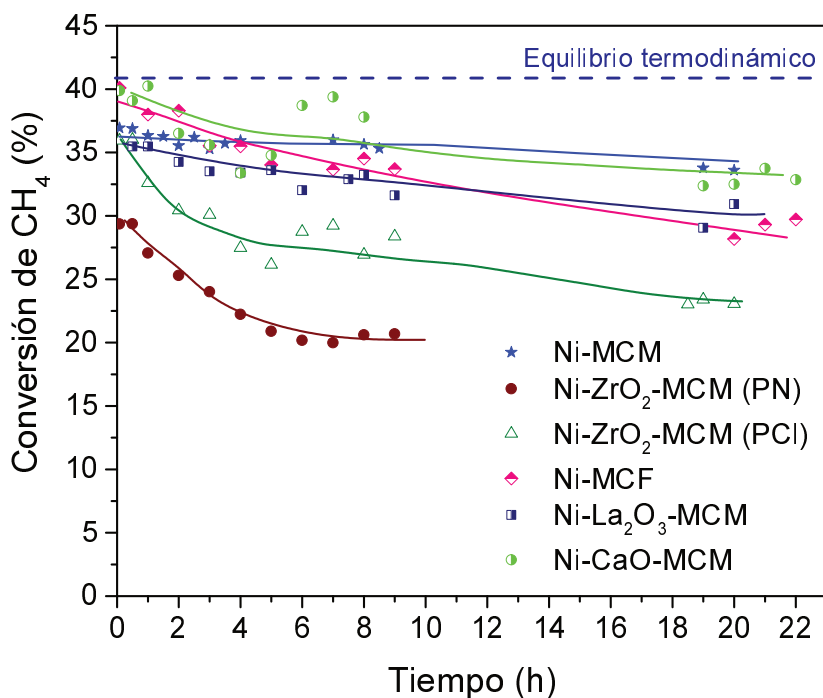


Figura VII.12. Evaluación catalítica de los catalizadores preparados por impregnación.

T = 600 °C, relación CO₂:CH₄:Ar de 1:1:1 y W/F = 2,22x10⁻⁵ g h/ mL.

El método One-Pot permitió obtener partículas de níquel de menor tamaño que las obtenidas por impregnación, logrando un comportamiento catalítico más estable bajo las condiciones de reacción evaluadas. Mediante esta ruta de síntesis se ha reportado la

obtención de partículas muy dispersas y confinadas dentro de la estructura del material, permitiendo el diseño de catalizadores altamente activos en diferentes reacciones [30]. Estos resultados son acordes a lo encontrado mediante TPR, donde se observa que el material que presentó un comportamiento más estable fue el que posee una mayor interacción con el soporte.

VII.3.3. Análisis de los catalizadores usados

El análisis de las especies presentes en los catalizadores usados se realizó mediante DRX y espectroscopía Raman. La Figura VII.13 presenta los difractogramas de los catalizadores después de ser evaluados en reacción, el único material que presentó un pico correspondiente a especies carbonosas y también una contribución de especies de NiO fue el catalizador Ni-ZrO₂-MCM (PCI). Este resultado es acorde con lo observado en la actividad catalítica, siendo este material el que presento una mayor desactivación con respecto a su actividad inicial. Esto muestra nuevamente, que al igual que los catalizadores impregnados, la desactivación del material está relacionada con la reoxidación de las especies de níquel y con la formación de carbón mediante la reacción de descomposición de CH₄ y de Boudouard [5, 6, 27]. El resto de los materiales presentó el halo correspondiente a la sílice amorfa y las señales de especies de Ni metálico.

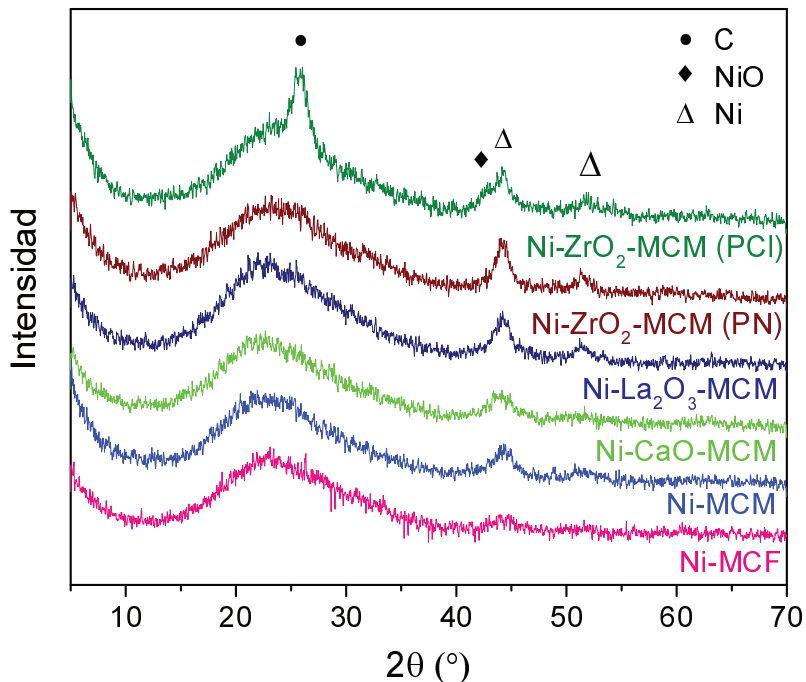


Figura VII.13. Difracción de rayos X para los catalizadores preparados por el método One-Pot usados en reacción a 600 °C.

La Figura VII.14 muestra los espectros Raman de los materiales usados, en los espectros se puede apreciar que los dos catalizadores dopados con Zr presentaron formación de carbón durante la evaluación catalítica, detectándose las bandas correspondientes a las señales D, G y D' del carbón grafitico a 1350, 1575 y 1600 cm^{-1} , respectivamente. En este caso fue posible detectarlos en ambos materiales debido a que la espectroscopía Raman es una técnica más sensible a la detección de estas especies que la difracción de Rayos X.

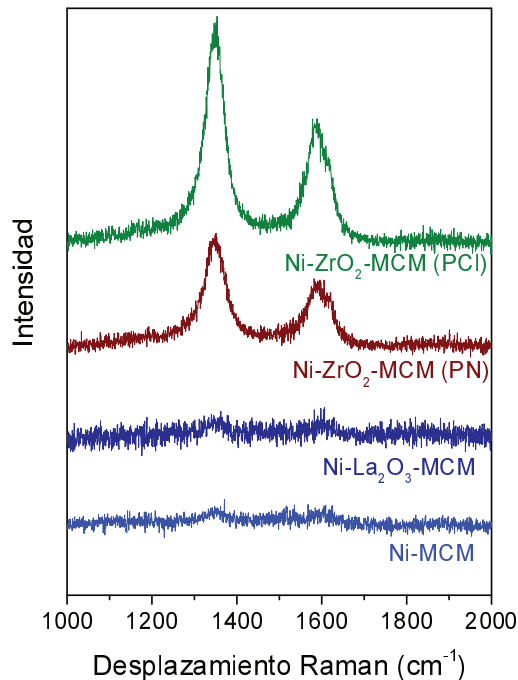


Figura VII.14. Espectros Raman para los catalizadores preparados por el método One-Pot usados en reacción a 600 °C.

Los catalizadores Ni-MCM, Ni-CaO-MCM y Ni-La₂O₃-MCM presentaron los mejores resultados de actividad y estabilidad catalítica en la reacción de DRM a 600 °C, mediante DRX y espectroscopía Raman (para los materiales Ni-MCM y Ni-La₂O₃-MCM) no se observaron contribuciones de especies carbonosas. Para confirmar la resistencia a la formación de carbón de estos catalizadores, los sólidos usados se analizaron mediante oxidación a temperatura programada. Los resultados de este análisis para los materiales dopados con La y Ca se muestran en la Figura VII.15, donde se observa que el material Ni-CaO-MCM no presenta formación de carbón durante la evaluación, al igual que el sólido Ni-MCM (no se muestra el perfil), mientras que el catalizador Ni-La₂O₃-MCM presentó un porcentaje bajo (3,7%) de carbón. Estos resultados complementan las demás caracterizaciones realizadas, resaltando la potencialidad de estos materiales como

catalizadores para la reacción de reformado seco de metano, especialmente los sólidos Ni-MCM y Ni-CaO-MCM.

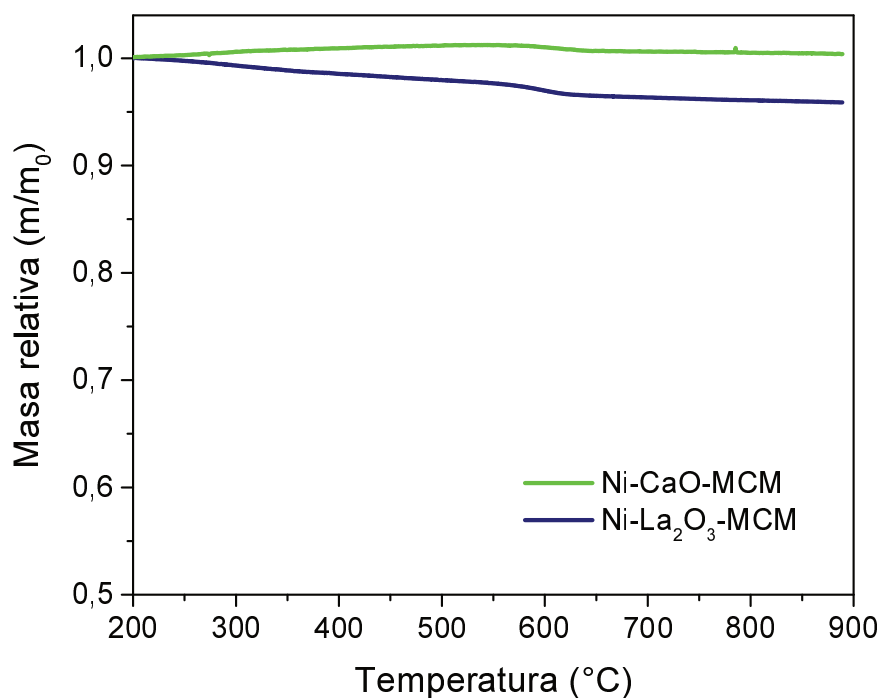


Figura VII.15. Oxidación a temperatura programada mediante TGA en atmósfera de aire, para los catalizadores Ni-CaO-MCM y Ni-La₂O₃-MCM usados en reacción de DRM a 600 °C. Flujo total 30 mL/min y rampa de 10 °C/min.

VII.4. Análisis de las especies de Ni mediante XPS

Las especies superficiales de Ni fueron analizadas mediante XPS para los materiales Ni/MCM y Ni-MCM, con el fin de comparar las propiedades de los catalizadores preparados por impregnación y One-Pot. Previo al análisis ambas muestras fueron reducidas a 600 °C x 3 h y posteriormente tratadas en flujo de H₂ al 5% en la cámara del XPS (400 °C x 10 minutos), los espectros fueron procesados usando el software CASAXPS corrigiendo el espectro con la señal del Si 2p a una energía de enlace de 103 eV. Las señales del Si 2s y el O 1s presentes en ambos materiales están centradas en 154,8

y 533 eV respectivamente, estas posiciones corresponden a la fotoemisión de los átomos de Si y O presentes en el soporte SiO₂.

La Figura VII.16 muestra los espectros en la región Ni 2p_{3/2}, para la muestra Ni/MCM se encuentra una señal principal a 852,3 eV asociada a especies de Ni metálico y hay una pequeña contribución a 855,2 eV relacionada con aglomerados de Ni²⁺ octaédricos [12, 39, 40]. En el caso de la muestra Ni-MCM la señal principal se encuentra a 856,9 eV, la cual está asociada a partículas muy pequeñas de Ni²⁺, también hay una contribución de especies de Ni⁰ pero ésta es menor que en el caso de la muestra Ni/MCM [12, 40]. Estos resultados son acordes a lo observado en DRX y TPR, ya que la muestra Ni-MCM tiene partículas de níquel tan pequeñas que no se detectan mediante difracción de rayos X y a su vez éstas tienen una mayor interacción con el soporte desplazando la reducibilidad de la muestra a temperaturas mayores.

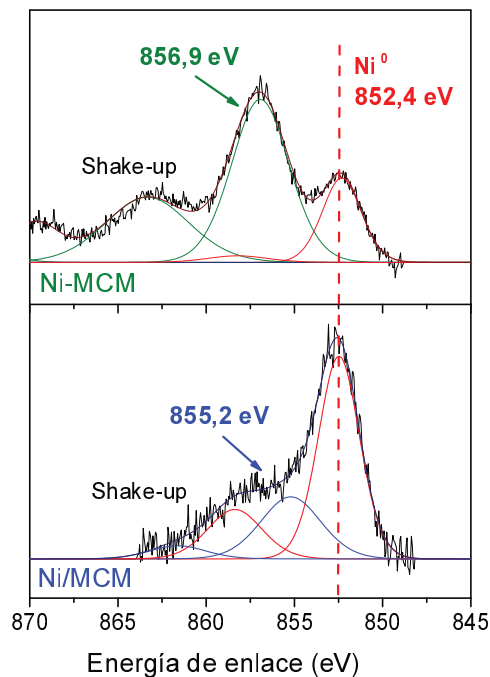


Figura VII.16. Espectros XPS en la región Ni2p_{3/2} para los catalizadores Ni-MCM y Ni/MCM, reducidos a 600 °C por 3 h.

VII.5. Efecto de la temperatura y estabilidad para el material Ni-MCM

La estabilidad estructural y el tamaño de las partículas de Ni en el material Ni-MCM después de ser usado en reacción a 600 °C, se analizó mediante microscopía TEM. La Figura VII.17 muestra las imágenes para el material reducido y después de ser usado en reacción a 600 °C por 20 h. Al medir el diámetro de 250 partículas, se determinó el tamaño medio de partícula en los dos sólidos, obteniendo que en ambos casos se observa una buena distribución con un tamaño de partícula medio de 3,2 y 5,2 nm para la muestra reducida y usada respectivamente. En la muestra usada Figura VII.17 c y d, también se observa que la estructura tipo panal de abeja característica de la MCM-41 se conserva después de ser usada en reacción, indicando una excelente estabilidad estructural y térmica de la muestra bajo una atmósfera de reacción.

