



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS  
EXTRACTIVAS

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA  
QUÍMICA**

**“DESCOMPOSICIÓN DE METANO CON  
CATALIZADORES DE Ni, Fe, PROMOVIDOS  
CON Pd Y SOPORTADOS EN CARBÓN”**

PRESENTA:

I.Q. FELIPE DE JESÚS ESCAMILLA TIBURCIO

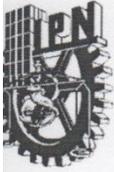
DIRECTORES:

Dr. JIN-AN WANG YAN

DR. MIGUEL ÁNGEL VALENZUELA ZAPATA

MÉXICO, D.F.

JUNIO 2011



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

**CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F., el día 14 del mes de Junio de 2011, el (la) que suscribe, I. Q. FELIPE DE JESÚS ESCAMILLA TIBURCIO alumno (a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA** con número de registro A090211, adscrito a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del DR. JIN-AN WANG YAN y el DR. MIGUEL ÁNGEL VALENZUELA ZAPATA y ceden los derechos del trabajo intitulado **“DESCOMPOSICIÓN DE METANO CON CATALIZADORES DE Ni, Fe, PROMOVIDOS CON Pd Y SOPORTADOS EN CARBÓN”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos de Investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones [jwang@ipn.mx](mailto:jwang@ipn.mx) y [mavalenz@gmail.com](mailto:mavalenz@gmail.com). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Atentamente.

I.Q. FELIPE DE JESÚS ESCAMILLA TIBURCIO



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 12:00 horas del día 3 del mes de Junio del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

"DESCOMPOSICIÓN DE METANO CON CATALIZADORES DE Ni, Fe PROMOVIDOS CON Pd Y SOPORTADOS EN CARBÓN"

Presentada por el alumno:

ESCAMILLA                      TIBURCIO                      FELIPE DE JESÚS  
Apellido paterno                      Apellido materno                      Nombre(s)

Con registro: 

A	0	9	0	2	1	1
---	---	---	---	---	---	---

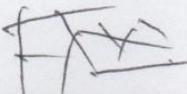
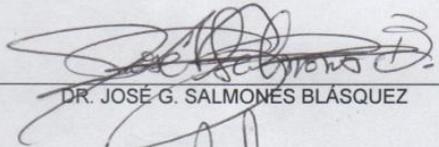
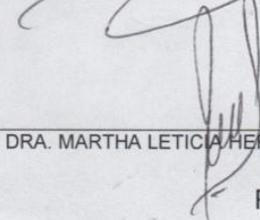
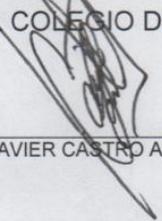
aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

 _____ DR. JIN AN WANG		 _____ DR. MIGUEL ÁNGEL VALENZUELA ZAPATA
 _____ DR. JOSÉ G. SALMONES BLÁSQUEZ	ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN	 _____ DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ
 _____ DRA. MARTHA LETICIA HERNÁNDEZ PICHARDO	PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES	 _____ DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ
 _____ DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO		

# **AGRADECIMIENTOS**

## **INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE)

*Laboratorio de Catálisis y Materiales, Sección de Posgrado e Investigación*

## **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**

## **Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI)**

**SIP-CGPI**

## **Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)**

*Dra. Ma. Elena Llanos Serrano*

Se reconoce el apoyo experimental del CNMN-IPN en la realización de los trabajos presentados

**A la comisión revisora por el tiempo dedicado para la revisión de la tesis, así como sus sugerencias y recomendaciones para mejorar este trabajo**

**Dra. Martha Leticia Hernández Pichardo**

**Dr. Salvador Alfaro Hernández**

**Dr. José Salmenes Blázquez**

**Dr. Juan Ramón Avendaño Gómez**

### **Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata**

Gracias por sus consejos, tiempo y paciencia, por darme la oportunidad de ser parte de este laboratorio y de esta gran institución como lo es el IPN. Gracias por las horas de asesoría y por la confianza brindada para realizar este trabajo de investigación, el cual no hubiese sido el mismo sin su participación y apoyo.

### **Dr. Jin-An Wang Yan**

Gracias por su apoyo para la realización de este trabajo y las facilidades brindadas. Le agradezco infinitamente la oportunidad y la confianza depositada en mí para la realización de este trabajo de tesis.

### **Dr. Luis Lartundo Rojas**

Por su paciencia, dedicación y ayuda invaluable en la interpretación de los resultados presentados. Gracias por brindarme la confianza para expresarle las dudas que iban surgiendo y su disposición para resolverlas sin importar lo tontas que fueran.

### **A mis compañeros del posgrado**

A mis compañeros de laboratorio por su cariño y apoyo, por todos y cada uno de los momentos vividos a su lado, los cuales hicieron más llevaderos aquellas situaciones de estrés y nerviosismo. Beatriz Ruiz, Claudia Rueda, Elim Albiter, Jessica Amacosta, Jesús Rodríguez, José Luis Álvarez, Julia Rodríguez, Karla Campos, Pamela Guerra, Patricia Vázquez, Ricardo Santillán, Sergio Odín, Marco Pedro Franco, Aurelio Álvarez, Magda Hernández y en especial a Iliana Fuentes y Arizbeth Pérez por aguantarme y brindarme su amistad incondicional. Nunca los olvidaré.

### **A mis padres.**

Por el apoyo incondicional que siempre me han dado, por su amor, su cariño, por mostrarme que todos los sueños pueden hacerse realidad con trabajo y dedicación, por estar a mi lado y aconsejarme en los momentos más importantes de mi vida. Esto es por y para ustedes. Los amo y estoy orgulloso de tenerlos como mis padres.

### **A mis hermanos.**

Por ser parte de mi vida, por estar conmigo en las buenas y en las malas, por los momentos de felicidad y tristeza, por su amor y cariño incondicional. Son lo máximo, aunque hemos tenido diferencias saben que siempre estaré para ustedes y que los amo más que nada en este mundo.

Por último pero no por ello menos importante, quiero agradecerle a Dios por prestarme vida y dejarme cumplir una meta más de mi vida, por la familia que me prestó y los amigos que puso en mi camino.

# Contenido

<b>Resumen .....</b>	<b>i</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>iii</b>
<b>Capítulo 1. Generalidades .....</b>	<b>1</b>
1.1. MÉTODOS TERMOCATALÍTICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO .....	2
1.1.1. REFORMACIÓN CON VAPOR DE AGUA (RV) .....	2
1.1.2. OXIDACIÓN PARCIAL (OP) .....	5
1.1.3. REFORMACIÓN AUTOTÉRMICA (RAT) .....	6
1.2. DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DEL METANO .....	8
1.2.1. MECANISMO DE REACCIÓN DE LA DCM .....	11
1.2.2. CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA DCM .....	11
1.2.3. DESACTIVACIÓN Y REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR .....	15
1.2.4. REACTORES UTILIZADOS EN LA DCM .....	17
1.2.5. PRODUCCIÓN DE NANOMATERIALES DE CARBÓN .....	19
1.2.6. CRECIMIENTO CATALÍTICO DE LAS NANOESTRUCTURAS DE CARBÓN .....	20
1.3. PROPIEDADES DE LOS NANOTUBOS DE CARBÓN .....	22
1.3.1. APLICACIONES DE LAS NANOFIBRAS DE CARBÓN. ....	23
<b>Capítulo 2. Parte Experimental.....</b>	<b>24</b>
2.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	24
2.1.1. SÍNTESIS POR IMPREGNACIÓN.....	24
2.1.2. SÍNTESIS DE CATALIZADORES POR FOTODEPOSITO.....	25
2.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES .....	27
2.2.1. Difracción de Rayos-X (DRX).....	27

2.2.2. Reducción a Temperatura Programada (RTP).....	28
2.2.3. Propiedades Texturales .....	28
2.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) .....	28
2.2.5. Espectroscopía Mössbauer.....	28
2.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	29
2.3.1. Sistema de reacción y reactantes .....	29
2.3.2. Catalizador .....	30
2.3.3. Condiciones Experimentales en la Evaluación Catalítica .....	30
2.3.4. Instrumentos de medición y análisis .....	30
<b>Capítulo 3. Resultados y discusión .....</b>	<b>32</b>
3.1. Catalizadores de Ni/C.....	32
3.1.1. Catalizadores de Ni/C sintetizados por impregnación .....	32
3.1.2. Catalizadores de Ni/C por fotodepósito .....	49
3.2. Catalizadores de Ni-Pd/C.....	57
3.2.1. Catalizador de Ni-Pd/C sintetizado por el método de impregnación...	57
3.2.2. Catalizador de Ni-Pd/C por fotodepósito.....	66
3.3. Catalizadores de Fe/C.....	74
3.3.1. Catalizadores de Fe/C por impregnación.....	74
3.3.2. Catalizador de Fe/C por fotodepósito .....	89
3.4. Catalizadores de Fe-Pd/C .....	91
3.4.1. Catalizadores de Fe-Pd/C por impregnación.....	92
3.4.2. Catalizador de Fe-Pd/C por fotodepósito .....	99
<b>Conclusiones .....</b>	<b>104</b>
<b>Trabajos citados .....</b>	<b>106</b>

## Índice de figuras

-

Figura 1.1 Diagrama esquemático de la reformación de metano con vapor .....	3
Figura 1.2 Diagrama esquemático de la descomposición catalítica de metano .....	9
Figura 1.3 Conversión de equilibrio del metano en función de la presión y la temperatura de reacción [43].....	10
Figura 1.4 Clasificación de los nanomateriales de carbón formados durante la DCM [43], (A) de pared simple, (B) de pared múltiple, (C), (D), (E) nanofibras regulares con diferentes valores de $\theta$ , (F) tipo pulpo, (G) tipo bambú, (H) nanoonions.....	21
Figura 1.5 Mecanismo de formación de los nanotubos de carbón sobre partículas metálicas en la DCM [69] .....	22
Figura 2.1 Esquema de la síntesis de catalizadores por el método de impregnación húmeda .....	25
Figura 2.2 Esquema general de la técnica de fotosensibilización .....	26
Figura 2.3 Mecanismo de reducción fotosensibilizada con un sistema donador cetona/hidrógeno [76].....	27
Figura 2.4 Esquema del sistema de reacción para la descomposición catalítica del metano .....	29
Figura 3.1 Termogramas para los catalizadores de Ni/C sintetizados por impregnación.....	34
Figura 3.2 Difractogramas correspondientes a los catalizadores de Ni/C.....	35
Figura 3.3 Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K para los catalizadores de Ni/C sintetizados por impregnación.....	36
Figura 3.4 Distribución de tamaño de poro para los catalizadores de Ni/C calculado por el método NLDFT, a) 15%, b) 20% y c) 30% de carga metálica .....	37
Figura 3.5 Espectros de XPS para los catalizadores de Ni/C, a) C 1s, b) O 1s y c) Ni 2p <sub>3/2</sub> .....	39

Figura 3.6 Micrografías del catalizador Ni/C (15 wt%).....	41
Figura 3.7 Conversiones iniciales de los catalizadores de Ni/C por impregnación a las temperaturas de evaluación.....	42
Figura 3.8 Velocidades iniciales de reacción para los catalizadores de Ni/C a las temperaturas de evaluación (500, 540 y 580 °C).....	43
Figura 3.9 Perfil de desactivación del catalizador 15% Ni/C a diferentes temperaturas de evaluación durante 90 minutos.....	44
Figura 3.10 Perfil de desactivación del catalizador 20% Ni/C a diferentes temperaturas de evaluación durante 90 minutos.....	45
Figura 3.11 Perfil de desactivación del catalizador 30% Ni/C a diferentes temperaturas de evaluación durante 90 minutos.....	46
Figura 3.12 Espectros Raman para el catalizador de 15% Ni antes y después de la reacción.....	48
Figura 3.13 Espectros UV-Vis para el seguimiento de la cinética en la descomposición del Ni(acac) <sub>2</sub> para la síntesis de nanopartículas de Ni. ....	49
Figura 3.14 Dinámica de orden cero para la descomposición del Ni(acac) <sub>2</sub> .....	50
Figura 3.15 Reducción a temperatura programada del catalizador de Ni/C sintetizado por el método de fotodepósito .....	51
Figura 3.16 Espectro general de XPS para el catalizador Ni/C por fotodepósito .	52
Figura 3.17 Espectros de alta resolución, a) C <sub>1s</sub> , b) O <sub>1s</sub> y c) Ni <sub>2p3/2</sub> .....	54
Figura 3.18 Conversiones iniciales del catalizador Ni/C por fotodepósito para las diferentes temperaturas de evaluación (500, 540 y 580 °C).....	55
Figura 3.19 Velocidad inicial de reacción para el catalizador de Ni/C por fotodepósito a las temperaturas de evaluación (500, 540 y 580 °C) .....	56
Figura 3.20 Evaluación del catalizador Ni/C sintetizado por fotodepósito desde 500 hasta 580 °C, con un intervalo de temperatura de 40 °C, durante 2 horas .	57
Figura 3.21 Reducción a temperatura programada para el catalizador de Ni-Pd/C sintetizado por el método de impregnación .....	58

Figura 3.22 Espectro general para el catalizador de Ni-Pd/C por impregnación.	59
Figura 3.23 Espectros para el catalizador Ni-Pd/C, a) C <sub>1s</sub> , b) O <sub>1s</sub> , c) Ni <sub>2p<sub>3/2</sub></sub> y d) Pd <sub>3d<sub>5/2</sub></sub> .....	61
Figura 3.24 Difractograma para el Ni-Pd/C sintetizado por impregnación .....	62
Figura 3.25 Conversiones iniciales del catalizador Ni-Pd/C por impregnación a las diferentes temperaturas de reacción.....	63
Figura 3.26 Velocidad de reacción inicial del catalizador Ni-Pd/C para las temperaturas de reacción (500, 540 y 580 °C) .....	64
Figura 3.27 Evaluación del catalizador Ni-Pd/C por impregnación a las temperaturas de evaluación (500, 540, 580 °C) .....	65
Figura 3.28 Espectro Raman para el catalizador de Ni-Pd/C evaluado por tres horas.....	66
Figura 3.29 Descomposición de los precursores de Ni(acac) <sub>2</sub> y Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> para la síntesis del catalizador Ni-Pd/C por fotodepósito .....	67
Figura 3.30 Cinética de descomposición de los precursores Ni(acac) <sub>2</sub> y Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> para la síntesis del catalizador Ni-Pd/C por fotodepósito .....	67
Figura 3.31 Reducción a temperatura programada del catalizador Ni-Pd/C sintetizado por fotodepósito hasta 800 °C con rampa de temperatura de 10 °C/min .....	68
Figura 3.32 Espectro general de XPS para el catalizador de Ni-Pd/C por fotodepósito .....	69
Figura 3.33 Espectros de alta resolución para los elementos identificados en la muestra Ni-Pd/C por fotodepósito: a) C <sub>1s</sub> , b) O <sub>1s</sub> , c) Ni <sub>2p<sub>3/2</sub></sub> y d) Pd <sub>3d<sub>5/2</sub></sub> .....	71
Figura 3.34 Conversiones iniciales para el catalizador Ni-Pd/C a las temperaturas de reacción (500, 540 y 580 °C).....	72
Figura 3.35 Velocidades iniciales estimadas para las temperaturas de reacción empleadas (500, 540 y 580 °C) .....	73

Figura 3.36 Evaluación del catalizador de Ni-Pd/C sintetizado por fotodepósito en el rango de 500-580 °C, con un intervalo de temperatura de 40 °C, durante 2 horas .....	74
Figura 3.37 Reducción a Temperatura Programada de los catalizadores de Fe/C por sintetizados por impregnación a diferentes cargas de metálicas .....	75
Figura 3.38 Esquema del proceso de reducción del Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [85] .....	76
Figura 3.39 Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K para los catalizadores de Fe/C sintetizados por el método de impregnación. ....	77
Figura 3.40 Distribución de tamaño de poro para los catalizadores de Fe/C sintetizados por impregnación, a) 15%Fe, b) 20%Fe y c) 30% Fe .....	79
Figura 3.41 Difractogramas de los catalizadores Fe/C sintetizados por el método de impregnación, a)15%, b) 20% y c) 30%.....	81
Figura 3.42 Espectroscopía Mössbauer para los catalizadores de Fe/C .....	83
Figura 3.43 Conversiones iniciales para los catalizadores de Fe/C por impregnación a diferentes temperaturas.....	85
Figura 3.44 Velocidades iniciales para los catalizadores de Fe/C a las diferentes temperaturas de reacción.....	86
Figura 3.45 Perfil de desactivación del catalizador 15% Fe/C a diferentes temperaturas de evaluación durante 90 minutos.....	87
Figura 3.46 Perfil de desactivación del catalizador 20% Fe/C a diferentes temperaturas de evaluación durante 90 minutos.....	87
Figura 3.47 Perfil de desactivación del catalizador 30% Fe/C a diferentes temperaturas de evaluación durante 90 minutos.....	88
Figura 3.48 Espectro Raman para el catalizador 15% Fe/C después de tres horas de reacción de descomposición de metano .....	89
Figura 3.49 Descomposición del Ni(acac) <sub>2</sub> para la síntesis del catalizador Fe/C por fotodepósito, seguida por 14 horas con espectroscopía UV-Vis.....	90
Figura 3.50 Dinámica de descomposición del Fe(acac) <sub>3</sub> sintetizado por fotodepósito .....	90

Figura 3.51 Evaluación del catalizador Fe/C sintetizado por fotodepósito en el rango de temperatura de 500-620 °C.....	91
Figura 3.52 Termograma para el catalizador bimetalico de Fe-Pd/C por impregnación.....	92
Figura 3.53 Espectro general de XPS para el catalizador de Fe-Pd/C sintetizado por impregnación.....	93
Figura 3.54 Espectros de alta resolución para los elementos identificados en el catalizador Fe-Pd/C sintetizado por impregnación: a) C <sub>1s</sub> , b) O <sub>1s</sub> , c) Fe <sub>2p3/2</sub> y Pd <sub>3d5/2</sub> .....	95
Figura 3.55 Difractograma para el catalizador Fe-Pd/C sintetizado por impregnación.....	96
Figura 3.56 Espectro Mössbauer para el catalizador bimetalico Fe-Pd/C por impregnación.....	97
Figura 3.57 Espectro Raman para el catalizador Fe-Pd/C después de la reacción de descomposición del metano .....	98
Figura 3.58 Descomposición de los precursores Fe(acac) <sub>3</sub> y Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> durante la síntesis del catalizador Fe-Pd/C por fotosensibilización .....	99
Figura 3.59 Dinámica de descomposición de los precursores Fe(acac) <sub>3</sub> y Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	100
Figura 3.60 RTP del catalizador Fe-Pd/C sintetizado por fotodepósito desde temperatura ambiente hasta 800 °C empleando una rampa de temperatura de 10 °C/min .....	101
Figura 3.61 Espectro Mössbauer para el catalizador Fe-Pd/C sintetizado por fotodepósito .....	102
Figura 3.62 Evaluación del catalizador Fe-Pd/C por fotodepósito desde 500 °C a 620 °C con una rampa de temperatura de 40 °C, durante 2 horas .....	103