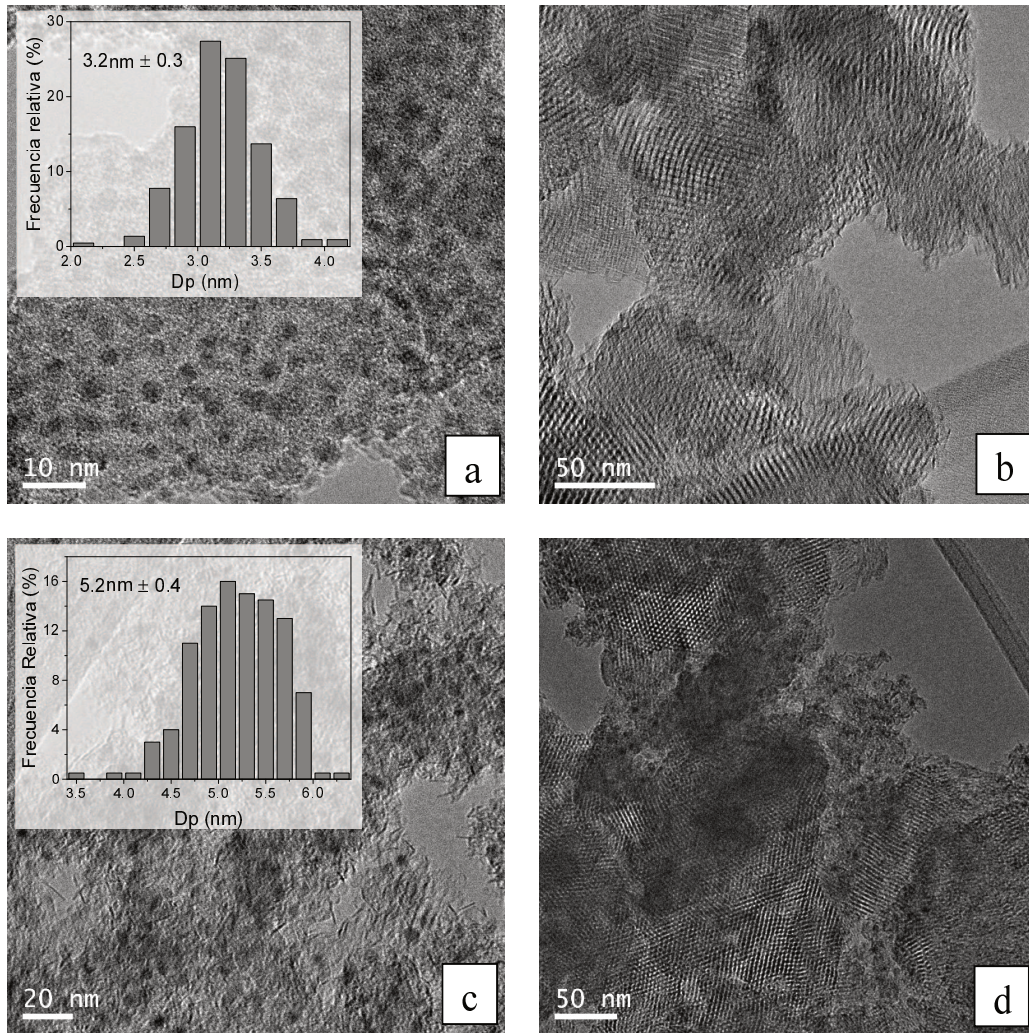


Figura VII.17. Imágenes TEM del catalizador Ni-MCM a,b) reducido c,d) usado 20 h.

La Figura VII.18 muestra los resultados de conversión de CH_4 y de CO_2 a diferentes temperaturas para el material Ni-MCM, en un rango de 600 a 750 °C. Cuando se aumentó la temperatura se obtuvo una mayor conversión, lo cual era esperado debido a que la reacción es altamente endotérmica [4]. Después de aumentar la temperatura hasta 750 °C se disminuyó nuevamente a 600 °C obteniendo la misma conversión inicial, este resultado muestra gran potencial de aplicación del catalizador Ni-MCM en este proceso. Cuando la reacción se da a altas temperaturas es posible que se presente sinterización del metal

activo si no hay una buena interacción metal-soporte [10], en este caso el catalizador tuvo una actividad estable hasta 750 °C bajo la atmósfera de reacción.

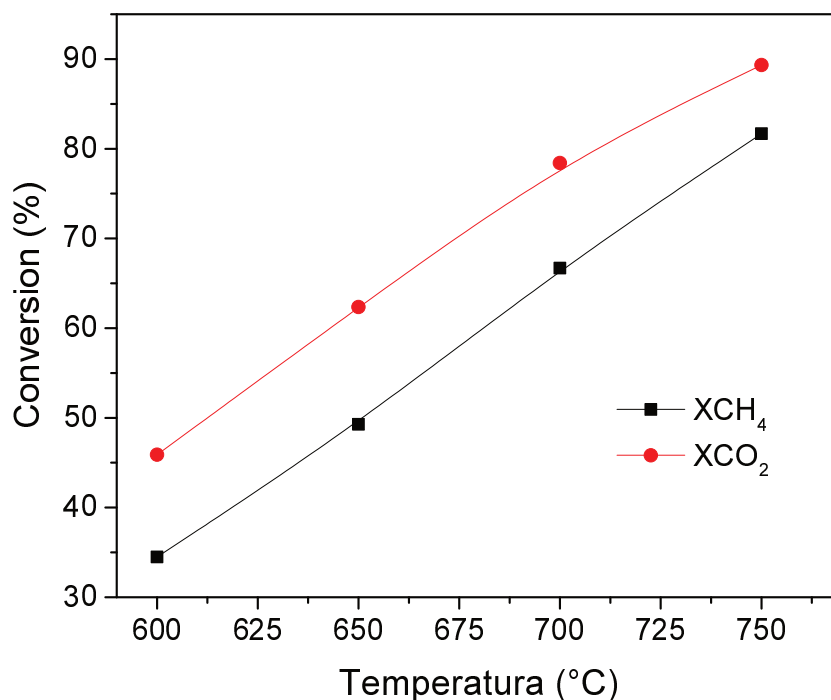


Figura VII.18. Conversión de metano en función de la temperatura de reacción. Relación CO₂:CH₄:Ar de 1:1:1 y W/F = 2,22x10⁻⁵ g h/ mL.

La Figura VII.19 muestra las relaciones H₂/CO e H₂/CH₄ obtenidas durante la evaluación a diferentes temperaturas. Se observa que a mayores temperaturas hay un mayor rendimiento a H₂, pasando de una relación H₂/CH₄ de 0,6 a 1,7 entre 600 y 750 °C respectivamente. La reacción de DRM también se ve favorecida notablemente con la temperatura alcanzando una relación H₂/CO = 0,97 a 750 °C.

Este comportamiento es acorde con las conversiones de CH₄ y CO₂ obtenidas a esta temperatura (Figura VII.18), las cuales son similares entre si dado que la reacción inversa del gas de agua se ve desfavorecida a altas temperaturas, mientras que la de DRM está termodinámicamente favorecida a temperaturas superiores a los 730 °C [4-6].

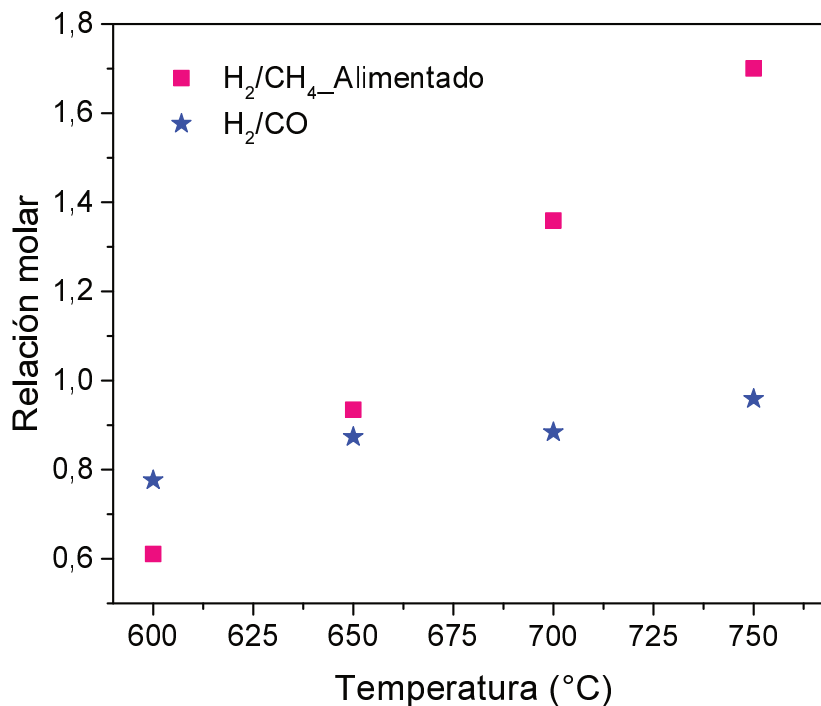


Figura VII.19. Relaciones H₂/CO e H₂/CH₄ para las diferentes temperaturas de reacción. Relación CO₂:CH₄:Ar de 1:1:1 y W/F = 2,22x10⁻⁵ g h/ mL.

La Figura VII.20 muestra el test de estabilidad de larga duración realizada para el material a 700 °C por 96 h. En esta Figura se observa que el material presentó un excelente desempeño durante las 96 h evaluadas, presentando conversiones de CH₄ y CO₂ estables durante el periodo evaluado. Este comportamiento es atribuido a un efecto de confinamiento de las partículas de Ni, ya que como se observa en las caracterizaciones realizadas para las especies de Ni presentes en este catalizador, además de ser muy pequeñas, tienen una fuerte interacción con el soporte. Esta interacción tiene un efecto preventivo ante la sinterización de las partículas de Ni, ya que al estar confinadas se limita la migración de los cristales.

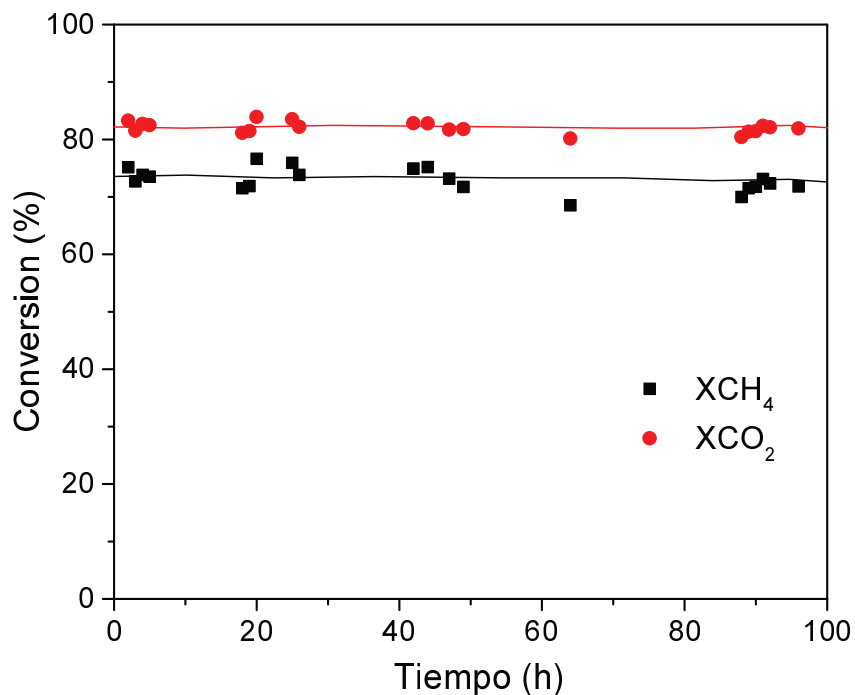


Figura VII.20. Test de estabilidad de larga duración para Ni-MCM. T = 700 °C, relación CO₂:CH₄:Ar de 1:1:1 y W/F = 2,57x10⁻⁵ g h/ mL.

La Tabla VII.5 compara la actividad catalítica obtenida para diferentes catalizadores basados en Ni reportados en la literatura. Los test de larga duración fueron realizados en la reacción de reformado seco de metano bajo las condiciones descritas en la tabla. De manera general se observa que la actividad catalítica del material Ni-MCM es competitiva con los resultados obtenidos en la literatura, siendo en algunos casos levemente superior.

Ha et al. prepararon un catalizador por impregnación con un 2,5% de Ni sobre un soporte de MgO.Al₂O₃, éste fue evaluado a un W/F menor (5,88x10⁻⁶ g.h/mL) que el utilizado para el material desarrollado en este capítulo (2,57x10⁻⁵ g.h/mL) [27]. Sin embargo, el test de estabilidad se realizó a 750 °C (por 160 h), el valor de conversión (80%) fue similar al obtenido cuando se evaluó el efecto de la temperatura para el material Ni-MCM a 750 °C (Figura VII.18) [27]. En el caso de Abdulrasheed et al. los catalizadores se prepararon por el método One-Pot con un 5% de carga metálica sobre un

soporte KCC, la evaluación se realizó a W/F menor ($3,36 \times 10^{-6}$ g.h/mL) que el utilizado para Ni-MCM a una temperatura de 750 °C (72 h) [41].

A la temperatura que se evaluaron estas dos estabilidades (750 °C), la reacción de DRM se encuentra termodinámicamente más favorecida que a la que se evaluó el test de larga duración para el material Ni-MCM (700 °C) [4]. De igual manera sucede con los materiales que fueron evaluados a 800 °C [42-44]. Liu et al. prepararon un catalizador con 6% de Ni por el método One-Pot sobre KIT-6, la estabilidad se realizó a 800 °C (100 h) obteniendo un valor estable de 88% únicamente por 100 h, después de este tiempo comenzó a desactivarse hasta llegar a 76% en 180 h de evaluación [43]. Los otros dos materiales evaluados a 800 °C (Ni5%/MCM y Ni5%-SiO₂-Al₂O₃) presentaron conversiones inferiores a Liu et al. alejándose del valor del equilibrio termodinámico para esta temperatura ($X_{CH_4} \approx 95\%$) [42, 44].

Wang et al. preparó un catalizador con 12,3% de Ni encapsulado dentro de una estructura yolk-shell de SiO₂, el material fue estable a 700 °C (30 h) con una conversión de metano de 70% [45]. El catalizador preparado en esta tesis (Ni-MCM) tiene una carga metálica menor (8,8%) y una mayor actividad catalítica ($X_{CH_4} = 74\%$) durante 96 h de evaluación, cabe destacar igualmente que la ruta de preparación es más simple y económica que el preparado por Wang et al [45]. El resto de los materiales que fueron evaluados a 700 °C, emplearon valores de W/F mayores y presentaron conversiones de metano similares al material Ni-MCM. Estos resultados muestran que el catalizador Ni-MCM sin la adición de dopantes presenta una actividad y estabilidad en la reacción de DRM comparables a los reportados previamente empleando soportes MCM-41 dopados.

Tabla VII.5. Resumen comparativo de test de larga duración para catalizadores de Ni en la reacción de DRM.

Material	T (°C)	tiempo/XCH₄	W/F (g h/mL)	Referencia
Ni-MCM Ni 8,8%	700 °C	96h/74%	2,57x10 ⁻⁵	Esta Tesis
Ni@SiO ₂ Ni 12,3%	700 °C	30h/70%	1,67x10 ⁻⁵	Wang et al. [45]
NiCe/SBA-16 Ni 5%, Ce 14,7%	700 °C	100h/68%	2,22x10 ⁻⁵	Zhang et al. [46]
Ni-SBA-15 Ni-KIT-6 Ni 5%	700 °C	100h/75%	4,44x10 ⁻⁵	Zhang et al. [47]
Ni-KIT-6 Ni 6%	800 °C	100h/88% 180h/76%	6,41x10 ⁻⁵ g	Liu et al. [43]
Ni-Ga/MCM-41 Ni 5%, Ga 1%	800 °C	25h/77%	2,54x10 ⁻⁵	Ibrahim et al. [42]
Ni/KCC-1	750 °C	72h/90%	3,33x10 ⁻⁶	Abdulrasheed et al. [41]
NiSiO ₂ Al ₂ O ₃	700 °C 800 °C	100h/80% 200h/85%	6,67x10 ⁻⁵	Xiang et al. [44]
LaNi/MgOAl ₂ O ₃ Ni 2,5%	750 °C	160h/80%	5,88x10 ⁻⁶	Ha et al. [27]

Para cuantificar las especies carbonosas en los materiales (Ni-MCM y Ni/MCM) después de ser evaluados en reacción, se realizaron experimentos de oxidación a temperatura programada tanto para las muestras usadas a 600 °C x 20 h como para la obtenida del test de larga duración, empleando un calentamiento desde 200 a 720 °C con una rampa de 10 °C/min. Los resultados de esta experiencia son mostrados en la Figura VII.21, donde se puede corroborar la alta resistencia que tiene la muestra Ni-MCM a la formación de carbón. Cuando ésta se evaluó a 600 °C x 20 horas no mostró presencia de especies carbonosas y durante el test de larga duración únicamente obtuvo un 1,8% en peso de carbón después de 96 h de reacción. A diferencia de la muestra Ni-MCM, la muestra Ni/MCM presentó una gran formación de carbón durante la evaluación catalítica alcanzando un 59,3% en peso durante la evaluación a 600 °C por 20 h.