## Índice de tablas

Tabla 1.1 Comparación de las tecnologías de Reformación para la producción de H <sub>2</sub> [ [19], [1]]. .....	8
Tabla 1.2 Resultados sobresalientes en la DCM.....	13
Tabla 1.3 Trabajos realizados de la DCM en el LACAMA .....	14
Tabla 3.1 Propiedades de los catalizadores de Ni/C sintetizados por impregnación .....	33
Tabla 3.2 Compuestos observados por XPS en la muestra de Ni/C por fotodepósito con sus energías de enlace características y porcentajes en peso en la muestra .....	52
Tabla 3.3 Compuestos observados por XPS en la muestra de Ni-Pd/C por fotodepósito y sus energías de enlace características .....	60
Tabla 3.4 Compuestos observados por XPS en la muestra de Ni-Pd/C por fotodepósito y sus energías de enlace características .....	70
Tabla 3.5 Propiedades texturales de los catalizadores de Fe/C sintetizados por impregnación.....	77
Tabla 3.6 Tamaños calculados de cristalitos en las muestras de Fe/C y sus respectivos porcentajes en peso en la muestra.....	82
Tabla 3.7 Fases observadas por la técnica de Mössbauer en los catalizadores de Fe/C y sus porcentajes respectivos correspondientes .....	84
Tabla 3.8 Compuestos observados por XPS en la muestra de Fe-Pd/C por impregnación y sus energías de enlace características .....	94
Tabla 3.9 Porcentajes correspondientes a las fases de Fe en el catalizador Fe-Pd/C .....	97
Tabla 3.10 Porcentajes correspondientes a las fases de Fe encontradas en el catalizador Fe-Pd/C sintetizado por fotodepósito .....	102

# Resumen

La producción de hidrógeno juega un papel muy importante en la desulfurización de combustibles, en la producción de amoníaco y metanol, en la hidrogenación de grasas y aceites y en otras aplicaciones industriales. Sin embargo, su mayor demanda en el resto del siglo será como combustible en las pilas de combustible. A pesar de que la tendencia mundial se orienta al empleo de fuentes renovables de energía, los aspectos económicos por ésta ruta aún no son convincentes. Por tal motivo, el arranque del sistema económico del hidrógeno tendrá que ser vía combustibles fósiles.

En el presente trabajo, se estudió la descomposición catalítica del metano para la obtención de hidrógeno, empleando catalizadores monometálicos de Ni y de Fe así como bimetálicos de Ni-Pd y Fe-Pd todos ellos soportados en un carbón activado comercial. Se utilizaron dos métodos de síntesis (impregnación y fotodepósito) y la caracterización se realizó mediante difracción de rayos-X, fisisorción de N<sub>2</sub>, reducción a temperatura programada, espectroscopías Ultravioleta, Raman, fotoelectrónica de rayos-X, Mössbauer y microscopía electrónica de transmisión. La reacción de descomposición del metano se estudió en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica y en un rango de temperaturas de 500-620 °C. Tanto el único producto en fase gas (H<sub>2</sub>) como el metano sin reaccionar se analizaron con un cromatógrafo de gases en línea.

En general, los catalizadores de Ni y de Fe presentaron una buena dispersión sobre el carbón con tamaños de partícula del orden de 10 nm para el níquel y con una composición superficial variable, encontrándose Ni, NiO, Fe, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Se observó una marcada reducción de la superficie específica del soporte original de hasta el 50% dependiendo de la carga de metal. La actividad catalítica mostrada por los catalizadores de Fe/C fue superior a la de los catalizadores de Ni/C

Los catalizadores sintetizados por el método de impregnación mostraron mejores resultados que los sintetizados por fotodepósito posiblemente a una desactivación rápida por parte de las partículas más activas de estos catalizadores.

El catalizador de Ni-Pd sintetizado por el método de impregnación mostró un incremento en la conversión del metano hasta del 12% (620 °C) producto del efecto del paladio como promotor, debido a una mejor dispersión metálica y un menor tamaño de partícula promedio.

# Abstract

Hydrogen production plays an important role in hydrocarbon desulfurization, methanol and ammonia production, oils and fats acids hydrogenation and other industrial application. However, in the near future its principal application will be as fuel in proton-exchanged membrane fuel cells. Despite the best route to produce pure H<sub>2</sub> would be via renewable energy resources, those methods are still too expensive. For this reason, at the beginning of hydrogen production it has to be produced by fossil fuels.

This work is focused to hydrogen production by methane catalytic decomposition with Ni-, Fe- carbon supported, as well as Ni-Pd and Fe-Pd supported in commercial activated carbon. The catalysts were synthesized by incipient impregnation and photoassisted methods. The characterization was carried out by X-ray diffraction, temperature programmed reduction (RTP), UV-Vis spectroscopy, Raman spectroscopy (ER), X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS), Mössbauer spectroscopy (MS) and transmission electronic microscopy (TEM). The catalysts were tested in a fix bed reactor at atmospheric pressure with temperatures in the range of 500-620 °C. The effluent gas mix was analyzed with a gas chromatograph on line.

Ni, Fe catalysts showed good dispersion on carbon support with particle size of 10 nm for nickel catalyst (15 wt%). The surface composition of the catalysts was determinate by XPS was found Ni, NiO and Fe, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phases for Ni, Fe catalysts, respectively. Iron catalyst shown better activity than Ni catalysts in methane catalytic decomposition.

The nickel catalysts synthesized by impregnation method were more active than catalysts by photodeposition method; this could be possible by encapsulation of active particles in the latter catalysts.

Ni-Pd catalyst synthesized by impregnation method shown the best results in methane catalytic decomposition with a conversion value of 12% at 620 °C, because the good dispersion and the small particle size in the catalyst.

# Capítulo 1. Generalidades

El hidrógeno es el elemento químico más ligero de la tabla periódica, en condiciones normales es un gas incoloro, inodoro e insípido, compuesto de moléculas diatómicas,  $H_2$ . En estado libre se encuentra en cantidades muy pequeñas en la atmósfera (1 ppm), sin embargo en combinación con otros elementos está ampliamente distribuido en la Tierra, el compuesto más importante en el que se encuentra el hidrógeno es el agua, seguido de la biomasa, los compuestos orgánicos, los combustibles fósiles, etc.

Este gas se utiliza principalmente en la industria química. Se estima que la mitad de la producción de hidrógeno se emplea en la síntesis del amoníaco, seguido por las refinerías, donde se utiliza en la remoción de azufre de las gasolinas y en la conversión de hidrocarburos pesados en gasolinas o diesel [1].

Debido a que la energía que se produce durante la combustión del hidrogeno es mayor que la de los combustibles fósiles [2], en un futuro muy cercano, este elemento se convertirá en una importante fuente de energía renovable y eficiente, además de ser considerada amigable con el ambiente [3], ya que la energía química almacenada en los enlaces  $H-H$  es liberada cuando se combina con oxígeno, produciendo únicamente agua como producto de reacción [1].

El hidrógeno se produce actualmente a partir de una gran variedad de fuentes primarias tales como gas natural, nafta, metanol, aceites pesados, biomasa, así como de energía solar, eólica y nuclear [1], sin embargo, los procesos basados en

energía renovable no presentan una reducción significativa en los costos de su producción a corto plazo.

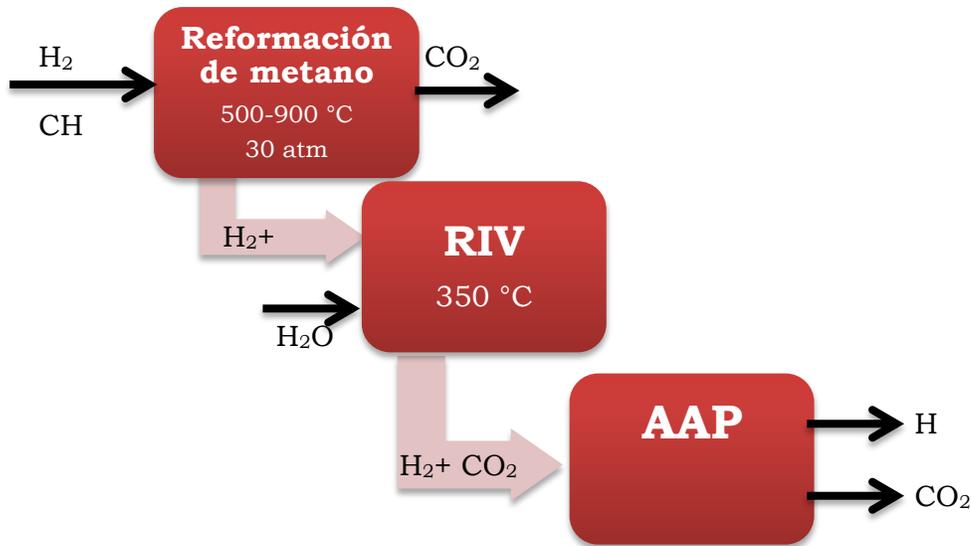
Actualmente, existen tres procesos comerciales para la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles, los cuales son: Reformación con Vapor de Agua (RV), Oxidación Parcial (OP) y Reformación Autotérmica (RAT). Los procesos de reformado generan una corriente de gas compuesta principalmente de hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, lo cual es el principal inconveniente de estas técnicas.