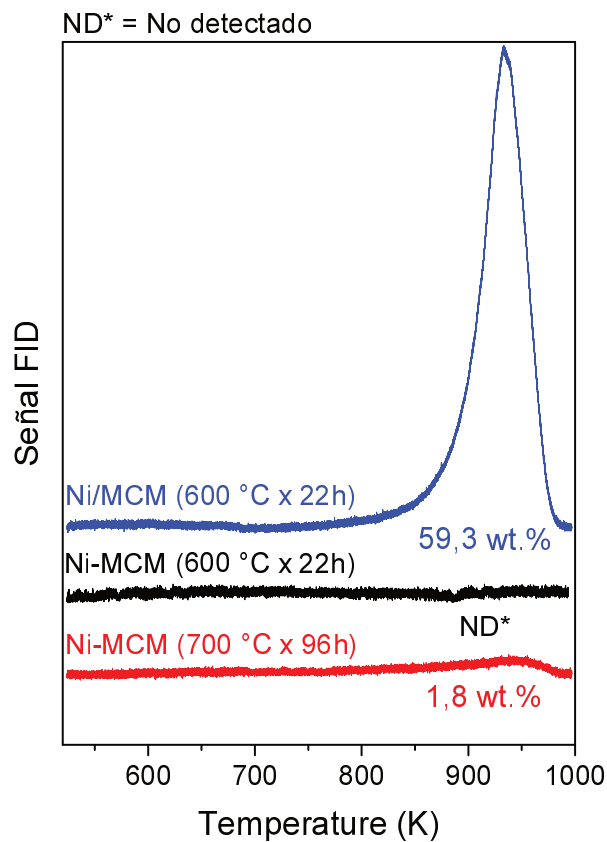


Figura VII.21. Perfiles de oxidación a temperatura programada para los materiales Ni/MCM y Ni-MCM usados.

Los resultados obtenidos para las muestras 10Ni/MCM y 5Ni-MCM, sugieren que el método de incorporación influye significativamente en la actividad del catalizador. La síntesis One-Pot permite obtener partículas de Ni más pequeñas, activas, estables y selectivas bajo las condiciones de reacción evaluadas. Este método también permitió obtener catalizadores con alta resistencia a la formación de carbón, resultado que es importante ya que una de las principales desventajas de esta reacción es que los reactivos poseen una baja relación molar hidrógeno/carbono ($H/C = 2$), en comparación al reformado con vapor ($H/C = 6$), lo cual hace más propenso a los catalizadores basados en Ni a formar grandes cantidades de coque [10, 20].

VII.6. Conclusiones

Los resultados obtenidos para los catalizadores preparados por el método One-Pot mostraron que éste permite obtener partículas de Ni más pequeñas, activas y estables bajo las condiciones de reacción evaluadas. Por otro lado, la adición de Zr como promotor tanto en el soporte como en las síntesis One-Pot de los catalizadores, no generó mejoras en la actividad del material en la reacción de reformado seco de metano.

Los materiales Ni-MCM mostró una alta conversión de metano y un buen desempeño catalítico, tanto a 600 °C (20 h) como a 700 °C (96 h). La alta estabilidad de este material podría estar relacionada a las especies de Ni²⁺ con fuerte interacción con el soporte observadas mediante TPR y XPS. Adicionalmente, éste catalizador posee una excelente estabilidad estructural, ya que mediante microscopía TEM se observó que la estructura mesoporosa se mantiene después de ser usado en reacción.

Los resultados de Raman y DRX de los materiales usados, mostraron que los materiales que tienen una mayor desactivación presentan formación de especies carbonosas y picos de difracción del óxido de níquel. Esto implica que la desactivación de los materiales está relacionada con la re-oxidación de las especies metálicas y con la formación de carbón debido a las reacciones de descomposición de metano y de Boudouard.

Los materiales Ni-CaO-MCM y Ni-MCM, presentaron una buena estabilidad y actividad catalítica a 600 °C, así como también una alta resistencia a la formación de carbón. Estas características hacen que estos catalizadores sean prometedores para ser empleados en un reactor de membrana para la producción de hidrógeno de alta pureza.

VII.7. Referencias

- [1] J.H. Lunsford, Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century, *Catal. Today*, 63 (2000) 165–174.
- [2] U. Olsbye, T. Wurzel, L. Mleczko, Kinetic and Reaction Engineering Studies of Dry Reforming of Methane over a Ni/La/Al₂O₃ Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 5180-5188.
- [3] T. Wurzel, M. S., L. Mleczko, Reaction engineering investigations of CO₂ reforming in a fluidized-bed reactor, *Chem. Eng. Sci.*, 55 (2000) 3955-3966.
- [4] M.K. Nikoo, N.A.S. Amin, Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation, *Fuel Process. Technol.*, 92 (2011) 678-691.
- [5] S. Wang, G.Q. Lu, G.J. Millar, Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art, *Energy Fuels*, 10 (1996) 896-904.
- [6] D. Pakhare, J. Spivey, A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 7813-7837.
- [7] B. Faroldi, J. Múnera, J.M. Falivene, I.R. Ramos, Á.G. García, L.T. Fernández, S.G. Carrazán, L. Cornaglia, Well-dispersed Rh nanoparticles with high activity for the dry reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (2017) 16127-16138.
- [8] L. Yue, J. Li, C. Chen, X. Fu, Y. gong, X. Xia, J. Hou, C. Xiao, X. Chen, L. Zhao, G. Ran, H. Wang, Thermal-stable Pd@mesoporous silica core-shell nanocatalysts for dry reforming of methane with good coke-resistant performance, *Fuel*, 218 (2018) 335-341.
- [9] J.M. Lavoie, Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation, *Front. Chem.*, 2 (2014) 81.

- [10] N.A.K. Aramouni, J.G. Touma, B.A. Tarboush, J. Zeaiter, M.N. Ahmad, Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 82 (2018) 2570-2585.
- [11] J. Zhang, F. Li, Coke-resistant Ni@SiO₂ catalyst for dry reforming of methane, *Appl. Catal., B*, 176-177 (2015) 513-521.
- [12] S. Das, J. Ashok, Z. Bian, N. Dewangan, M.H. Wai, Y. Du, A. Borgna, K. Hidajat, S. Kawi, Silica-Ceria sandwiched Ni core-shell catalyst for low temperature dry reforming of biogas: Coke resistance and mechanistic insights, *Appl. Catal., B*, 230 (2018) 220-236.
- [13] D. Liu, R. Lau, A. Borgna, Y. Yang, Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts, *Appl. Catal., A*, 358 (2009) 110-118.
- [14] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), (2002).
- [15] A.K. Chatterjee, 8 - X-Ray Diffraction, in: V.S. Ramachandran, J.J. Beaudoin (Eds.) *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2001, pp. 275-332.
- [16] J. Múnera, B. Faroldi, L. Cornaglia, *Nanoparticle Design and Characterization for Catalytic Applications in Sustainable Chemistry* CHAPTER 10 The Royal Society of Chemistry 2019.
- [17] E. Lovell, Y. Jiang, J. Scott, F. Wang, Y. Suhardja, M. Chen, J. Huang, R. Amal, CO₂ reforming of methane over MCM-41-supported nickel catalysts: altering support acidity by one-pot synthesis at room temperature, *Appl. Catal., A*, 473 (2014) 51-58.
- [18] S. Yasyerli, S. Filizgok, H. Arbag, N. Yasyerli, G. Dogu, Ru incorporated Ni-MCM-41 mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Effects of Mg addition, feed composition and temperature, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 4863-4874.

- [19] H. Arbag, S. Yasyerli, N. Yasyerli, G. Dogu, Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 2296-2304.
- [20] M. Usman, W.M.A. Wan Daud, H.F. Abbas, Dry reforming of methane: Influence of process parameters-A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 45 (2015) 710-744.
- [21] B. Zhang, F. Xie, J. Yuan, L. Wang, B. Deng, Meerwein-Ponndorf-Verley reaction of acetophenone over ZrO₂-La₂O₃/MCM-41: Influence of loading order of ZrO₂ and La₂O₃, *Catal. Commun.*, 92 (2017) 46-50.
- [22] N. Cakiryilmaz, H. Arbag, N. Oktar, G. Dogu, T. Dogu, Effect of W incorporation on the product distribution in steam reforming of bio-oil derived acetic acid over Ni based Zr-SBA-15 catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43 (2018) 3629-3642.
- [23] N. Cakiryilmaz, H. Arbag, N. Oktar, G. Dogu, T. Dogu, Catalytic performances of Ni and Cu impregnated MCM-41 and Zr-MCM-41 for hydrogen production through steam reforming of acetic acid, *Catal. Today*, 323 (2019) 191-199.
- [24] L. Qian, Z. Ma, Y. Ren, H. Shi, B. Yue, S. Feng, J. Shen, S. Xie, Investigation of La promotion mechanism on Ni/SBA-15 catalysts in CH₄ reforming with CO₂, *Fuel*, 122 (2014) 47-53.
- [25] L. Yao, J. Shi, H. Xu, W. Shen, C. Hu, Low-temperature CO₂ reforming of methane on Zr-promoted Ni/SiO₂ catalyst, *Fuel Process. Technol.*, 144 (2016) 1-7.
- [26] D. Liu, X.Y. Quek, W.N.E. Cheo, R. Lau, A. Borgna, Y. Yang, MCM-41 supported nickel-based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: Effect of strong metal-support interaction, *J. Catal.*, 266 (2009) 380-390.
- [27] Q.L.M. Ha, U. Armbruster, C. Kreyenschulte, H. Atia, H. Lund, H.T. Vuong, S. Wohlrab, Stabilization of low nickel content catalysts with lanthanum and by citric acid

assisted preparation to suppress deactivation in dry reforming of methane, *Catal. Today*, 334 (2019) 203-214.

[28] N.D. Charisiou, L. Tzounis, V. Sebastian, S.J. Hinder, M.A. Baker, K. Polychronopoulou, M.A. Goula, Investigating the correlation between deactivation and the carbon deposited on the surface of Ni/Al₂O₃ and Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalysts during the biogas reforming reaction, *Appl. Surf. Sci.*, 474 (2019) 42-56.

[29] R. Escribano, J.J. Sloan, N. Siddique, N. Sze, T. Duve, Raman spectroscopy of carbon-containing particles, *Vib. Spectrosc.*, 26 (2001) 179-186.

[30] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, Heterogeneous Catalysts for the One-Pot Synthesis of Chemicals and Fine Chemicals, *Chem.*, 111 (2011) 1072–1133.

[31] E. Ozdogan, T. Dogu, G. Dogu, Ni-MCM-41 Type Mesoporous Catalysts Synthesized by One-Pot Hydrothermal Procedure for Steam Reforming of Ethanol, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 5 (2007) 111.

[32] L.K.C. de Souza, J.J.R. Pardaul, J.R. Zamian, G.N. da Rocha Filho, C.E.F. da Costa, Influence of the incorporated metal on template removal from MCM-41 type mesoporous materials, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 106 (2011) 355-361.

[33] M. Aguiar, B.B. Cazula, L.M. Saragiotto Colpini, C.E. Borba, F. Alves da Silva, F.B. Noronha, H.J. Alves, Si-MCM-41 obtained from different sources of silica and its application as support for nickel catalysts used in dry reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, 44 (2019) 32003-32018.

[34] E. Dündar-Tekkaya, Y. Yürüm, Mesoporous MCM-41 material for hydrogen storage: A short review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (2016) 9789-9795.

[35] M. Ye, Y. Tao, F. Jin, H. Ling, C. Wu, P.T. Williams, J. Huang, Enhancing hydrogen production from the pyrolysis-gasification of biomass by size-confined Ni catalysts on acidic MCM-41 supports, *Catal. Today*, 307 (2018) 154-161.

- [36] R.Y. Abrokwah, V.G. Deshmane, D. Kuila, Comparative performance of M-MCM-41 (M: Cu, Co, Ni, Pd, Zn and Sn) catalysts for steam reforming of methanol, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 425 (2016) 10-20.
- [37] O. Daoura, S. Daher, M.-N. Kaydouh, N. El Hassan, P. Massiani, F. Launay, M. Boutros, Influence of the swelling agents of siliceous mesocellular foams on the performances of Ni-based methane dry reforming catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43 (2018) 17205-17215.
- [38] O. Daoura, M.-N. Kaydouh, N. El-Hassan, P. Massiani, F. Launay, M. Boutros, Mesocellular silica foam-based Ni catalysts for dry reforming of CH₄ (by CO₂), *J. CO₂ Util.*, 24 (2018) 112-119.
- [39] A.M. Tarditi, N. Barroso, A.E. Galetti, L.A. Arrúa, L. Cornaglia, M.C. Abello, XPS study of the surface properties and Ni particle size determination of Ni-supported catalysts, *Surf. Interface Anal.*, 46 (2014) 521-529.
- [40] B. Solsona, P. Concepción, S. Hernández, B. Demicol, J.M.L. Nieto, Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO–CeO₂ mixed oxides catalysts, *Catal. Today*, 180 (2012) 51-58.
- [41] A.A. Abdulrasheed, A.A. Jalil, M.Y.S. Hamid, T.J. Siang, N.A.A. Fatah, S.M. Izan, N.S. Hassan, Dry reforming of methane to hydrogen-rich syngas over robust fibrous KCC-1 stabilized nickel catalyst with high activity and coke resistance, *Int. J. Hydrogen Energy*, (2019).
- [42] A.A. Ibrahim, A.A. Al-Fatesh, H. Atia, A.H. Fakeeha, S.O. Kasim, A.E. Abasaed, Influence of promoted 5% Ni/MCM-41 catalysts on hydrogen yield in CO₂ reforming of CH₄, *Int. J. Energy Res*, 42 (2018) 4120-4130.
- [43] Z. Liu, J. Zhou, K. Cao, W. Yang, H. Gao, Y. Wang, H. Li, Highly dispersed nickel loaded on mesoporous silica: One-spot synthesis strategy and high performance as

catalysts for methane reforming with carbon dioxide, *Appl. Catal., B*, 125 (2012) 324-330.

[44] X. Xiang, H. Zhao, J. Yang, J. Zhao, L. Yan, H. Song, L. Chou, One-Pot Synthesis of Ordered Mesoporous NiSiAl Oxides for Catalyzing CO₂ Reforming of CH₄, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016 (2016) 3396-3404.

[45] C. Wang, X. Jie, Y. Qiu, Y. Zhao, H.A. Al-Megren, S. Alshihri, P.P. Edwards, T. Xiao, The importance of inner cavity space within Ni@SiO₂ nanocapsule catalysts for excellent coking resistance in the high-space-velocity dry reforming of methane, *Appl. Catal., B*, 259 (2019) 118019.

[46] S. Zhang, S. Muratsugu, N. Ishiguro, M. Tada, Ceria-Doped Ni/SBA-16 Catalysts for Dry Reforming of Methane, *ACS Catal.*, 3 (2013) 1855-1864.

[47] Q. Zhang, T. Zhang, Y. Shi, B. Zhao, M. Wang, Q. Liu, J. Wang, K. Long, Y. Duan, P. Ning, A sintering and carbon-resistant Ni-SBA-15 catalyst prepared by solid-state grinding method for dry reforming of methane, *J. CO₂ Util.*, 17 (2017) 10-19.

Capítulo VIII

Catalizadores de Ni para la producción de H₂ en reactor de membrana

Los catalizadores Ni-MCM y Ni-CaO-MCM fueron evaluados en un reactor de membrana realizando variaciones en la composición del flujo de alimentación, lo cual permitió favorecer la producción de H₂. Por un lado, se evaluó el reformado seco de metano alimentando relaciones molares de CO₂/CH₄ de 1 y 1,9, empleando estas mismas relaciones se adicionó un 5% de oxígeno a la corriente de alimentación con el fin de aumentar la conversión de metano mediante reacciones de reformado combinado.

Con el fin de comparar los resultados de los dos catalizadores, entre sí y con la literatura, se analizaron distintos parámetros que permiten caracterizar el funcionamiento de los reactores de membrana como lo son la recuperación de H₂ y la relación H₂ permeado/CH₄ alimentado. El material Ni-MCM presentó una buena actividad y estabilidad en las reacciones de reformado seco y combinado de metano, demostrando su potencialidad para la producción de H₂ en reactores de membrana.

VIII.1. Introducción

El hidrógeno es una fuente de energía que plantea solucionar muchos problemas relacionados con el cambio climático, la seguridad energética y la contaminación del aire [1]. La producción de este gas a nivel industrial se realiza normalmente a partir del reformado de gas natural, este sistema de reacción es endotérmico y opera a temperaturas superiores a los 850 °C [2]. Luego de esto, se lleva a cabo el proceso de reacción del gas de agua (WGS) a alta y baja temperatura y finalmente se realiza la etapa de purificación de hidrógeno [2]. Esta ruta convencional de producción sólo es eficiente a gran escala,

donde se optimizan los sistemas de aprovechamiento de calor y de producción energética [3].

El reformado de metano con CO_2 (DRM) es un proceso atractivo, ya que además de la producción de H_2 también contribuye a la reducción de emisiones de los principales gases de efecto invernadero, sin embargo, es una reacción altamente endotérmica y se encuentra limitada por el equilibrio termodinámico [4, 5]. Este proceso puede verse favorecido al ser acoplado con una reacción exotérmica, como por ejemplo con la oxidación parcial de metano con O_2 (POM), esto permitiría obtener ventajas económicas y modificar la relación H_2/CO variando las concentraciones de O_2 y CO_2 [6]. Otra manera de mejorar la eficiencia de este proceso es integrar la reacción con la recuperación de hidrógeno en una sola etapa, lo cual se realiza a través de un reactor de membrana (RM) [2, 7, 8]. Estos reactores permiten obtener conversiones altas empleando temperaturas de operación más bajas que en un reactor convencional de lecho fijo, y además se puede obtener una corriente de hidrógeno puro [9-11].

Se han empleado diferentes tipos de membranas que permiten la separación de hidrógeno en reacciones de reformado: membranas cerámicas, de vidrio poroso y membranas basadas en películas de paladio [2, 12]. Dentro de éstas, las membranas basadas en Pd o aleaciones de Pd son unas de las más usadas debido a que son altamente selectivas a H_2 [8, 9, 11]. Cuando se usan reactores de membrana para desplazar el equilibrio de la reacción, es necesario emplear materiales catalíticos altamente eficientes y que eviten la formación o deposición de especies carbonosas sobre la superficie del material, debido a que éstas pueden causar la degradación de la membrana [4].

En este capítulo se presentan los resultados de la evaluación catalítica en un reactor de membrana de los catalizadores Ni-MCM y Ni-CaO-MCM con diferentes condiciones de alimentación y relaciones $\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{Ar}$ de 1:1:0:4,5 (DRM1), 1,9:1:0:3,6 (DRM1,9),

1:1:0,3:4,2 (CRM1) y 1,9:1:0,3:3,3 (CRM1,9). Los resultados de las evaluaciones catalíticas de estos materiales se presentaron en el Capítulo V.II para la reacción DRM ($\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$) a 600 °C. Ambos catalizadores presentaron buena actividad, estabilidad y resistencia a la formación de carbón, lo cual permitió su evaluación en un reactor de membrana.

VIII.2. Propiedades de los materiales Ni-MCM y Ni-CaO-MCM

Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Ni-MCM y Ni-CaO-MCM fueron detalladas en el Capítulo VII. Estos materiales poseen estructura mesoporosa (tipo MCM-41) y fueron preparados a partir de una solución de silicato de sodio, la cual fue obtenida durante el proceso de extracción de sílice a partir de las cenizas de la cáscara de arroz. La incorporación del dopante (Ca) y/o del níquel se realizó durante la preparación del gel de síntesis del material (método One-Pot). El tratamiento hidrotérmico del gel fue realizado en un horno microondas por 5 h a 70 °C, finalmente el sólido fue lavado con agua, secado a 80 °C y calcinado a 550 °C.

La caracterización completa de los catalizadores mostró que las nanopartículas de Ni obtenidas son pequeñas, presentan una fuerte interacción con el soporte y están altamente distribuidas en la estructura mesoporosa. Cuando se evaluaron catalíticamente en DRM a 600 °C los materiales exhibieron buena actividad y estabilidad durante 22 h, y además presentaron alta resistencia a la formación de carbón. Particularmente en el caso del catalizador Ni-MCM, con nanopartículas de Ni de 3,2 nm, se realizó un test de estabilidad de larga duración a 700 °C, exhibiendo un excelente comportamiento durante 96 h de reacción. Por estas razones, los catalizadores Ni-MCM y Ni-CaO-MCM fueron seleccionados para ser evaluados en un reactor de membrana (RM), con el fin de obtener hidrógeno de alta pureza a partir de las reacciones de reformado seco y reformado combinado de metano.

VIII.3. Evaluación de los materiales en el reformado de metano

Los catalizadores fueron probados a 550 °C en un reactor convencional de lecho fijo previamente a realizar las medidas en el reactor de membrana. Ambos sólidos se evaluaron en el reformado seco y combinado de metano empleando una altura de lecho de 1,2 cm, esta altura es la que se colocó por encima de la membrana para que el oxígeno alimentado (cuando se evalúa el reformado combinado) no entre en contacto con la aleación de Pd-Ag. El flujo total de reacción fue de 32,5 mL/min, con un W/F de $7,69 \times 10^{-5}$ g h/mL y variando la composición del flujo de alimentación con relaciones CO₂:CH₄:O₂:Ar de 1:1:0:4,5 (DRM1), 1,9:1:0:3,6 (DRM1,9), 1:1:0,3:4,2 (CRM1) y 1,9:1:0,3:3,3 (CRM1,9). Después de medir cada condición de alimentación, se repitió la medida de DRM1 para evaluar si el catalizador había perdido actividad.

La relación H₂/CO teórica para las alimentaciones de DRM1 y DRM1,9 se estimó a partir de la Ecuación VIII.1, la cual permite calcular esta relación a partir de las conversiones de metano y dióxido de carbono. Esta expresión se deduce del balance de moles considerando únicamente la reacción de DRM y la reacción inversa del gas de agua (RWGS).

$$\frac{H_2}{CO} = \left(3 - \frac{XCO_2}{XCH_4} R \right) / \left(1 + \frac{XCO_2}{XCH_4} R \right) \quad \text{Ecuación VIII. 1}$$

Donde R es la relación molar de alimentación CO₂/CH₄, XCO₂ y XCH₄ son las conversiones de dióxido de carbono y metano, respectivamente.

Los resultados de la evaluación catalítica bajo las diferentes condiciones de alimentación se presentan en la Tabla VIII.1, en ésta se observa que la conversión de metano incrementa para ambos sólidos al aumentar la relación de CO₂/CH₄ de 1 a 1,9. Además, cuando se agrega oxígeno a la corriente de la alimentación (CRM), la conversión

de metano aumenta mientras que la de dióxido de carbono disminuye, indicando que ocurren las reacciones de oxidación de metano. Para el catalizador Ni-CaO-MCM no se evaluó la condición de CRM1,9 debido a que cuando se realizó la medida de CRM1 se observó una desactivación parcial, posiblemente debido a una re-oxidación del níquel cuando se expuso a una alimentación con O₂.

Tabla VIII.1. Comportamiento catalítico de los materiales Ni-MCM y Ni-CaO-MCM, evaluado en reactor de lecho fijo para diferentes composiciones de alimentación.

Parámetro	Material	CO ₂ :CH ₄ :O ₂ :Ar			
		1:1:0:4,5	1,9:1:0:3,6	1:1:0,3:4,2	1,9:1:0,3:3,3
XCH ₄ ^a	Ni-MCM	34,6	42,1	51,0	56,4
	Ni-CaO-MCM	36,0	41,8	35,7	NM ^e
XCO ₂ ^a	Ni-MCM	45,0	33,3	12,0	13,7
	Ni-CaO-MCM	45,1	32,7	2,4	NM ^e
H ₂ /CO _t	Ni-MCM	0,74 ^b	0,59 ^b	1,20 ^d	0,91 ^d
	Ni-CaO-MCM	0,77 ^b	0,60 ^b	1,20 ^d	0,91 ^d
H ₂ /CO _m ^c	Ni-MCM	0,85	0,72	1,3	1,1
	Ni-CaO-MCM	0,69	0,60	1,1	NM ^e
XCH ₄ ^d (simulada)		39,4	48,3	57,7	63,2
XCO ₂ ^d (simulada)		49,7	36,4	16,4	17,5
H ₂ /CH ₄ _alimentado (simulada)		0,68	0,76	0,89	0,88

^a Conversiones de metano y dióxido de carbono. Masa de catalizador: 0,15 g; temperatura de reacción: 550 °C y W/F: 7,69x10⁻⁵ g h/mL.

^b Calculada con la ecuación VIII.1.

^c Medida mediante cromatografía gaseosa.

^d Calculadas con el programa Unisim Design empleando un reactor de Gibbs de dimensiones similares al utilizado experimentalmente.

^e NM: no medido.

Las relaciones medidas de H_2/CO son mayores cuando la relación CO_2/CH_4 es igual a 1. Lo cual se debe a que el exceso de CO_2 en la mezcla de reactivos, con respecto a la relación estequiométrica para la reacción de reformado seco ($CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2H_2 + 2CO$), favorece la reacción inversa del gas de agua (RWGS) ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$). Este proceso consume el CO_2 y el H_2 producido disminuyendo la relación H_2/CO en la corriente de salida. En condiciones de DRM, los catalizadores Ni-MCM y Ni-CaO-MCM presentan conversiones de CH_4 y CO_2 similares entre sí y cercanas a la condición de equilibrio.

Para el caso de las alimentaciones con O_2 (CRM1 y CRM1,9) la relación H_2/CO es mayor como consecuencia de la oxidación parcial de metano ($CH_4 + 1/2O_2 \leftrightarrow 2H_2 + CO$), según lo reportado por otros autores [13, 14]. Cabe aclarar que mediante cromatografía gaseosa no se detectó la presencia de O_2 a la salida del reactor cuando se alimentaron las condiciones de CRM1 y CRM1,9, indicando que éste se consumió por completo en el lecho catalítico de 1,2 cm.

Los materiales usados fueron caracterizados mediante Difracción de rayos X. La Figura VIII.1 muestra los difractogramas obtenidos para ambos materiales, observándose las contribuciones de las especies cristalinas de Ni y NiO en ambos sólidos. Sin embargo, en el material Ni-MCM estas contribuciones presentan menor intensidad y son más anchas, lo cual podría indicar un menor tamaño de cristal. En ninguno de los dos casos se observó un pico a $2\theta = 26^\circ$ que indicara la formación de carbón durante el experimento.

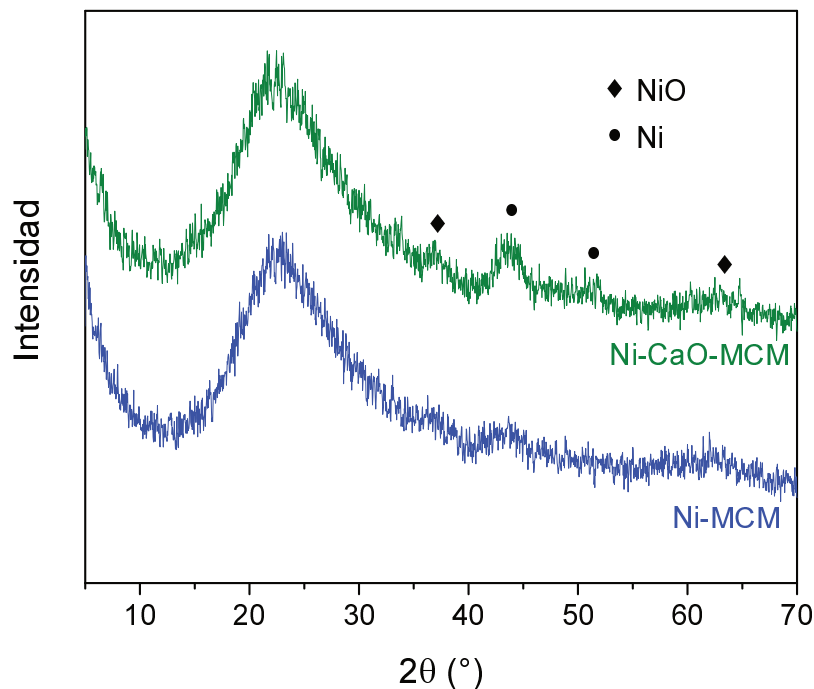


Figura VIII.1 Difractogramas de los materiales Ni-MCM y Ni-CaO-MCM usados en reactor de lecho fijo bajo diferentes condiciones de alimentación (DRM, CRM) a 550 °C.

VIII.4. Caracterización del reactor de membrana

El proceso de transporte de hidrógeno a través de una membrana es el resultado de una fuerza impulsora, que puede estar asociada a una diferencia de presión o de concentraciones. En esta Tesis, la diferencia en la presión parcial de H_2 entre los lados retenido y permeado se logró mediante un gas de arrastre (SG, por sus siglas en inglés *sweep gas*). Como punto de partida se caracterizó el reactor de membrana antes de la evaluación catalítica, se empleó una membrana comercial densa de Pd-Ag de 50 μm de espesor.

El reactor de membrana fue activado/estabilizado mediante un tratamiento en flujo de argón a 550 °C con una rampa de calentamiento de 0,5 °C/min, previo a realizar las evaluaciones catalíticas de los catalizadores. Cuando el sistema alcanzó esta temperatura se alimentó H_2 puro del lado retenido mientras del lado permeado se mantuvo el flujo de

argón (10 mL/min). Se mantuvo el flujo de 10 mL/min de hidrógeno durante 120 horas del lado retenido. Las medidas de permeación para cada valor de gas de arrastre se realizaron una vez el flujo de H₂ era estable.

El mecanismo de transporte del hidrógeno en una membrana metálica de Pd densa involucra las siguientes etapas: (1) difusión de las moléculas de hidrógeno hacia la superficie de la membrana; (2) quimisorción disociativa del hidrógeno molecular en la superficie de la membrana; (3) disolución del hidrógeno atómico en el metal; (4) difusión del hidrógeno atómico en la película metálica; (5) transporte del hidrógeno atómico desde el metal hacia la superficie (6) desorción asociativa del hidrógeno (7) difusión del hidrógeno molecular en la corriente gaseosa. Este mecanismo es conocido como solución-difusión [2, 3, 11]. El flujo de hidrógeno atómico a través de una de membrana de Pd es el producto del coeficiente de difusión y el gradiente de concentración. La concentración de átomos de hidrógeno está relacionada con la presión parcial del gas a ambos lados de la membrana, y el flujo de permeación de H₂ (J) se expresa por la ley de Sieverts:

$$J = \frac{P_e(\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2})}{l} \quad \text{Ecuación VIII. 2}$$

Donde P_e es la permeabilidad de hidrógeno, l es el espesor de la membrana y P_1 y P_2 son las presiones parciales de H₂ a ambos lados de la membrana. El valor de $n = 0,5$, como exponente de las diferentes presiones $[(P_1)^{0,5} - (P_2)^{0,5}]$, indican que el paso determinante es la difusión de átomos de hidrógeno a través de la capa de metal.