La transformación de metano a hidrógeno es una reacción muy difícil de activar, ya que la hibridación  $sp^3$  de los orbitales atómicos del carbono permite que sea una molécula de gran estabilidad, con una energía de enlace C—H de 439 kJ/mol, haciéndola resistente a muchos reactantes. Tiene una relación H/C=4, la cual es la más grande entre los hidrocarburos, incluso mayor que la del *n*-heptano (H/C=2.3), por lo que la reformación de metano para la producción de hidrógeno es el proceso más común utilizado actualmente.

## **1.1. MÉTODOS TERMOCATALÍTICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

### **1.1.1. REFORMACIÓN CON VAPOR DE AGUA (RV)**

La Reformación de hidrocarburos con Vapor de agua (RV) ha sido por muchos años, el método preferido industrialmente para la producción de hidrógeno, ya que el 48% de este gas que se consume a nivel mundial [3], proviene de este método, ya sea como gas puro o como reactante para la producción de amoníaco o metanol [4], y *gas de síntesis* (una mezcla de  $H_2$  y CO) para la industria química [5], [6], en donde se han logrado eficiencias térmicas de aproximadamente 85% [7], sin embargo, la producción de CO y  $CO_2$  evita que el hidrógeno producido pueda ser utilizado en las celdas de combustible tipo PEM, las cuales emplean hidrógeno de alta pureza, es decir, menos de 10 ppm de CO.



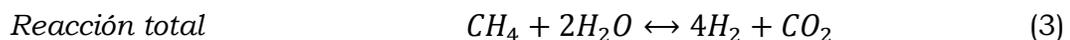
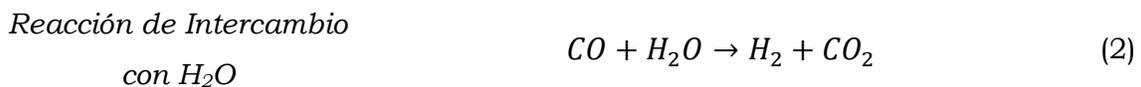
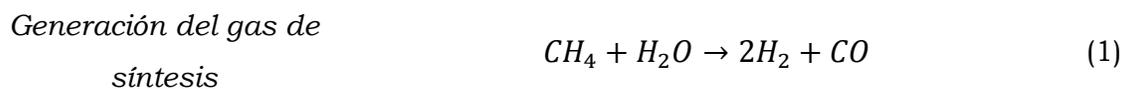
**Figura 1.1 Diagrama esquemático de la reformación de metano con vapor**

Este proceso consta de tres etapas principales, como se puede apreciar en la Figura 1.1:

- i) *Reformación de metano*, la cual es altamente endotérmica (250.6 kJ/mol)
- ii) *Reacción de intercambio con vapor de agua (RIV)*
- iii) *Adsorción a alta presión de la mezcla  $H_2$ — $CO_2$* , utilizando generalmente una unidad de adsorción (AAP).

Por lo general, en esta técnica el vapor de agua se utiliza como agente oxidante del metano (por vía húmeda); sin embargo, existen otros esquemas alternativos que utilizan al  $CO_2$  como agente oxidante (por vía seca) para eliminar en una misma reacción al  $CO_2$  y  $CH_4$  [8], [9].

Las reacciones en vía húmeda se llevan a cabo en dos etapas:



Cuando la reacción se lleva a cabo en vía seca, se suprime la etapa de intercambio con vapor de agua:



La RV es un proceso altamente endotérmico y se favorece a bajas presiones. Las ventajas de este proceso es que no requiere de oxígeno, opera a temperaturas menores que la oxidación parcial y la reformación autotérmica, además de que la relación H<sub>2</sub>/CO producida en la reacción es de aproximadamente 3:1, lo cual es benéfico para la producción de hidrógeno. Sin embargo, su desventaja es que tiene las mayores emisiones de CO<sub>x</sub> de los tres procesos [1], sin embargo, estas pueden ser reducidas por captura y almacenaje de CO<sub>2</sub>, aunque el costo de producción de hidrógeno se incrementaría un 50% [10].

Los catalizadores empleados en esta técnica pueden ser divididos en dos tipos: metales no preciosos (generalmente níquel) y metales preciosos del grupo VIII (rodio o platino, comúnmente). La actividad del catalizador es importante aunque no decisiva, siendo la termodinámica la principal barrera de este proceso, el cual determina altas conversiones a temperaturas superiores a los 900 °C, por lo que el coeficiente de transferencia de calor de la pared interna del tubo, es el parámetro limitante de la velocidad [11]. Por lo tanto, la cinética y las propiedades catalíticas no controlan el proceso [12].

Se ha reportado que las limitantes en la transferencia de calor y masa pueden vencerse empleando reactores con microcanales, habilitando la cinética intrínseca de la reformación con vapor para que esta a su vez, pueda ser explotada [13]. En esos sistemas, se prefieren los metales nobles del grupo VIII, particularmente el rodio [14], ya que muestran actividades específicas mucho mayores que las de los catalizadores de níquel [15], [16]. Sin embargo, los altos costos del Rh están provocando que algunos investigadores desarrollen catalizadores alternativos, como los que están basados en Co [17].

Las temperaturas intermedias y altas (450-1000 °C) requeridas de este proceso pueden promover la formación de carbón, lo cual provoca que se necesiten relaciones de vapor/carbón (~2.5) mayores a las requeridas estequiométricamente para gasificar el coque que se forma cuando se utiliza un catalizador de níquel.

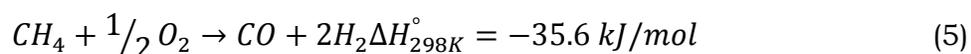
También se utilizan promotores en el soporte del catalizador tales como el óxido de magnesio, el potasio u otros componentes alcalinos para minimizar la formación de coque [18].

### 1.1.2. OXIDACIÓN PARCIAL (OP)

La Oxidación Parcial de hidrocarburos (OP) como metano, hidrocarburos líquidos y metanol, es el segundo proceso más utilizado en la industria para la producción de hidrógeno. Es una alternativa atractiva ya que evita el uso del vapor sobrecalentado, el cual eleva los costos de producción. Este método se lleva a cabo de forma autotérmica (OPA) o catalítica (OPC). Generalmente, la eficiencia térmica de los reactores OPC con metano como combustible es de 60-75%, basado en las temperaturas más altas de operación [7].

La OP tiene ciertas ventajas, tales como no requerir de catalizador para su operación, posee pérdidas mínimas de metano y es muy tolerante al azufre en comparación con los otros procesos, sin embargo, la aplicación de esta técnica a nivel industrial está limitada aún, principalmente por los requerimientos de una planta de oxígeno [19].

La oxidación del metano está representada por la siguiente reacción



Es una reacción medianamente exotérmica y por lo tanto, no necesita de calentamiento externo, ya que lo obtiene de la combustión “controlada” del metano. Sin embargo, en ocasiones es difícil mantener dicho control sobre la temperatura de reacción debido a la formación de coque y puntos calientes en el reactor [5]. Los cálculos de equilibrio, revelan que la conversión y la selectividad son directamente proporcionales a la temperatura e inversamente proporcionales a la presión de la reacción.

Se han propuesto dos mecanismos para este proceso: (i) de combustión y de reacciones reformadas (CRR) [20] y (ii) la oxidación parcial directa, OPD [21]. En el primero, el metano reacciona en la sección inicial de la cama catalítica, produciendo CO + H<sub>2</sub> a lo largo del resto de dicha cama y después de que ocurre una conversión de oxígeno total, el metano sin reaccionar es convertido a CO + H<sub>2</sub>

por RV y las reacciones de reformado de  $\text{CO}_2$ . En el segundo mecanismo, se produce una mezcla  $\text{CO} + \text{H}_2$  directamente a partir del metano por la recombinación de las especies  $\text{CH}_x$  y O en la superficie del catalizador. El grado de oxígeno en la superficie cambia el mecanismo de reacción: pasa de OPD a CRR cuando aumenta la cantidad de oxígeno superficial.

Se pueden emplear catalizadores en el sistema de oxidación parcial para disminuir las temperaturas de operación, los cuales son muy similares a los utilizados en la RV. Los metales más utilizados son los de los grupos 8, 9 y 10, de los cuales los más estudiados son los catalizadores de metales nobles (Ru, Rh y Pt), así como los de Ni y Co. Entre los soportes más estudiados se encuentran el MgO [22],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [23] y el  $\text{TiO}_2$  [24] con fases metálicas de Ni y Pt principalmente.

En cuanto a los dopantes, se ha visto que existe un efecto benéfico en catalizadores de Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  al agregarle metales nobles como Pt, Pd, Ru [25], sin embargo, por lo general, los catalizadores de níquel se promueven con metales alcalinos y alcalino-térreos, como son el potasio y el calcio [26].