La permeabilidad de H₂ (P_e) fue determinada a diferentes temperaturas y su dependencia con la temperatura se ajustó de acuerdo a la ley de Arrhenius.

$$P_e = P_0 e^{-(E/RT)} \quad \text{Ecuación VIII. 3}$$

Donde P_0 es el factor pre-exponencial (mol/m h Pa^{0,5}), E es la energía de activación

del transporte de H_2 a través de la membrana, R es la constante de los gases y T es la temperatura en grados K.

Después de estabilizar la membrana se realizaron medidas de permeación a distintas temperaturas. La permeación de H_2 a través de la membrana de Pd-Ag se midió utilizando un reactor de membrana en un rango de temperatura de 400 a 550 °C y una diferencia de presión de 20 kPa a ambos lados de la membrana. La permeación se expresa por unidad de área, por tal razón se determinó la altura de la membrana que se encuentra en la zona isotérmica del horno.

El reactor cargado con lana de cuarzo se calentó en flujo de Ar hasta 400 °C y luego se alimentó hidrógeno puro para medir la permeación, el mismo procedimiento se llevó a cabo para las diferentes temperaturas en estudio. En la Figura VIII.2 se muestra un gráfico de $\ln(P_e)$ en función de la inversa de la temperatura ($1000/T$). La energía de activación aparente calculada a partir de la pendiente es 9,8 kJ/mol, mientras que el factor pre-exponencial calculado a partir de la intercepción con el eje y, es $9,35 \times 10^{-2} \text{ mol/m h Pa}^{0.5}$.

Los parámetros obtenidos muestran valores similares a los reportados en la literatura para membranas de Pd-Ag con un espesor de varios micrones [15]. No se observó flujo de Ar a través de la membrana a una temperatura de 550 °C y una diferencia de presión de 20 kPa. Esto indica la ausencia de defectos en la película de la aleación y aseguró un 100% de selectividad a hidrógeno.

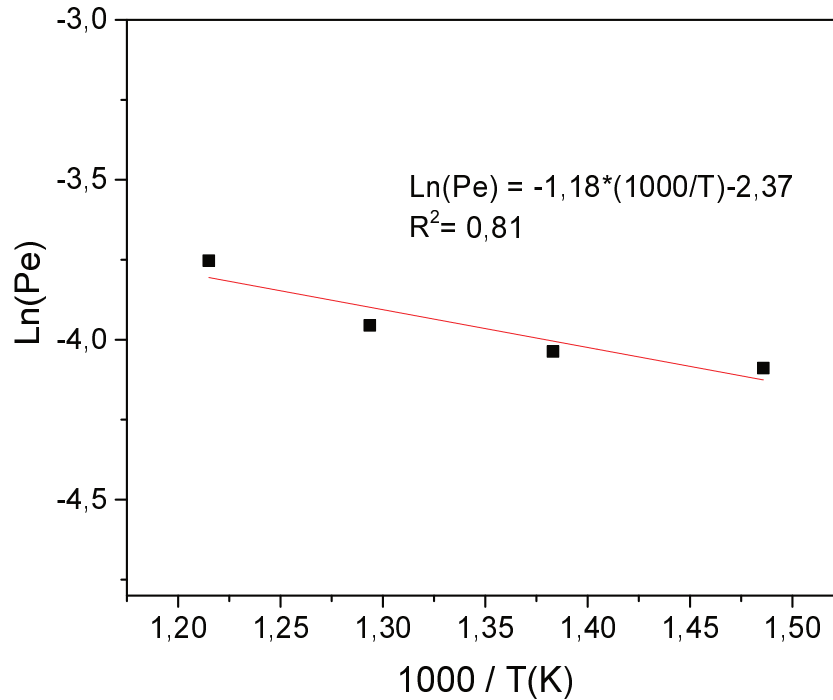


Figura VIII.2. Permeabilidad en función de la temperatura para la membrana (presión trans-membrana de 20 kPa).

VIII.5. Comportamiento catalítico de los materiales en el reactor de membrana

Los materiales Ni-MCM y Ni-CaO-MCM se evaluaron en el reactor de membrana empleando una masa de catalizador de 0,5 mg diluida en 2,5 g de cuarzo, esto permitió alcanzar el área de permeación deseada (6 cm²) y 1,2 cm de lecho por encima de la membrana. El catalizador se calentó en Ar hasta 550 °C y se redujo en flujo de H₂ a la misma temperatura durante 2 h. Luego de la reducción se alimentaron las diferentes mezclas reaccionantes, empleando un flujo total de 32,5 mL/min con relaciones CO₂:CH₄:O₂:Ar de 1:1:0:4,5 (DRM1), 1,9:1:0:3,6 (DRM1,9), 1:1:0,3:4,2 (CRM1) y 1,9:1:0,3:3,3 (CRM1,9).

Catalizador Ni-MCM

En la Tabla VIII.2 se muestra el comportamiento catalítico del material cuando se alimentaron las condiciones de DRM1 y CRM1, variando en cada caso el flujo de gas de arrastre (entre 10 y 90 mL/min). Los valores obtenidos en la evaluación en reactor de lecho fijo son equivalentes a los valores que se presentan para el reactor de membrana con flujo de SG igual a 0.

Al analizar los resultados de la tabla para las condiciones de alimentación de DRM1 se observa que cuando el flujo de SG fue de 10 mL/min, los valores de conversión son levemente superiores a los obtenidos cuando se evaluó en el reactor de lecho fijo ($SG = 0$), y cercanos a los valores del equilibrio. Cuando se incrementa el flujo de SG la conversión CO_2 permanece prácticamente constante y la conversión de CH_4 aumenta hasta igualar la de CO_2 , indicando que la separación de H_2 en el reactor de membrana suprime parcialmente la reacción RWGS. Esta hipótesis también es soportada con el comportamiento de la en relación H_2/CO , la cual aumenta cuando se evalúan SG más altos acercándose al valor de la unidad. Estos resultados pueden deberse a que sustrayendo mayor cantidad de H_2 se disminuye la presión parcial de este gas en la zona de reacción, lo cual desfavorece la RWGS.

Para la alimentación de CRM1, las conversiones de metano y de dióxido de carbono tienen un comportamiento similar a la obtenida en DRM1. Cuando se empleó 10 mL/min de SG, la conversión de metano supera levemente la obtenida en el reactor de lecho fijo ($SG = 0$) y ésta aumenta a medida que incrementa el flujo de SG, mientras que la conversión de CO_2 permanece prácticamente constante. Cabe destacar que los valores de conversión de CH_4 son superiores a los obtenidos en DRM1 mientras que los de conversión de CO_2 son inferiores, lo cual se debe a que al alimentar oxígeno en el reactor

también ocurren las reacciones de oxidación total y parcial de CH₄. Debido a la presencia de esta última reacción también se observa que la relación H₂/CO presenta valores superiores a la unidad.

Tabla VIII.2. Conversión de CH₄ y CO₂ y relación H₂/CO para el catalizador Ni-MCM en el reactor de membrana.

SG	DRM1 ^a			CRM1 ^a		
	XCH ₄	XCO ₂	H ₂ /CO ^b	XCH ₄	XCO ₂	H ₂ /CO ^b
0	34,6	45,0	0,85	51,0	12,0	1,32
10	38,3	47,1	0,79	59,3	14,6	1,45
30	41,8	47,8	0,83	61,5	12,1	1,55
50	NM ^c	NM ^c	NM ^c	62,2	12,0	1,64
70	45,0	48,3	0,95	66,6	12,2	1,65
90	44,7	47,5	1,11	67,2	11,8	1,73

^a CO₂/CH₄ = 1; área de permeación: 6 cm²; masa de catalizador: 0,5 g; W/F: 2,6x10⁻⁴ g h/mL; P = 101 kPa, T = 550 °C.

^b Relación H₂ total (retenido + permeado)/CO

^c NM: no medido

La Figura VIII.3 presenta la presión parcial de H₂ en ambos lados de la membrana (retenido y permeado) en función del SG. En esta gráfica se observa que para cada condición, las presiones parciales de hidrógeno en el retenido y en el permeado son muy similares, indicando que el flujo de H₂ a través de la membrana no es un factor limitante.

Cuando se analiza el comportamiento de la presión de H₂ en la corriente de retenido para ambas reacciones, se obtiene que ésta disminuye con el aumento del SG lo cual es consecuencia de una mayor remoción de este gas en la corriente de permeado. Por otro lado, se observa que las p_{H2} obtenidas en el caso de CRM1 son mayores que las obtenidas

para DRM1, lo cual se condice con los valores de relación H_2/CO obtenidos e indica una mayor producción de H_2 en el caso de CRM1.

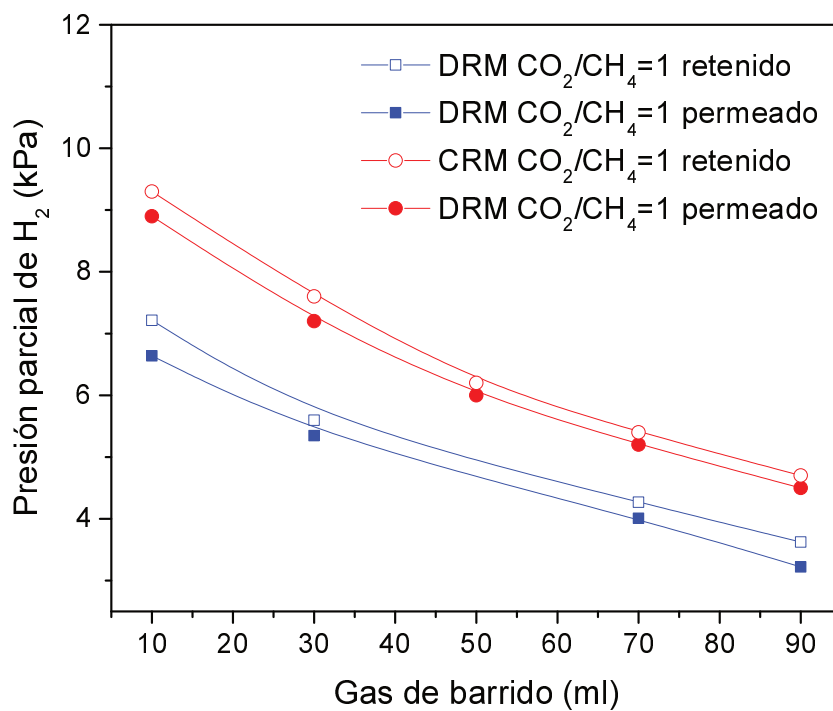


Figura VIII.3. Presiones parciales de H_2 a la salida del retenido y permeado en función del flujo de SG para el catalizador Ni-MCM bajo condiciones de DRM y CRM con relación $CO_2/CH_4 = 1$ a $T: 550\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura VIII.4 se muestra la conversión de metano en función del gas de arrastre para las diferentes condiciones de alimentación. En la gráfica se observa que la conversión aumenta cuando la relación CO_2/CH_4 se incrementa de 1,0 a 1,9 y cuando se incorpora oxígeno a la mezcla de alimentación. Sin embargo, cuando se alimenta O_2 no hay una influencia del SG en la conversión de metano cuando se aumenta la relación CO_2/CH_4 , a diferencia de lo observado para las condiciones de DRM1 y DRM1,9. Los cambios en la conversión de metano y la influencia del SG son mayormente apreciados a caudales de SG menores de 50 mL/min y para las condiciones de DRM1 y DRM1,9.

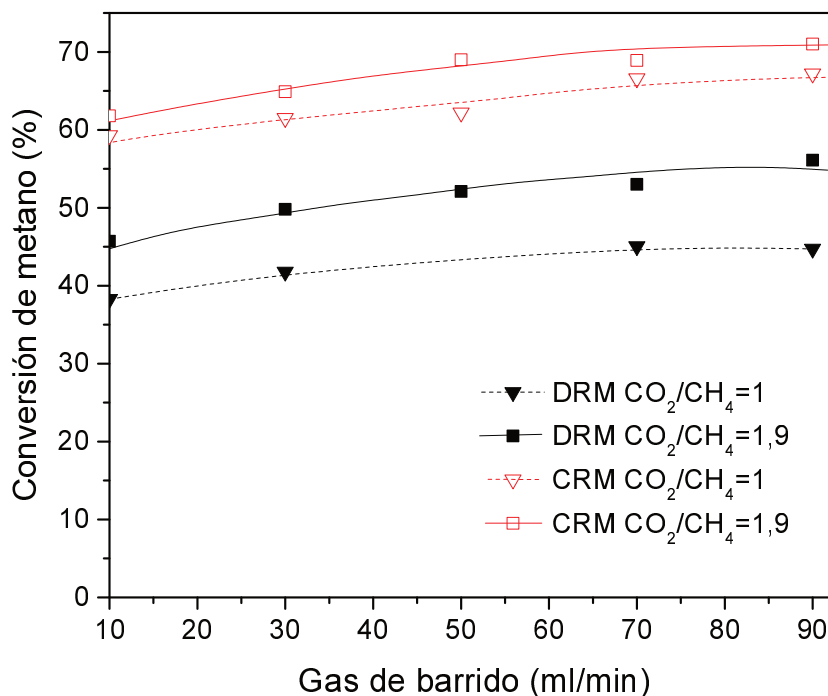


Figura VIII.4. Conversiones de CH₄ en función del gas de arrastre para el catalizador Ni-MCM. T: 550°C. Masa de catalizador: 0,5 g, W/F: 2,6x10⁻⁴ g h/mL. Área de permeación: 6 cm².

La Figura VIII.5 muestra la relación de H₂ permeado/CH₄ alimentado en función del gas de arrastre. En esta gráfica se observa una tendencia similar a la obtenida para la conversión de CH₄, las curvas de CRM1, CRM1,9 y DRM1,9 se encuentran siempre por encima de la de DRM1. Es decir, que bajo estas condiciones no sólo se obtiene un incremento en la conversión de metano sino que también se logra aumentar la producción de hidrógeno.

Las curvas obtenidas para CRM1 y CRM1,9 coinciden en todo el rango estudiado, indicando que un aumento en la relación CO₂/CH₄ cuando se alimenta O₂ produjo una relación similar. Notar que los valores calculados en la condición de equilibrio de la relación H₂ producido/CH₄ alimentado son coincidentes para ambas condiciones de alimentación.