Ya que muchos sistemas catalíticos soportados tienen alta actividad para la reacción de OP, el tema principal de investigación es la estabilidad del catalizador, la cual puede lograrse por el uso de un soporte apropiado o por el dopado del catalizador con otros metales.

### **1.1.3. REFORMACIÓN AUTOTÉRMICA (RAT)**

La producción de hidrógeno empleando la Reformación Autotérmica (RAT) ha recibido gran atención en los últimos años debido a su alta eficiencia energética aunada a sus bajos costos de inversión, gracias a su diseño simple. Para la reformación de metano, la eficiencia térmica es de 60-75%, la cual es comparable con la OPC, sin embargo es menor que para la reformación de metano con vapor [7].

Este proceso consta de tres etapas [27], [28]: (i) zona de combustión, (ii) zona térmica y (iii) zona catalítica.

En la primera zona, se lleva a cabo el mezclado gradual del  $\text{CH}_4$  y el oxígeno para su posterior combustión, donde se manejan temperaturas de aproximadamente

1950 °C; en la zona térmica, la mayor parte de la conversión del metano se lleva a cabo por reacciones en fase gas. Finalmente, llega a la zona catalítica, donde la conversión de los hidrocarburos sin reaccionar en la fase anterior, se da por reacciones catalíticas heterogéneas, con temperaturas de aproximadamente 950-1150 °C.

La relación de  $H_2/CO$  a la salida del reactor y la temperatura de la reacción, se puede ajustar de manera precisa gracias a la variación de las relaciones molares de  $H_2O/CH_4$  y/o  $O_2/CH_4$  en la alimentación [27], [29].

Las principales ventajas del uso de este proceso con respecto al proceso de reformación están relacionadas a escala económica [30] con la RAT adiabática se pueden emplear unidades con alimentaciones mayores que con lo reformación de vapor, además de que los equipos son mucho más compactos. Así mismo, los materiales del reformador limitan la temperatura, permitiendo un máximo de 950 °C para la reacción, mientras que el proceso autotérmico excede fácilmente los 1000 °C. Esto permite obtener conversiones mayores, incluso a relaciones bajas de vapor/carbón.

Ya que la RAT es una combinación de la reformación con vapor y la oxidación parcial, las fases activas empleadas son las mismas que se usan en esos procesos, tal como el Ni, Pt, Pd, Rh, Ru e Ir, ya sea como catalizadores mono o bimetálicos (Ni-Pt, por lo general).

La desventaja de la RAT, es que requiere de una fuente de oxígeno, las cuales son caras y su inversión abarca la mayor parte de la inversión total. Debido a las altas temperaturas de operación, se requieren catalizadores con gran estabilidad térmica, por lo cual, los más empleados son Ni/ $\alpha Al_2O_3$  y Ni/ $MgAl_2O_4$ . Este último tiene un alto punto de fusión y por lo general, mayor estabilidad térmica que los catalizadores basados en óxido de aluminio.

**Tabla 1.1 Comparación de las tecnologías de Reformación para la producción de H<sub>2</sub> [19], [1]].**

<b>TECNOLOGÍA</b>	<b>VENTAJAS</b>	<b>DESVENTAJAS</b>
<b>Reformación con Vapor</b>	<p>Mayor experiencia industrial</p> <p>No requiere oxígeno.</p> <p>Uso de temperaturas de proceso más bajas.</p> <p>Mejor relación H<sub>2</sub>/CO para la producción de H<sub>2</sub>.</p>	<p>Altas emisiones de contaminantes a la atmósfera.</p>
<b>Oxidación Parcial</b>	<p>No necesita catalizador.</p> <p>Baja pérdida de metano.</p>	<p>Baja relación H<sub>2</sub>/CO.</p> <p>Temperaturas de proceso muy altas.</p> <p>Formación de hollín.</p>
<b>Reformación Autotérmica</b>	<p>Temperaturas de proceso más bajas que la OP.</p> <p>Baja pérdida de metano.</p>	<p>Poca experiencia comercial.</p> <p>Requiere de aire u oxígeno.</p>

En la Tabla 1.1 se presentan las tecnologías disponibles para la producción de hidrógeno y sus ventajas y desventajas. La selección del proceso dependerá de la disponibilidad de las materias primas, además de la capacidad de producción. En el caso de México, prácticamente todo el hidrógeno se obtiene mediante reformación con vapor del gas natural.

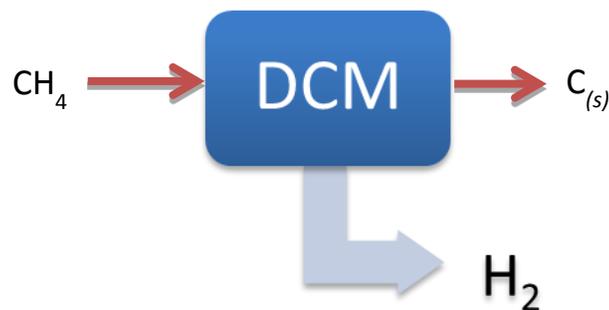
## **1.2.DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DEL METANO**

La Descomposición Catalítica del Metano (DCM) es una reacción muy conocida y se utilizó por muchos años en la producción de negro de humo utilizado en la industria del hule, en un proceso conocido como *Thermal Black*. En este, el hidrógeno producido se utilizaba como combustible suplementario del proceso;

posteriormente, la alternativa catalítica se utilizó para disminuir la temperatura de reacción [31]. En la Figura 1.2 se puede apreciar un diagrama esquemático de la DCM, en donde sólo se obtiene  $H_2$  como producto gaseoso y carbón en estado sólido como subproducto valioso.

Recientemente, la DCM se considera como la opción más viable para la producción de  $H_2$  libre de  $CO_x$  [32], [33], [34], [35], debido a las ventajas que tiene en comparación con los procesos convencionales:

- i) Las temperaturas empleadas en la DCM son relativamente bajas en comparación con la SMR y OPC.
- ii) No existe formación de  $CO$  y  $CO_2$ , por lo cual no es necesario utilizar equipos adicionales para la separación de los mismos, además de ser atractivo por ser amigable con el medio ambiente [36].
- iii) La reacción es medianamente endotérmica, por lo que se necesitan sólo  $37.8 \text{ kJ/mol}$  de  $H_2$  en comparación con los  $63.3 \text{ kJ/mol}$  necesarios en la Reformación con Vapor [37].
- iv) Los productos se pueden separar fácilmente ya que el carbón producido se encuentra en estado sólido por lo que el hidrógeno puede utilizarse directamente en las celdas de combustible, sin necesidad de purificación previa [36].
- v) Se obtiene formación de nanotubos o nanofibras de carbón, los cuales tienen propiedades físicas interesantes y gran potencial en muchas aplicaciones [38], tales como componentes electrónicos [39], materiales de almacenamiento de gas [40] y soportes de catalizadores [41].



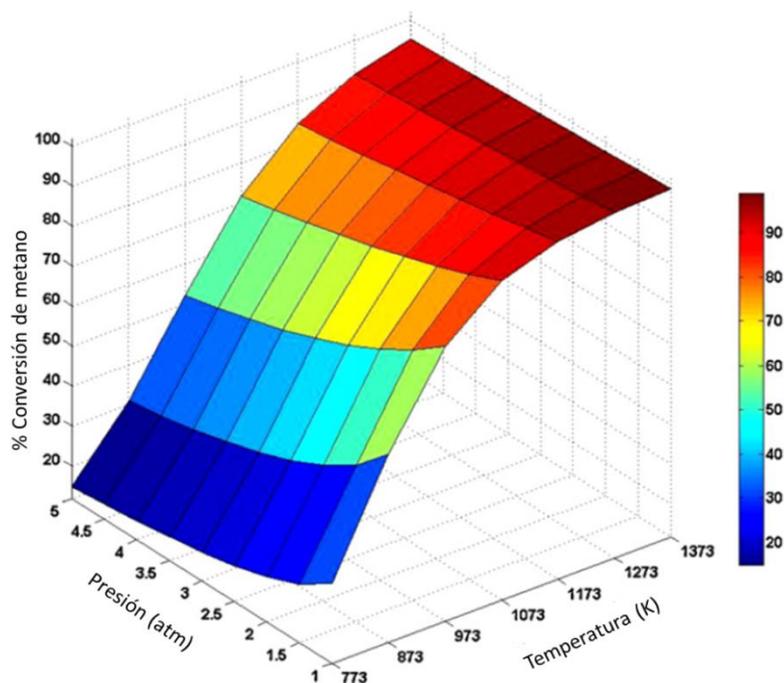
**Figura 1.2 Diagrama esquemático de la descomposición catalítica de metano**

La reacción de la DCM está dada por



La Figura 1.3 muestra la curva de conversión de equilibrio del metano en función de la temperatura y la presión, la cual es similar a la del proceso de RV con relación estequiométrica vapor/metano [36]. Se aprecia que para obtener valores de conversión cercanos al 100% es necesario el empleo de presiones cercanas a la atmosférica y temperaturas mayores a los 1000 °C, lo cual puede provocar la sinterización del catalizador. Además, la formación de carbón durante la reacción es una de las limitantes de la DCM, ya que disminuye la vida útil del catalizador debido al encapsulamiento de la fase activa [42]. Otra desventaja es la baja producción de hidrógeno por átomo de carbón en comparación con los procesos comerciales.

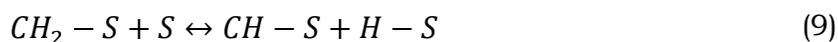
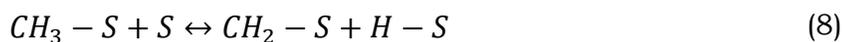
El proceso requiere un catalizador metálico (Ni, Co, Fe, Pt, etc.) el cual no sólo sea capaz de romper los enlaces C—H de la molécula del metano, sino también de poseer gran actividad y estabilidad por largos periodos de tiempo.



**Figura 1.3 Conversión de equilibrio del metano en función de la presión y la temperatura de reacción [43]**

### 1.2.1. MECANISMO DE REACCIÓN DE LA DCM

El mecanismo que se ha propuesto para la reacción es el siguiente [44]:



La ecuación (7) representa la quimisorción del metano en la superficie de la fase activa; las ecuaciones (8-10) señalan la disociación de la molécula y la adsorción de los átomos de hidrógeno en la fase activa. Las ecuaciones (11) y (12) representan la desorción del hidrógeno de la superficie metálica y el depósito de C sobre este. El subíndice  $Ni, f$  en la ecuación (11) indica que el carbón se mueve a través de la partícula metálica por difusión.

La quimisorción del metano en la superficie de la fase activa es el paso que limita la velocidad de reacción [44].

### 1.2.2. CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA DCM

Se han empleado diversos tipos de catalizadores en la DCM, tanto monometálicos como bimetálicos, así como diferentes tipos de carbón. Las fases activas más comunes son metales de transición tales como el Ni, Fe, Co, Pt, entre otros. El primero de ellos es el más utilizado debido a que forma especies de carbón a temperaturas bajas (400-600 °C) [45] con alimentaciones de  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  o  $CO+H_2$  [1], además de su bajo costo y gran actividad para formar nanotubos de carbón e hidrógeno [45]. Se han empleado catalizadores de níquel y hierro en un rango amplio de temperaturas, mostrando que su actividad disminuye con el tiempo debido a la formación de depósitos de carbón sobre las fases activas [34], por lo que se han empleado aleaciones con la finalidad de mejorar el desempeño de los catalizadores (aumentar su actividad y tratando de disminuir su desactivación).

La aleación Ni-Pd ha mostrado ser la más efectiva para la descomposición de metano a 750 °C [46].

Sin embargo, cuando la meta del proceso es la producción de H<sub>2</sub>, los catalizadores deben ser regenerados y reutilizados para mejorar la economía del proceso, lo cual puede realizarse por la combustión de los depósitos de carbón, aunque esto produciría emisiones de CO<sub>2</sub> similares a las producidas por la RV [47].

Para evitar el problema de la remoción del carbón depositado en los catalizadores, se han utilizado sustratos de carbón como soporte, los cuales van desde carbón activado hasta el grafito. El primero de ellos ha mostrado la actividad más alta de todos los tipos de carbón, mientras que el segundo ha tenido un pobre desempeño [37].

El uso de carbón como soporte presenta las siguientes ventajas [48]:

- i) los metales pueden reducirse fácilmente,
- ii) es térmicamente estable (incluso a temperaturas mayores de 750 °C),
- iii) la estructura de carbón es resistente tanto a ácidos como a bases,
- iv) los catalizadores de carbón poroso pueden prepararse de diferentes formas (como gránulos, fibras, pellets, etc.),
- v) la fase activa puede recuperarse fácilmente y,
- vi) el costo del carbón es usualmente menor que el de los soportes convencionales, tales como alúmina y sílica.

Además de emplearse como soporte, el carbón tiene muchas aplicaciones como catalizador en varios procesos y ofrece las siguientes ventajas sobre los catalizadores metálicos [37]:

- i) no necesitan regenerarse por medio de la gasificación del carbón producido,
- ii) no hay contaminación del hidrógeno producido por óxidos de carbón, por lo que consecuentemente, no hay necesidad de la purificación adicional del gas y,
- iii) la generación de carbón como subproducto valioso.

El problema con este tipo de catalizadores en la DCM es que se obtienen menores conversiones en comparación con los catalizadores metálicos.

A continuación, en la Tabla 1.2 se muestran algunos trabajos correspondientes con la DCM, donde se resumen los catalizadores empleados, así como los resultados correspondientes a su actividad.

**Tabla 1.2 Resultados sobresalientes en la DCM**

	<b>Catalizador</b>	<b>Resultados</b>
<b>Takenaka et al, (2004)</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (7-77% p)	Desactivación rápida para todos los catalizadores.
<b>Pola et al, (2006)</b>	Ni, Cu y Ni-Cu, soportados en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO y MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . (10%p para monometálicos y una relación de 2:1 para bimetálicos).	Los catalizadores de Cu no presentaron actividad y los de Ni se desactivaron muy rápido. El sistema Ni-Cu presentó mayor estabilidad.
<b>Ashok et al, (2007)</b>	Ni/HY (10-60% p)	<b>X<sub>CH4</sub></b> = 30% <b>a</b> = 5 horas.
<b>Noda et al, (2007)</b>	Ni/SiO <sub>2</sub> (1 y 5% p)	El catalizador de 1%p de Ni produjo SWCN. El catalizador de 5% p de Ni, produjo SWCN a bajas temperaturas y al incrementar a esta, se obtuvieron MWCN.
<b>Latorre et al, (2008)</b>	Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (30% p)	Al agregar MgO se obtuvo mayor actividad y estabilidad en el catalizador.

**X<sub>CH4</sub>** = Conversión de metano

**a** = actividad

A partir del 2002 se inició una serie de investigaciones relativas al desarrollo de nuevos catalizadores para la DCM en el Laboratorio de Catálisis y Materiales (LACAMA) de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del IPN. Se seleccionó como fase activa Ni y se estudió fundamentalmente el efecto del soporte, evaluando materiales tales como: aluminato de zinc, aluminato de magnesio, alúmina, sílice y otro tipo de soportes mixtos. Del conjunto de materiales sintetizados, se encontró que catalizadores con alta carga de níquel (20-30%) y soportes mixtos Al-Zn, Al-Mg, Si-Ce, Zr-Ce presentaron la mayor actividad y estabilidad bajo diferentes condiciones de reacción. En la Tabla 1.3 se anexa una recopilación del conjunto de tesis y publicaciones al respecto.

**Tabla 1.3 Trabajos realizados de la DCM en el LACAMA**

<b>Autor-Ordenar por año</b>	<b>Catalizadores-condiciones</b>	<b>Tesis-artículo</b>
(2004) Oscar González Vargas	“Producción de hidrógeno libre de CO a partir de la descomposición catalítica del metano”	Tesis Maestría
(2006) José Francisco Pola Albores	“Descomposición del metano mediante catalizadores bimetálicos de níquel-cobre”	Tesis Maestría
(2006) Emilio Sánchez López.	“Desintegración catalítica del metano para la producción in situ de hidrógeno usando hidrotalcitas de níquel”	Tesis Licenciatura
(2007) Edna Iris Ríos Valdovinos	“Síntesis, caracterización y propiedades catalíticas de carburos metálicos níquel-zinc”	Tesis Maestría
(2008) Blanca Nelly Sánchez Reyes.	“Síntesis y caracterización de nanopartículas de níquel para su evaluación en la descomposición catalítica del metano”	Tesis Licenciatura

#### **Artículos publicados**

1. J. Salmones, J.A. Wang, M.A. Valenzuela, E. Sanchez, A. Garcia, Pore geometry influence on the deactivation behavior of Ni-based catalysts for simultaneous production of hydrogen and nanocarbon, *Catal. Today* 148 (2009) 134-139.

2. Beatriz Zapata, Miguel A. Valenzuela, Jorge Palacios, Enelio Torres-Garcia, Effect of Ca, Ce or K oxide addition on the activity of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts for the methane decomposition reaction, Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 12091.
3. J. C. Guevara, J. A. Wang, L. F. Chen, M. A. Valenzuela, P. Salas, A. García-Ruiz, J. A. Toledo, M.A. Cortes-Jácome, C. Angeles-Chavez, O. Novaro. Ni/Ce-MCM-41 Mesostructured catalysts for simultaneous production of hydrogen and nanocarbon via methane decomposition,. Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 3509-3521.
4. M.L. Hernandez-Pichardo, M.A. Valenzuela, S.P. Paredes, P. del Angel and J.A. Montoya de la Fuente, Preparation and characterization of Ni-Mn/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for hydrogen production via methane decomposition, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 13 (2010) 271-275.
5. M. L. Hernández-Pichardo, M. A. Valenzuela, S. P. Paredes, P. del Angel, J. A. Montoya de la Fuente Ni/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Catalysts for the simultaneous production of hydrogen and carbon nanotubes, Journal of New Materials for Electrochemical Systems en prensa, 2011.
6. M.A. Valenzuela, O.Gonzalez, I.Cordova, S.Flores, J.An Wang, P.Bosch, “Hydrogen production by methane decomposition on nickel/zinc aluminate catalysts”, Chem.Eng. Trans., 4, 61-66 (2004).
7. M O.A.Gonzalez, M.A.Valenzuela, J.A.Wang, “Catalytic decomposition of methane over cerium-doped Ni Catalysts”, Mat. Res.Soc.Symp.Proc., 885E, 1 (2006).