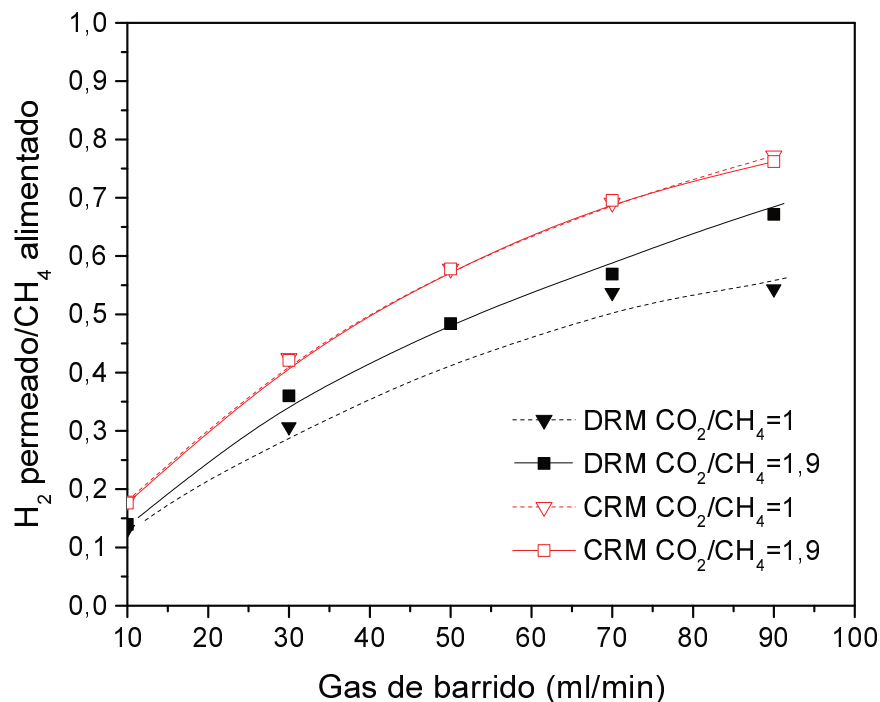


Figura VIII.5. Variación de la relación de H_2 permeado/ CH_4 alimentado en función del gas de arrastre para el catalizador Ni-MCM. T: $550^\circ C$. Masa de catalizador: 0,5 g, W/F: $2,6 \times 10^{-4}$ g h/mL. Área de permeación: 6 cm^2 .

Después de finalizar la experiencia, se descargó el catalizador y se fraccionó en tres partes: lecho superior, medio e inferior para poder analizar la posible presencia de carbón a lo largo del reactor de membrana. Las especies carbonosas de las tres fracciones se cuantificaron mediante experimentos de oxidación a temperatura programada en el TGA con flujo de aire. Los resultados de esta experiencia se muestran en la Figura VIII.6, donde se puede corroborar la alta resistencia que tiene la muestra Ni-MCM a la formación de carbón. La muestra del medio y superior presentan curvas de pérdida de masa coincidentes, obteniéndose un 4,3% en peso de carbón, mientras que para la parte inferior la cantidad de carbón es levemente mayor y corresponde al 5,5%. Cabe destacar que el ingreso de los reactivos es por el lado superior del lecho catalítico y las últimas condiciones de alimentación evaluadas fueron las de CRM (con 5% de oxígeno), por esta

razón es probable que la parte superior y media del lecho tengan una menor cantidad de carbón que la inferior.

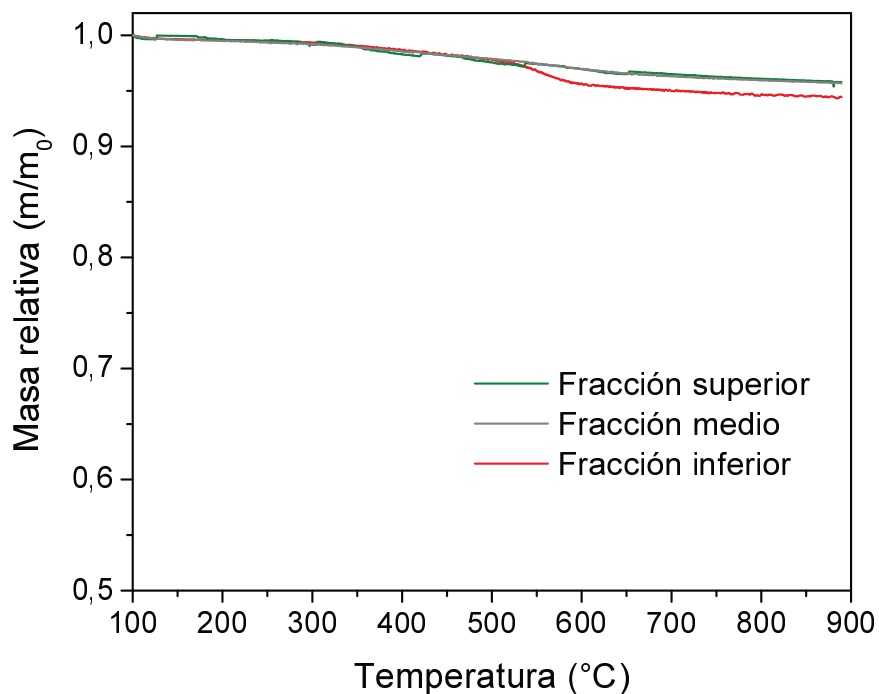


Figura VIII.6. Análisis termogravimétrico en flujo de aire del material Ni-MCM usado en el reactor de membrana con condiciones de alimentación a T: 550 °C.

Catalizador Ni-CaO-MCM

Este material únicamente fue evaluado en condiciones de DRM1 y DRM1,9 debido a que durante la evaluación en lecho fijo este catalizador presentó desactivación cuando se alimentó oxígeno (CRM1).

En la Figura VIII.7 se muestra la influencia del caudal del gas de arrastre en la conversión de metano y de CO₂ cuando se alimentaron las condiciones de DRM1 y DRM1,9. Al analizar los resultados para las condiciones de alimentación de DRM1 se observa que al incrementar el SG, la conversión de CO₂ permanece prácticamente constante mientras que la conversión de CH₄ aumenta superando incluso la de CO₂. Este

resultado estaría indicando que en este caso la separación de H_2 en el reactor de membrana suprime parcialmente la reacción RWGS pero favorece la descomposición de CH_4 ($CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$).

Cuando se alimentaron las condiciones de DRM1,9, la conversión de metano también aumenta a medida que incrementa el flujo de SG, mientras que la conversión de CO_2 permanece prácticamente constante. Cabe destacar que en este caso los valores de conversión de CO_2 a SG mayores a 30 mL/min son aproximadamente 1,9 veces de los obtenidos para la conversión de CH_4 , indicando que cuando la relación CO_2/CH_4 es de 1,9 la separación de H_2 suprime parcialmente la reacción RWGS y no favorece la reacción de descomposición de metano.

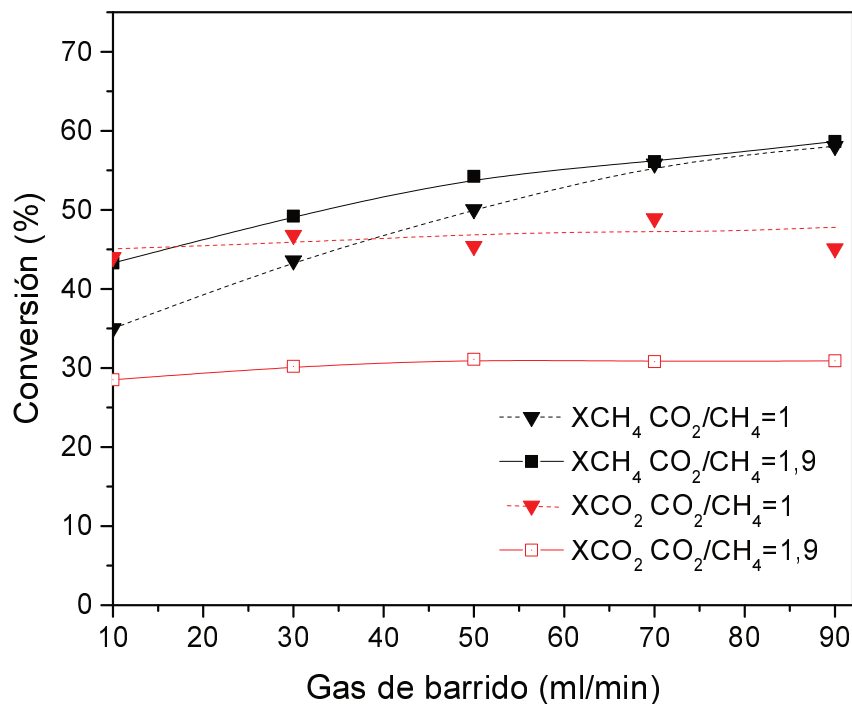


Figura VIII.7. Conversiones de CH_4 y de CO_2 en función del gas de arrastre para el catalizador Ni-CaO-MCM. T: 550 °C. Masa de catalizador: 0,5 g, W/F: $2,6 \times 10^{-4}$ g h/mL. Área de permeación: 6 cm².

Las hipótesis realizadas a partir de las conversiones de CH₄ y CO₂ para las condiciones de DRM1 y DRM1,9 son sustentadas por las relaciones medidas de H₂/CO (Tabla VIII.3). En el caso de DRM1,9 la relación H₂/CO aumenta cuando se evalúan SG más altos y permanece constante y cerca a la unidad a SG > 30 mL/min. Cuando se evaluó DRM1 esta relación aumenta con el incremento de SG y supera la unidad cuando la conversión de metano es mayor que la conversión de CO₂ (SG>30 mL/min). Estos resultados indican que al sustraer mayor cantidad de H₂ se disminuye la presión parcial de este gas en la zona de reacción, lo cual favorece la reacción de descomposición de metano en este catalizador sólo cuando se alimenta una relación CO₂/CH₄ de 1.

Tabla VIII.3. Conversión de CH₄ y CO₂ y relación H₂/CO para el catalizador Ni-CaO-MCM en el reactor de membrana.

SG	DRM ^a			DRM1,9 ^a		
	XCH ₄	H ₂ /CO ^b	pH ₂ ^c	XCH ₄	H ₂ /CO ^b	pH ₂ ^c
0	36,0	0,71	6,7	41,8	0,60	8,7
10	35,0	0,88	7,6	43,3	0,76	8,2
30	43,6	0,98	6,6	49,2	0,93	7,3
50	50,0	1,17	6,2	54,2	1,01	6,2
70	55,8	1,36	5,5	56,1	0,99	5,3
90	58,1	1,40	4,8	58,7	1,02	4,6

^a Área de permeación: 6 cm²; masa de catalizador: 0,5 g; W/F: 2,6x10⁻⁴ g h/mL; P = 101 kPa, T= 550 °C.

^b Relación H₂ total (retenido + permeado)/CO

^c Presión parcial de hidrógeno retenido [kPa]

Cuando se analiza el comportamiento de la presión de H₂ en la corriente de retenido, para ambas composiciones de alimentación, se obtiene que ésta disminuye con el aumento del SG consecuencia de una mayor remoción de este gas en la corriente de permeado. Por

otro lado, se observa que las p_{H_2} obtenida para $SG > 30$ mL/min son similares en ambas condiciones, lo cual es consistente con las conversiones de CH_4 obtenidas. Estos resultados muestran que al aumentar la relación CO_2/CH_4 a 1,9 se incrementa la p_{CO_2} en el lado de la membrana donde se produce la reacción favoreciendo el reformado seco de metano y limitando la descomposición de metano en el material.

En la Figura VIII.8 se muestran las curvas de la relación de H_2 permeado/ CH_4 alimentado en función del gas de arrastre para las condiciones de DRM1 y DRM1,9. Como puede observarse el comportamiento es muy similar y era esperado debido a que la conversión de metano y la p_{H_2} en el lado del retenido eran muy similares.

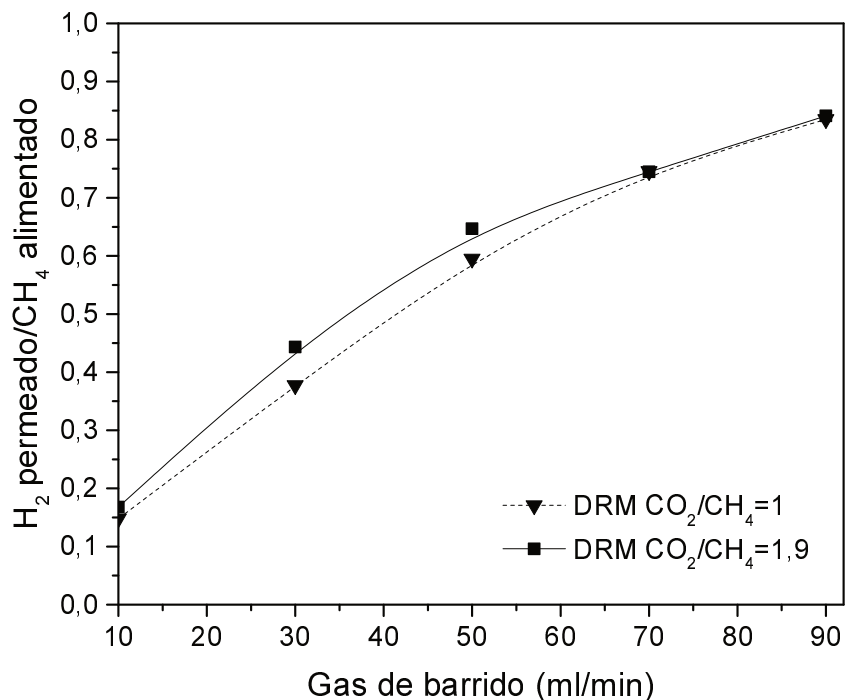


Figura VIII.8. Variación de la relación de H_2 permeado/ CH_4 alimentado en función del gas de arrastre para el catalizador Ni-CaO-MCM. T: 550 °C. Masa de catalizador: 0,5 g, W/F: $2,6 \cdot 10^{-4}$ g h/mL. Área de permeación: 6 cm².

Después de finalizar la experiencia, se descargó el catalizador Ni-CaO-MCM y se analizó mediante DRX (Figura VIII.9), en este caso el lecho no fue seccionado debido a que las condiciones de alimentación evaluadas no involucraron O_2 . El difractograma del material muestra contribuciones de cristales de níquel únicamente en estado reducido, a diferencia de cuando se evaluó en el reactor de lecho fijo convencional (Figura VIII.1). Este resultado indica que posiblemente las especies de NiO que presentó el material usado en el reactor de lecho fijo, pueden haber sido generadas durante la evaluación en CRM1, sugiriendo que la pérdida de actividad que mostró bajo estas condiciones posiblemente se relacione con la re-oxidación de las especies de Ni debido a la presencia de O_2 en la alimentación.

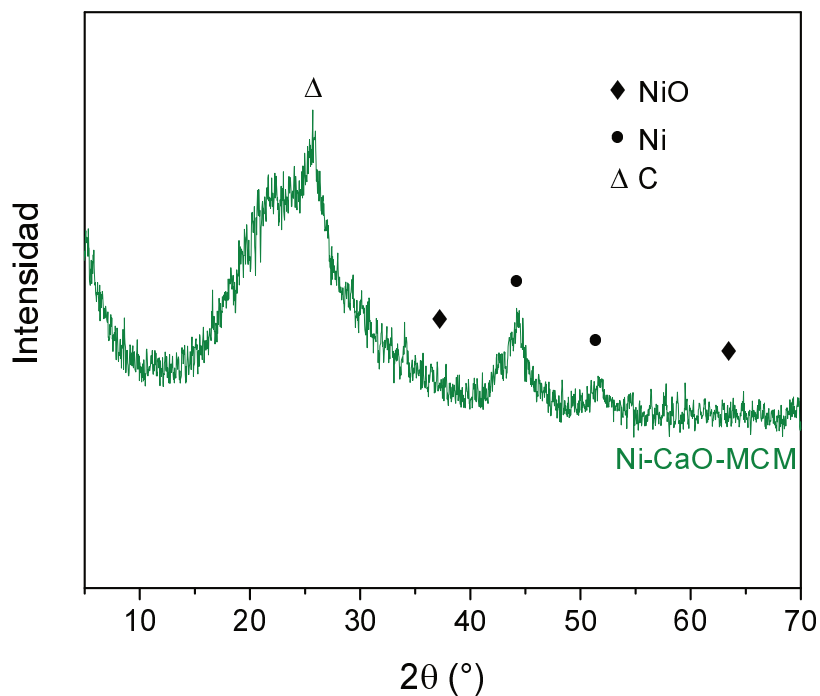


Figura VIII.9. Difractograma del material Ni-CaO-MCM usado en reactor de membrana bajo diferentes condiciones de alimentación (DRM1, DRM1,9). T: 550 °C.