### 1.2.3. DESACTIVACIÓN Y REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR

La desactivación de los catalizadores se da principalmente por tres razones:

- a) **Sinterización.** Es causada por el crecimiento o aglomeración de los cristales de la fase metálica, produciendo una disminución en el número de sitios activos y el área activa del metal.
- b) **Envenenamiento.** Se produce generalmente por alguna impureza en la corriente de alimentación
- c) **Encapsulamiento de la fase activa.** Es la acumulación de material sobre la fase activa, la cual cubre totalmente a la partícula metálica, disminuyendo el número de sitios activos para la reacción.

De las causas mencionadas anteriormente, el encapsulamiento es el motivo principal de la desactivación de los catalizadores en la DCM [49]. El proceso cinético de desactivación es complejo y se encuentra controlado por la descomposición del metano sobre la partícula de Ni, la velocidad de difusión del carbón y la nucleación de los átomos de carbón.

La formación de especies de carbón durante la reacción es inevitable; sin embargo, la desactivación del catalizador por efectos de carbón depende básicamente del tipo, cantidad, morfología, la solubilidad de éste en el soporte y la fase activa.

El mecanismo de desactivación es el siguiente:

Difusión del carbón a través del Ni



Precipitación/disolución del carbón

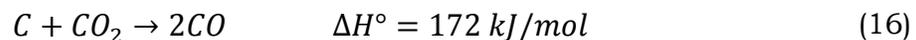


Encapsulamiento de la fase activa



Donde el subíndice  $Ni,r$  indica el carbón que se difunde por la partícula metálica y se aglomera en la interfase metal-soporte.

Una vez que el catalizador se desactiva, puede regenerarse a partir de la remoción de las fibras de carbón que crecieron durante la reacción de descomposición de metano, esto se logra a partir del proceso de gasificación con  $CO_2$ ,  $O_2$  y  $H_2O$  [50], sin embargo, la cantidad de  $CO_2$  producido es comparable con la que se genera en los procesos convencionales (reformación con vapor de agua u oxidación parcial). El carbón depositado puede gasificarse sin catalizador usando  $CO_2$  para producir CO de acuerdo a la reacción Boudouard:



## 1.2.4. REACTORES UTILIZADOS EN LA DCM

La selección de reactores apropiados para la eficiente descomposición catalítica de metano es un área importante y crucial para el escalamiento de esta tecnología. Se han estudiado diversos reactores los cuales han sido reportados en la literatura [31], los cuales se mencionan a continuación.

### 1.2.4.1. *Reactor Tubular (RT).*

Se usa ampliamente en refinerías para la pirolisis de hidrocarburos (en el proceso de producción de etileno, por ejemplo). El principal problema con el empleo de este reactor en la descomposición de hidrocarburos está relacionado con la dificultad de prevenir el depósito de carbón dentro de la zona de reacción. Una vez formado y adherido a la pared del reactor, las partículas de carbón catalizan aún más la descomposición de metano, causando una obstrucción rápida del reactor. Se ha propuesto el uso de reactores de cerámicos (por ejemplo, la alúmina) y de cuarzo en vez de los metálicos, debido a que estos últimos están formados por hierro (el cual es catalíticamente activo) y aleaciones.

Se han reportado reacciones con reactores de alúmina con zonas de reacción pequeñas con la finalidad de lograr tiempos de residencia pequeños (1.0, 2.0 y 6.2 ms) y las conversiones de metano obtenidas fueron (%mol): 0.1, 2.0 y 16.1, respectivamente. El hidrógeno, carbón y metano sin reaccionar representan el 80-90% mol de los productos. Se presentaron hidrocarburos insaturados (mayormente,  $C_2H_4$  y  $C_2H_2$ ) y aromáticos (incluyendo polinucleares) en cantidades significativas como subproductos de la descomposición del metano.

### 1.2.4.2. *Reactor de pared fluida (RPF).*

Es una modificación del reactor tubular, donde la reacción de descomposición térmica del hidrocarburo se lleva a cabo en una capa delgada de un gas de arrastre inerte calentado a la temperatura requerida, por lo que evita que el carbón se deposite sobre la pared del reactor. Esto puede lograrse haciendo pasar un gas inerte precalentado (o hidrógeno) a través de un tubo poroso (el cual actúa como una pared interna del reactor), de tal modo que descomponga térmicamente al metano en la zona de reacción y arrastre el carbón producido.

Se realizó un estudio con este reactor [31], el cual fue calentado eléctricamente a 1300-1400 °C. Se introdujo un flujo de hidrógeno a presión positiva dentro del ánulo y flujo de metano con una relación volumétrica  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  de 1:3 a condiciones estándar.

Debido a las altas temperaturas de operación (comparables con aquellas de la disociación térmica de metano) y las bajas velocidades de descomposición de metano, no es probable que el RPF pueda ser utilizado para la producción de hidrógeno a gran escala.

#### ***1.2.4.3. Reactor de lecho suspendido (RLS)***

En un RLS la alimentación del hidrocarburo entra desde un pequeño inyector en la base de una cama catalítica a alta velocidad, creando una capa central de fase diluida, las partículas de carbón se levantan dentro de la capa formando una fuente, el hidrocarburo fluye principalmente dentro del núcleo, sin embargo un porcentaje del flujo puede ser distribuido a la región anular periférica.

A 900 °C se observaron conversiones bajas de metano (7%). Esto se puede atribuir a un tiempo de contacto muy corto (0.1 s aproximadamente) entre las partículas de carbón y el hidrocarburo. Otro problema potencial está asociado con el tamaño de partícula de carbón, en donde el diámetro de partícula mínimo para el cual el spouting parece ser práctico es de 1 mm, el cual excede por mucho el rango de tamaño de partícula del carbón, en su proceso (estimado en 10-100  $\mu\text{m}$ ) [9].

#### ***1.2.4.4. Reactor de Lecho Fluidizado (RLF).***

Se usan ampliamente en la industria química, metalúrgica y petrolera. Este sistema provee un flujo constante de sólidos a través de la zona de reacción, la cual la hace particularmente adecuada para la adición continua y la retirada de las partículas de carbón del reactor (similar al proceso de crackeo catalítico de fluido).

Durante la fluidización, las partículas de carbón pasan cierto tiempo en la zona de reacción, lo cual puede ser fácilmente controlado por medio del ajuste de la relación entre el flujo de alimentación y el peso de la cama.

Los experimentos indicaron que se puede producir gas rico en hidrógeno (con concentraciones de 40-55% vol) y carbón a partir del metano y de la mezcla metano-propano, usando partículas fluidizadas de BP-2000.

### **1.2.5. PRODUCCIÓN DE NANOMATERIALES DE CARBÓN**

La primera mención de la posibilidad de formar filamentos de carbón a partir de la descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos (metano) fue reportado en 1889 en una patente que propuso el empleo de tales filamentos en los bulbos de luz que habían sido propuestos por Edison en la Exposición Universal de París ese mismo año. Posteriormente, se reconoció que la interacción entre el metano y superficies metálicas produce carbón grafitico [51].

Para los primeros años de la década de 1980, la incidencia de la producción de los nanofibras de carbón (a menudo producidas en catalizadores metálicos usados para la conversión de hidrocarburos) fue considerada un problema, ya que producían desactivación del catalizador por encapsulamiento. En esa misma época, se estudió el uso de estas nanofibras como aditivos para la polimerización y soportes de catalizadores. Posteriormente, se mostró que los nanotubos de carbón también podían formarse durante la síntesis del  $C_{60}$  y otros fulerenos por el método de arco-descarga, esto provocó que creciera el interés de las nanofibras y nanotubos de carbón [52].

Los nanotubos tienen ciertas aplicaciones tales como aditivos poliméricos, en el almacenamiento de gases y como materiales de soporte en catalizadores. El primero ya se encuentra en una etapa de explotación comercial; en cuanto al almacenamiento de gases, aún sigue en la fase de investigación, aunque ha llamado mucho la atención debido a reportes sobre su gran capacidad de adsorción de hidrógeno.

Debido a lo anterior, se ha intentado controlar las propiedades de las fibras: estructura superficial, diámetro, longitud de la fibra, textura, fuerza mecánica y

obtener la aglomeración de ellas con la finalidad de adquirir estructuras macroscópicas más resistentes [53].

### 1.2.6. CRECIMIENTO CATALÍTICO DE LAS NANOESTRUCTURAS DE CARBÓN

Los metales más importantes para la producción de nanotubos de carbón son el hierro, cobalto y níquel (así como aleaciones entre ellos), aunque también se han hecho estudios con cromo, vanadio y molibdeno [54]. Estos metales pueden disolver al carbón y/o formar carburos metálicos. Los gases usados comúnmente como fuente de carbono son el metano, el monóxido de carbono, el gas de síntesis ( $H_2/CO$ ), el etino y el eteno en un rango de temperatura de 427-927 °C.

En la DCM se han encontrado diversos tipos de estructuras de nanofibras de carbón como se puede apreciar en la Figura 1.4, tales como nanotubos [55], nanofibras [56], nanoonions [57] y carbón encapsulando al metal [58].