Por otro lado, en la Figura VIII.9, además de las contribuciones del Ni se observa un pico a $2\theta = 26^\circ$ que indica la formación de carbón durante la evaluación en el reactor de

membrana. La presencia de especies carbonosas en el material está de acuerdo con el análisis realizado de los resultados, donde se obtuvo que al aumentar el SG bajo condiciones de alimentación de DRM1, se favoreció la reacción de descomposición de metano dando como resultado la deposición de carbón sobre el catalizador.

VIII.6. Análisis de la presión parcial de los gases a ambos lados de la membrana

La Figura VIII.10 muestra los cambios en la composición del gas a ambos lados de la membrana para los materiales Ni-MCM y Ni-CaO-MCM en función del caudal del gas de barrido cuando se alimentó las condiciones de DRM1. Al analizar la fracción molar de H_2 del lado permeado en ambos materiales, se observa que ésta disminuye debido al efecto de dilución del gas de barrido. La membrana es 100% selectiva al hidrógeno y sólo se detecta este gas en el lado permeado. El aumento del flujo de gas de barrido (Ar) reduce la presión parcial de hidrógeno en el lado permeado conduciendo a un mayor flujo de H_2 a través de la membrana.

Las fracciones molares de CO_2 , CO e H_2 en el lado retenido presentan la misma tendencia en ambos materiales. La fracción molar de CO_2 permanece prácticamente constante, lo cual concuerda con los bajos cambios en la conversión de este gas durante el experimento. La fracción de CO incrementa levemente en el lado retenido, mientras que la fracción molar de H_2 disminuye como consecuencia del aumento de la permeación de H_2 a través de la membrana.

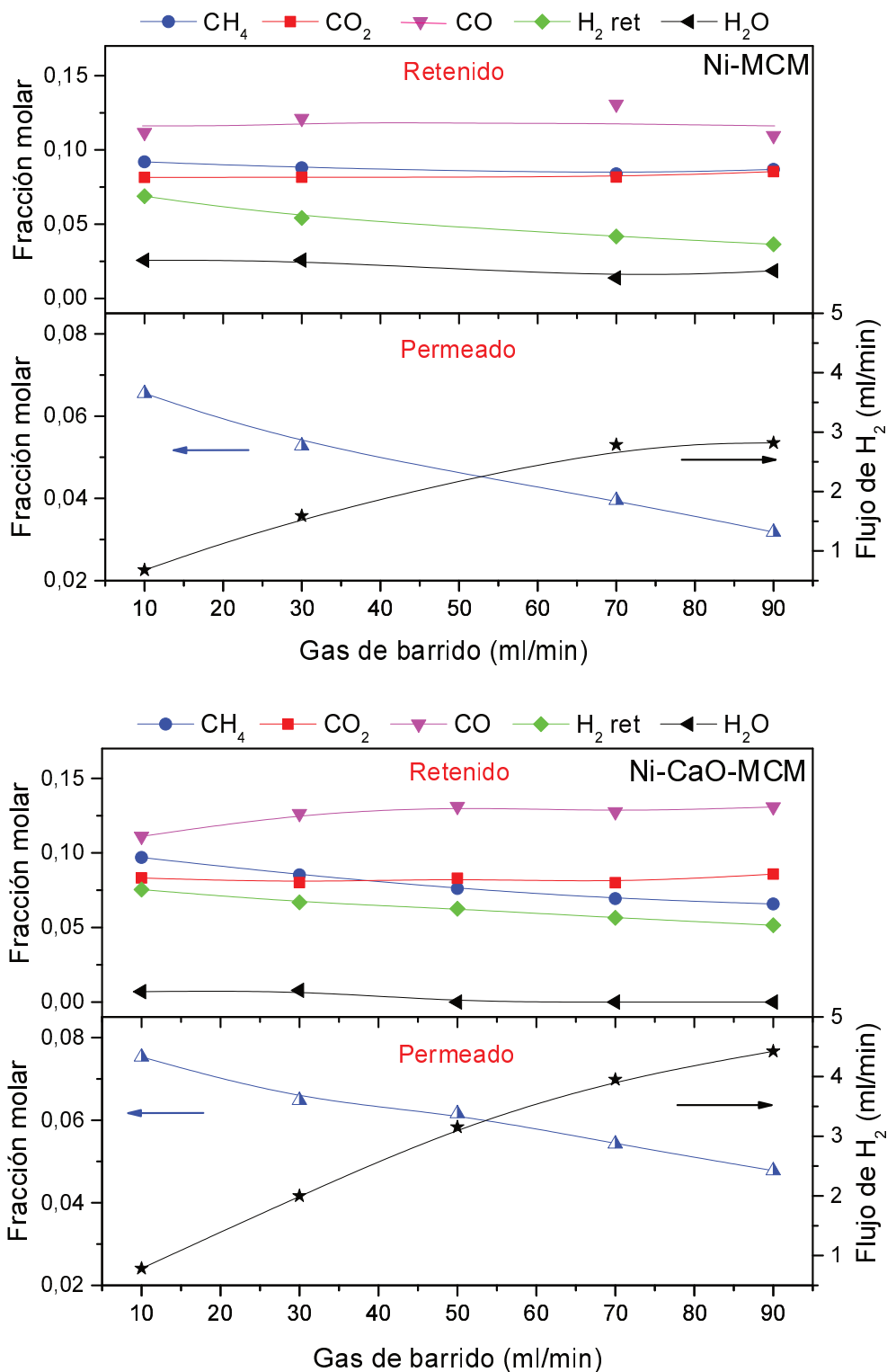


Figura VIII.10. Variación de las fracciones molares en función del flujo de SG para los catalizadores Ni-MCM y Ni-CaO-MCM. Condiciones de DRM1, T=550°C, ΔP=0, masa de catalizador=0,5 g, W/F=2,6.10⁻⁴ g h/mL. Área de permeación: 6 cm².

La fracción de CH_4 en el material Ni-MCM disminuye y permanece prácticamente coincidente a la de CO_2 para valores de $\text{SG} > 30$ mL/min, lo cual es consecuencia de que la reacción RWGS está desfavorecida. Esto se condice con la fracción de agua que también disminuye hasta obtener valores de 0,01. En el caso del catalizador Ni-CaO-MCM la fracción de CH_4 disminuye cruzándose con la de CO_2 cuando el $\text{SG} > 30$ mL/min, lo cual es consecuencia de la alta conversión de metano debido a la reacción de descomposición de este gas. Este material presenta muy baja concentración de H_2O en la corriente de retenido indiciando que al igual que en el catalizador Ni-MCM se ve desfavorecida la RWGS.

El flujo de H_2 que se observa para el material Ni-CaO-MCM en el lado permeado es mayor que para el material Ni-MCM. Sin embargo, una parte de este hidrógeno proviene de la descomposición de metano, una reacción que es formadora de residuos carbonosos y desfavorable para el funcionamiento del reactor de membrana.

VIII.7. Comparación de catalizadores en reactores de membrana

El análisis de la relación entre el H_2 permeado y el CH_4 alimentado muestra la eficiencia de los catalizadores operados en un reactor de membrana. Otro parámetro que es comúnmente empleado para evaluar y correlacionar el rendimiento de los reactores de membrana es la relación entre el H_2 permeado y el H_2 producido (recuperación), parámetro que es análogo al coeficiente de operabilidad (OLC) propuesto por Oyama et al. [16]. De manera general el OLC fue definido como la relación entre la velocidad de permeación y la velocidad de formación del producto para el cual es selectiva la membrana, en este caso el H_2 [16].

La Figura VIII.11 muestra la relación entre el H_2 permeado/ CH_4 alimentado en función de la recuperación de H_2 para el material Ni-MCM evaluado en condiciones de

alimentación de DRM1. A manera de comparación en esta gráfica se presentan los resultados de cuatro catalizadores basados en metales nobles (Ru y Rh), evaluados en condiciones similares [6, 17, 18]. Cabe aclarar que para independizarse del área de permeación evaluada en cada caso, la relación entre el H₂ permeado y el CH₄ alimentado fue referida a esta área. Como se puede observar el rendimiento obtenido para el material Ni-MCM es comparable con el de los catalizadores basados en metales nobles, alcanzando un 70% de recuperación con un SG de 90 ml/min. Este resultado confirma y resalta la potencialidad del catalizador Ni-MCM para ser aplicado en la producción de H₂ empleando un reactor de membrana.

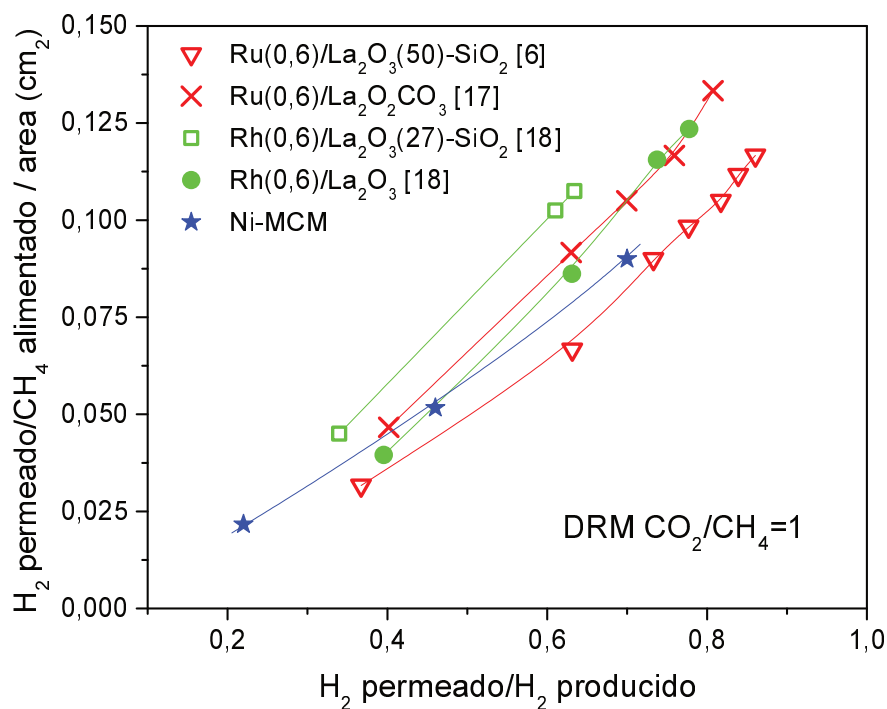


Figura VIII.11. Variación de la relación de H₂ permeado/CH₄ alimentado para la reacción de reformado seco de metano en reactores de membrana. T: 550 °C.

VIII.8. Conclusiones

En el caso de los experimentos en el reactor de lecho fijo, se observó que el material Ni-MCM presentó una mejor actividad y estabilidad que el material Ni-CaO-MCM cuando se evaluaron las condiciones de reformado combinado de metano (alimentación con 5% de O₂). La desactivación del catalizador Ni-CaO-MCM posiblemente se deba a la re-oxidación de las especies de Ni, las cuales fueron observadas mediante DRX.

Las evaluaciones catalíticas en el reactor de membrana mostraron que el catalizador Ni-MCM presentó una excelente estabilidad y alta resistencia a la formación de carbón, permitiendo obtener resultados promisorios y novedosos en su aplicación en un reactor de membrana selectivo a hidrógeno. La conversión de metano incrementó cuando la relación CO₂/CH₄ aumenta de 1,0 a 1,9 y también cuando se le incorpora oxígeno a la mezcla de alimentación. En las condiciones de CRM el material no presentó un cambio significativo en la conversión cuando la relación CO₂/CH₄ aumentó a 1,9.

El aumento en el flujo de SG incrementó la conversión de metano en ambos catalizadores y desfavoreció la reacción RWGS. En el caso del material Ni-MCM las fracciones molares de CH₄, CO₂ y H₂O en el lado retenido, mostraron que la principal reacción que ocurre es el DRM, mientras que en el material Ni-CaO-MCM también ocurre la reacción de descomposición de metano generando deposición de carbón.

El rendimiento del catalizador Ni-MCM en el reactor de membrana fue comparable con el obtenido para catalizadores basados en Rh y Ru, demostrando la potencialidad de este material para ser aplicado en la producción de H₂ ya que posee una alta resistencia a la formación de depósitos carbonosos, requisito indispensable para su aplicación eficiente en reactores de membrana.

VIII.9. Referencias

- [1] A. Sushil, F. Sandun, Hydrogen Membrane Separation Techniques, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 875-881.
- [2] F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. van Sint Annaland, Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production, *Chem. Eng. Sci.*, 92 (2013) 40-66.
- [3] F. Gallucci, J.A. Medrano, E. Fernandez, M. J., M.v.s. Annaland, D.A. Pacheco-Tanaka, Advances on High Temperature Pd-Based Membranes and Membrane Reactors for Hydrogen Purification and Production, *J. Membr. Sci.*, 3 (2017) 142-156.
- [4] D. Pakhare, J. Spivey, A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 7813-7837.
- [5] M. Usman, W.M.A. Wan Daud, H.F. Abbas, Dry reforming of methane: Influence of process parameters-A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 45 (2015) 710-744.
- [6] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Ru/La₂O₃-SiO₂ catalysts for hydrogen production in membrane reactors, *Catal. Today*, 172 (2011) 209-217.
- [7] N.A.K. Aramouni, J.G. Touma, B.A. Tarboush, J. Zeaiter, M.N. Ahmad, Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 82 (2018) 2570-2585.
- [8] S. Sumrunronnasak, S. Tantayanon, S. Kiatgamolchai, T. Sukonket, Improved hydrogen production from dry reforming reaction using a catalytic packed-bed membrane reactor with Ni-based catalyst and dense PdAgCu alloy membrane, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (2016) 2621-2630.
- [9] F.R. García-García, M.A. Soria, C. Mateos-Pedrero, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, K. Li, Dry reforming of methane using Pd-based membrane reactors fabricated from different substrates, *J. Membr. Sci.*, 435 (2013) 218-225.

- [10] S.T. Oyama, P. Hacıoğlu, Y. Gu, D. Lee, Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: Comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 10444-10450.
- [11] A. Arratibel Plazaola, D.A. Pacheco Tanaka, M. Van Sint Annaland, F. Gallucci, Recent Advances in Pd-Based Membranes for Membrane Reactors, *Molecules*, 22 (2017).
- [12] P. Ferreira-Aparicio, M. Benito, K. Kouachi, S. Menad, Catalysis in membrane reformers: a high-performance catalytic system for hydrogen production from methane, *J. Catal.*, 231 (2005) 331-343.
- [13] M.M.V.M. Souza, M. Schmal, Combination of carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane over supported platinum catalysts, *Appl. Catal., A*, 255 (2003) 83-92.
- [14] W. Wang, S.M. Stagg-Williams, F.B. Noronha, L.V. Mattos, F.B. Passos, Partial oxidation and combined reforming of methane on Ce-promoted catalysts, *Catal. Today*, 98 (2004) 553-563.
- [15] V. Jayaraman, Y.S. Lin, M. Pakala, R.Y. Lin, Fabrication of ultrathin metallic membranes on ceramic supports by sputter deposition, *J. Membr. Sci.*, 99 (1995) 89-100.
- [16] S.T. Oyama, H. Lim, An operability level coefficient (OLC) as a useful tool for correlating the performance of membrane reactors, *Chem. Eng. J.*, 151 (2009) 351-358.
- [17] B. Faroldi, M.L. Bosko, J. Múnera, E. Lombardo, L. Cornaglia, Comparison of Ru/La₂O₂CO₃ performance in two different membrane reactors for hydrogen production, *Catal. Today*, 213 (2013) 135-144.
- [18] J.F. Múnera, L. Coronel, B. Faroldi, C. Carrara, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Production of ultrapure hydrogen in a Pd-Ag membrane reactor using noble metal

supported on La-based oxides. Modeling for the dry reforming of methane reaction, Asia-Pac. J. Chem. Eng., 5 (2010) 35-47.

Capítulo IX

Conclusiones

En el presente capítulo se detallan las conclusiones obtenidas tanto para los materiales empleados en captura de CO₂ como para los catalizadores de Ni evaluados en la reacción de reformado de metano. Además, se presentan conclusiones generales y las perspectivas futuras.

IX.1. Sílice a partir de cáscara de arroz

Fue posible obtener sílice de alta pureza a partir de las cáscaras de arroz mediante tratamientos simples de lavado y quemado controlado del material. El método de lavado influyó fuertemente en la morfología del material, la cual a su vez se encuentra relacionada con la superficie específica del sólido. El mejor resultado se obtuvo con el tratamiento de lavado al utilizar HCl 3M a 100 °C por 1 h, este material presentó una coloración blanca y homogénea, que fue un indicador de su alta pureza (97,2%); el área superficial obtenida fue de 303 m²/g presentando una isoterma tipo II característica de materiales no porosos.

La obtención de sílice a partir de cenizas de cáscara de arroz mediante tratamientos de lavado, dio lugar a materiales de menor superficie específica (valores entre 158-166 m²/g). Esto se atribuye a la alta temperatura alcanzada durante el proceso de gasificación, que puede modificar la estructura inorgánica de las cáscaras.

Cuando se empleó el método de extracción con NaOH, se obtuvieron materiales basados en SiO₂ con una mayor pureza (97,5%) que los obtenidos a partir de las cenizas mediante lavado y quemado controlado. Sin embargo, la superficie específica de estos

materiales disminuyó luego de hacer una calcinación a 550 °C. Este cambio en la superficie está relacionado a que la obtención de sílice se basa únicamente en procesos de extracción y precipitación.

Mediante la solución de silicato extraída de las cenizas de cáscara de arroz, se sintetizaron materiales mesoporosos tipo MCM-41. El método de síntesis empleado involucró la irradiación en un horno microondas a 70 °C por 5 h, tiempo que es menor al utilizado en la síntesis hidro-térmica convencional. Mediante SAXRD se obtuvieron los picos de difracción característicos de la estructura hexagonal ordenada de la MCM 41, lo que también fue corroborado por microscopía TEM.

IX.2. Silicatos de litio

Se sintetizaron silicatos de Litio a partir de la sílice SiO₂-W. Mediante DRX, espectroscopia Raman y FTIR se caracterizaron los materiales, distinguiendo las señales características de tres fases de silicato (Li₄SiO₄, Li₂SiO₃ y Li₂Si₂O₅). Los resultados permitieron inferir que el método de síntesis empleado y la relación molar Li/Si utilizada, tienen una fuerte influencia en la proporción de fases cristalinas de silicato en el material.

Los resultados de CO₂-TPD mostraron que los materiales Li/Si = 3-SW, Li/Si = 4-SW y Li/Si=4,1-HW tienen una buena capacidad de captura y estabilidad durante 9 ciclos de captura/desorción. Adicionalmente, se observó que la presencia de la fase metasilicato en el sólido mejora el desempeño del material debido a que disminuye las limitaciones difusivas en el material durante la etapa de captura y previene la aglomeración de las partículas.

El tamaño de partícula y el tiempo de captura tienen un efecto significativo en la capacidad de captura del material. El mejor resultado se obtuvo para la muestra

Li/Si=4,1-HW con una capacidad de captura de 0,167 mgCO₂/mgMat, empleando un diámetro de partícula de 0,3 mm y 3 h de captura isotérmica a 500°C con CO₂ al 50%.

Se sintetizaron silicatos de litio a partir de precursores de sílice comercial, bajo las mismas condiciones de preparación del material Li/Si = 4,1-HW. Éstos materiales presentaron mayor porcentaje de ortosilicato. La capacidad de captura para el material preparado a partir de Aerosil fue similar a la obtenida para el preparado a partir de la cáscara de arroz. En el caso del material preparado a partir de la silicalita MFI, el desempeño del material fue inferior.

IX.3. Análisis cinético del proceso de captura de CO₂ en los silicatos de litio

La temperatura es un parámetro que influyó fuertemente en el proceso de captura de los silicatos de litio sintetizados. Mediante análisis termogravimétrico fue posible analizar el comportamiento de los materiales y se observó que las muestras Li/Si = 3-SW y Li/Si = 4,1-HW obtuvieron su capacidad máxima de captura a 590 °C, mientras que a esta temperatura la muestra Li/Si = 4-SW (100% Li₄SiO₄) sólo presentó un 55% de conversión. El bajo desempeño del material fue relacionado con la ausencia de la fase metasilicato de litio, la cual favorece el proceso de captura previniendo la formación de aglomerados y favoreciendo los procesos de difusión dentro del sólido.

Cuando se evaluaron las muestras preparadas a partir de sílice comercial (Li/Si = 4,1-HA) y zeolita MFI (Li/Si = 4,1-HZ) a 590 °C, se observaron conversiones de 66 y 50 %, respectivamente. Al comparar estos resultados con los obtenidos para el material Li/Si = 4,1-HW (100% de conversión a 590 °C), es posible concluir que el precursor de sílice obtenido a partir de las cáscaras de arroz influyó positivamente en las propiedades de captura del material sintetizado en comparación cuando se usa sílice comercial.

Tomando la parte inicial de las isotermas de captura fue posible estimar la velocidad inicial de reacción y la energía de activación aparente para las muestras, obteniendo que la mayor dependencia de la velocidad inicial con la temperatura fue para las muestras Li/Si = 3-SW y Li/Si = 4-SW con una energía de activación de 33 kcal/mol.

Las muestras Li/Si = 4,1-HW y Li/Si = 3-SW no presentaron mayores variaciones en el comportamiento inicial de captura cuando se evaluó el efecto de la presión parcial de CO₂ en un rango de 0,1 a 0,5 atm. Particularmente, la muestra Li/Si = 4,1-HW presentó un orden global de reacción de 0,3 con respecto a la concentración de CO₂. Este resultado indica que de acuerdo a la ley de Fick, en el rango de presión evaluado los materiales no están fuertemente afectados por las limitaciones difusivas una vez que se forma la capa de carbonato de litio.

Mediante el modelo doble exponencial se representaron adecuadamente las curvas de ganancia de masa para todas las temperaturas evaluadas. Los resultados de los ajustes mostraron que la quimisorción de CO₂ en los materiales está cinéticamente controlada por los procesos de difusión dentro de la capa de Li₂CO₃ formada.

Por espectroscopía Raman operando se siguió la transformación de las fases sólidas dentro del material durante dos ciclos de captura/desorción. Mediante un análisis semi-cuantitativo fue posible encontrar diferencias en las velocidades de carbonatación entre ambas muestras. Además se obtuvo que a una temperatura de carbonatación de 590 °C la cinética de captura y la conversión del material son mayores que a 500°C, estos resultados soportaron el comportamiento obtenido durante las isotermas de captura a diferentes temperaturas.

IX.4. Silicatos de litio dopados con potasio

El método de síntesis utilizado para la obtención del silicato de litio dopado influye en la proporción de fases cristalinas obtenidas en el sorbente calcinado y también en la morfología de las partículas que lo conforman. Cuando el potasio fue incorporado mediante impregnación a humedad incipiente se detectó por DRX la formación de una fase de silicato mixto (KLi_3SiO_4) en el material calcinado. Mediante DRX in situ fue posible seguir la transformación de las fases del sorbente dopado, obteniendo que la fase mixta de silicato se da por sustitución parcial de un átomo de Li por uno de K a una temperatura superior a los $650\text{ }^\circ\text{C}$, cuando la fase Li_4SiO_4 ya se encuentra formada.

Todos los materiales dopados presentaron un mejor desempeño como sorbentes de CO_2 en comparación que el material sin dopar, especialmente a bajas temperaturas y concentraciones de CO_2 . Mediante el análisis cinético fue posible determinar que el proceso que controla la cinética de captura, al igual que en el material sin dopar, es la quimisorción limitada por los procesos de difusión dentro de la partícula del sorbente.

Tanto la energía de activación aparente, como las entalpías de formación de los procesos descritos por el modelo doble exponencial, presentaron valores más bajos en los materiales dopados con potasio en comparación con el material sin dopar. Esto implica que en los rangos evaluados de temperatura ($500\text{--}590\text{ }^\circ\text{C}$) y $p\text{CO}_2$ ($0,05\text{--}0,5\text{ atm}$), los materiales dopados presenten un mejor desempeño viéndose menos afectados por estas variables. Este comportamiento puede estar relacionado con la formación de fases de carbonatos fundidos que favorecen el desempeño del material en las etapas de captura.

Mediante espectroscopía Raman operando se siguió el comportamiento de las muestras 1,91K/LiSi-W, 1,91K-LiSi-W y Li/Si = 4,1-HW durante dos etapas de captura (500 y $590\text{ }^\circ\text{C}$) con sus respectivas etapas de regeneración. Los resultados mostraron que

para el 1,91K/LiSi-W las bandas correspondientes a la fase ortosilicato desaparecen completamente durante ambas etapas de captura, lo cual se corresponde con la alta velocidad de captura de este material.

IX.5. Catalizadores de Ni para la reacción de reformado seco de metano

Los resultados obtenidos para los catalizadores preparados por el método One-Pot mostraron que éste permite obtener partículas de Ni más pequeñas, activas y estables bajo las condiciones de reacción evaluadas. Por otro lado, la adición de Zr como promotor tanto en el soporte como en las síntesis One-Pot de los catalizadores, no generó mejoras en la actividad del material en la reacción de reformado seco de metano.

Los materiales Ni-MCM mostró una alta conversión de metano y un buen desempeño catalítico, tanto a 600 °C (20 h) como a 700 °C (96 h). La alta estabilidad de este material podría estar relacionada a las especies de Ni²⁺ con fuerte interacción con el soporte observadas mediante TPR y XPS. Adicionalmente, éste catalizador posee una excelente estabilidad estructural, ya que mediante microscopía TEM se observó que la estructura mesoporosa se mantiene después de ser usado en reacción.

Los resultados de Raman y DRX de los materiales usados, mostraron que los materiales que tienen una mayor desactivación presentan formación de especies carbonosas y picos de difracción del óxido de níquel. Esto implica que la desactivación de los materiales está relacionada con la re-oxidación de las especies metálicas y con la formación de carbón debido a las reacciones de descomposición de metano y de Boudouard.

Los materiales Ni-CaO-MCM y Ni-MCM, presentaron una buena estabilidad y actividad catalítica a 600 °C, así como también una alta resistencia a la formación de carbón. Estas características hacen que estos catalizadores sean prometedores para ser empleados en un reactor de membrana para la producción de hidrógeno de alta pureza.

IX.6. Reactor de membrana

En el caso de los experimentos en el reactor de lecho fijo, se observó que el material Ni-MCM presentó una mejor actividad y estabilidad que el material Ni-CaO-MCM cuando se evaluaron las condiciones de reformado combinado de metano (alimentación con 5% de O₂). La desactivación del catalizador Ni-CaO-MCM posiblemente se deba a la re-oxidación de las especies de Ni, las cuales fueron observadas mediante DRX.

Las evaluaciones catalíticas en el reactor de membrana mostraron que el catalizador Ni-MCM presentó una excelente estabilidad y alta resistencia a la formación de carbón, permitiendo obtener resultados promisorios y novedosos en su aplicación en un reactor de membrana selectivo a hidrógeno. La conversión de metano incrementó cuando la relación CO₂/CH₄ aumenta de 1,0 a 1,9 y también cuando se le incorpora oxígeno a la mezcla de alimentación. En las condiciones de CRM el material no presentó un cambio significativo en la conversión cuando la relación CO₂/CH₄ aumentó a 1,9.

El aumento en el flujo de SG incrementó la conversión de metano en ambos catalizadores y desfavoreció la reacción RWGS. En el caso del material Ni-MCM las fracciones molares de CH₄, CO₂ y H₂O en el lado retenido, mostraron que la principal reacción que ocurre es el DRM, mientras que en el material Ni-CaO-MCM también ocurre la reacción de descomposición de metano generando deposición de carbón.

El rendimiento del catalizador Ni-MCM en el reactor de membrana fue comparable con el obtenido para catalizadores basados en Rh y Ru, demostrando la potencialidad de este material para ser aplicado en la producción de H₂ ya que posee una alta resistencia a la formación de depósitos carbonosos, requisito indispensable para su aplicación eficiente en reactores de membrana.

IX.7. Conclusiones finales y perspectivas futuras

Se propusieron procesos simples de obtención de sílice a partir de cáscara de arroz y de las cenizas provenientes del proceso de gasificación de las mismas. Los materiales obtenidos presentaron propiedades fisicoquímicas diferentes que permiten una amplia gama de aplicaciones. Estos resultados constituyen un avance importante al proceso de revalorización de este residuo agroindustrial.

Se estudiaron los silicatos de litio como materiales para la captura de CO₂ a alta temperatura. El análisis del efecto de las diferentes variables de síntesis y condiciones de operación del proceso de captura, permitió obtener información valiosa de la cinética y los mecanismos que sorción en los materiales. La investigación desarrollada para estos materiales posibilitó la clarificación y asignación de señales que permiten el estudio de la transformación de los materiales durante la sorción de CO₂ empleando técnicas in situ y operando.

Los materiales basados en silicatos de litio presentaron un desempeño destacable comparado con los resultados obtenidos en la literatura, este comportamiento se pudo atribuir a las propiedades del precursor de sílice y a las condiciones de síntesis empleadas. Destacando particularmente que una mezcla de fases de metasilicato y ortosilicato de litio mejora el comportamiento de los materiales en el proceso de captura de CO₂.

La combinación de precursores y condiciones de síntesis permitió desarrollar una ruta novedosa de obtención catalizadores de Ni activos y estables para la reacción de reformado seco de metano. La elevada actividad que presentaron estos materiales está relacionada con la dispersión y el confinamiento de las partículas de Ni en una estructura mesoporosa, que confirió estabilidad y alta resistencia a la formación de carbón.

Este catalizador de Ni se empleó en un reactor de membrana para la producción de H₂ de alta pureza mediante reacciones de reformado seco y combinado de metano. La

actividad del material y la eficiencia del proceso fueron similares a las reportadas con catalizadores nobles. Este resultado representa un avance importante en la etapa de viabilizar este tipo de procesos para la producción de hidrógeno, aportando un catalizador económico, activo, estable y con alta resistencia a la formación de carbón.

Perspectivas futuras

- ✓ Estudiar el efecto que tienen otros gases en las etapas de captura y desorción para los silicatos desarrollados, con el fin de sustentar la aplicación de estos materiales a nivel industrial.

- ✓ Desarrollar y optimizar un proceso de acoplamiento que permita combinar la captura y utilización del CO₂ a partir de los catalizadores y sorbentes obtenidos en esta Tesis.

- ✓ Escalar el proceso de producción de sílice a partir de la cáscara de arroz, para poder plantear concretamente la revalorización de este residuo.