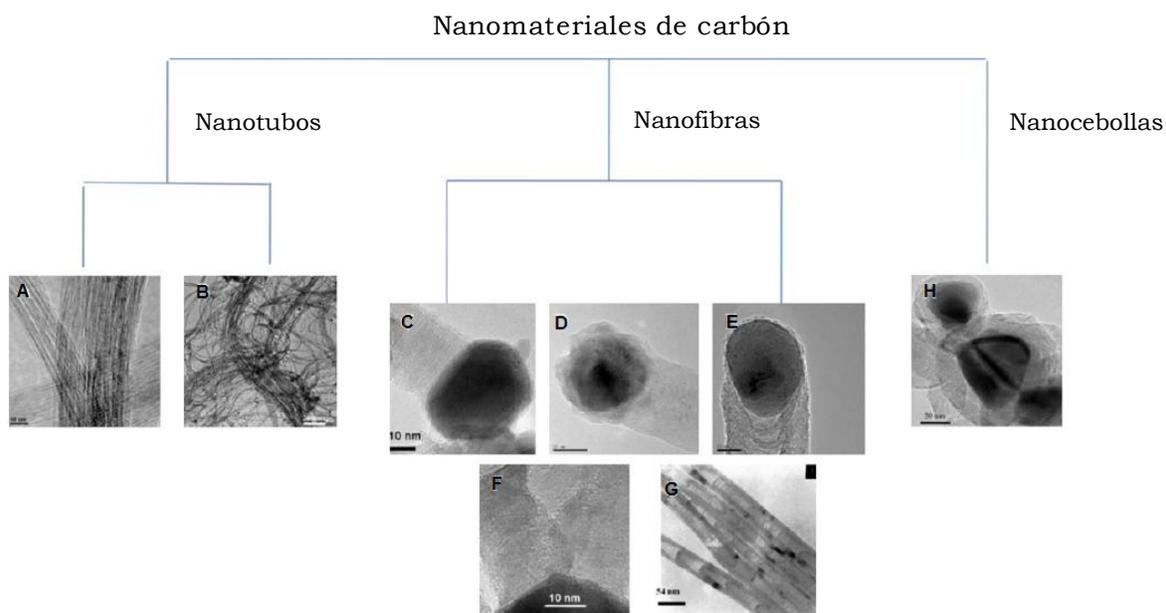
Los nanotubos de carbón se dividen en dos tipos: (i) de pared simple (NTPS) y de pared múltiple (NTPM), el primero es un cilindro de tres carbonos coordinados, el cual puede representarse como una capa de grafeno enrollada; el segundo tipo consiste de varias capas concéntricas. Ambos tipos se forman en la descomposición catalítica de metano y de otros hidrocarburos, aunque regularmente presentan estructuras asimétricas y defectos en la misma [59].

Por lo general, las nanofibras de carbón son las estructuras que se forman más frecuentemente en la DCM y su estructura puede clasificarse según el ángulo  $\theta$  entre las capas de grafeno. El ángulo de las nanofibras tipo *disco* es cercano a los 180°, el correspondiente al tipo *espina* se ubica en el rango de 30°-150°, mientras que las nanofibras de carbón tienen valores pequeños ( $<0^\circ$ ). Las nanofibras tipo bambú tienen una repetición periódica de cuevas huecas, las cuales se forman por el movimiento periódico de partículas metálicas [60]. Las estructuras nanoonion se encuentra compuesta de una coraza esférica de multiplacas de grafeno la cual cubren completamente a la partícula metálica.

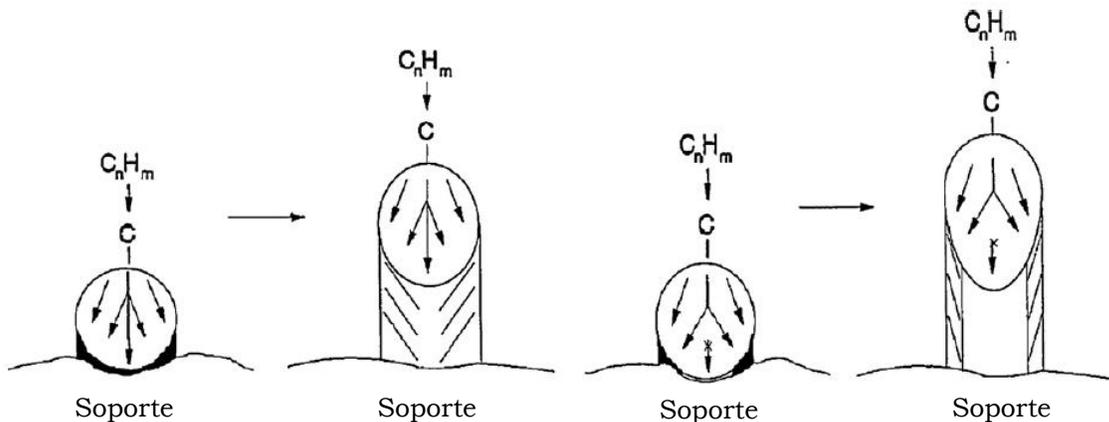
La morfología del carbón depositado y la cinética de descomposición del metano depende de la naturaleza de los sitios activos del catalizador [61], la estructura

del sistema catalítico [62], las propiedades texturales y el tamaño de la partícula del catalizador [63], la naturaleza del soporte [64], el método de preparación [65], las condiciones de operación [66], [67] y el flujo del reactor [68]. Un esquema general de la formación de los nanomateriales de carbón se presenta en la

Aunque no se puede controlar la morfología de todas las especies de carbón depositadas en el catalizador, se ha observado que bajo ciertas condiciones de operación puede favorecerse la formación de ciertos tipos de nanomateriales que otros. De manera general, se sabe que a bajas temperaturas (500-600 °C) se forman nanofibras de carbón debido a que las partículas metálicas son rígidas y mantienen una estructura octaédrica, mientras que a altas temperaturas (750°C) se forman nanotubos, producidos porque las partículas metálicas se encuentran en estado cuasi-líquido, por lo que se deforman tomando forma de pera.



**Figura 1.4 Clasificación de los nanomateriales de carbón formados durante la DCM [43], (A) de pared simple, (B) de pared múltiple, (C), (D), (E) nanofibras regulares con diferentes valores de  $\theta$ , (F) tipo pulpo, (G) tipo bambú, (H) nanocebollas**



**Figura 1.5 Mecanismo de formación de los nanotubos de carbón sobre partículas metálicas en la DCM [69]**

### 1.3. PROPIEDADES DE LOS NANOTUBOS DE CARBÓN

En general, las nanoestructuras de carbón formadas catalíticamente se pueden dividir en dos tipos: nanotubos de carbón (de pared simple o múltiple) y nanofibras de carbón [tipo *espina* [70]].

Los nanotubos de carbón pueden ser formados a partir de Fe, Co [71], [64]. Las nanofibras con estructura *espina* se pueden formar a partir de Ni y aleaciones de este con Fe, teniendo al metano como materia prima. Sin embargo, a pesar de esto, aún no existen estudios sistemáticos acerca de la relación entre la naturaleza del hidrocarburo a descomponer y las nanofibras de carbón resultantes.

Existe un mecanismo propuesto que explica la formación de los nanotubos de carbón con partículas metálicas. En forma breve, este mecanismo propone que a baja temperatura, la nucleación es lenta y los átomos de carbón alcanzan la interface soporte-metal vía difusión y se logra la nucleación de una fibra completa. A temperaturas más elevadas, la nucleación inicia antes que la interface metal-soporte haya sido saturada con átomos de carbón; por razones geométricas, la nucleación inicia en la interface entre el metal/soporte/gas, lo cual produce fibras huecas. Sin embargo toda la evidencia sobre la estructura superficial ha sido basada en evidencia indirecta por Microscopía Electrónica de

Transmisión (TEM). El diámetro de los nanotubos depende en gran medida del tamaño de la partícula metálica, y esta depende mucho del método de síntesis.

### **1.3.1. APLICACIONES DE LAS NANOFIBRAS DE CARBÓN.**

La aplicación de las nanofibras de carbón se pueden dividir en cuatro áreas: en componentes electrónicos (por ejemplo, en capacitores electroquímicos de alto poder, en baterías de litio-ión y en electrodos de celdas de combustibles), como aditivo polimérico, para almacenamiento de gas y como material de soporte en catalizadores.

El uso de los nanotubos de carbón como almacenadores de hidrógeno se puede convertir en una aplicación muy importante en el contexto de las energías renovables. Un estudio preliminar [72] parece indicar que la adsorción de hidrógeno molecular a temperaturas cercanas a la ambiental y presiones menores a la atmosférica, ocurre en Nanotubos de Carbón de Pared Simple (NCPS), producidos por el método de descarga de arco.

En cuanto su aplicación como soporte, tiene un papel importante en la catálisis heterogénea, particularmente en la fase líquida. En los últimos años se han observado estudios en los cuales las nanofibras de carbón han sido utilizadas como soportes catalíticos, por ejemplo, se han utilizado con fases activas de Fe o FeCu para la deshidrogenación del eteno, mostrando un orden de actividad mayor que con los catalizadores convencionales de  $\gamma$ -alúmina y carbón activado [73].

# Capítulo 2. Parte Experimental

En este trabajo se sintetizaron catalizadores de Ni y Fe soportados en carbón activado a diferentes porcentajes de peso (15, 20 y 30% en peso) y se evaluaron a diferentes temperaturas para determinar la actividad de cada uno de ellos. Los catalizadores con los mejores resultados fueron promovidos con Pd (1% en peso). Posteriormente, las muestras evaluadas fueron caracterizadas por diferentes técnicas.

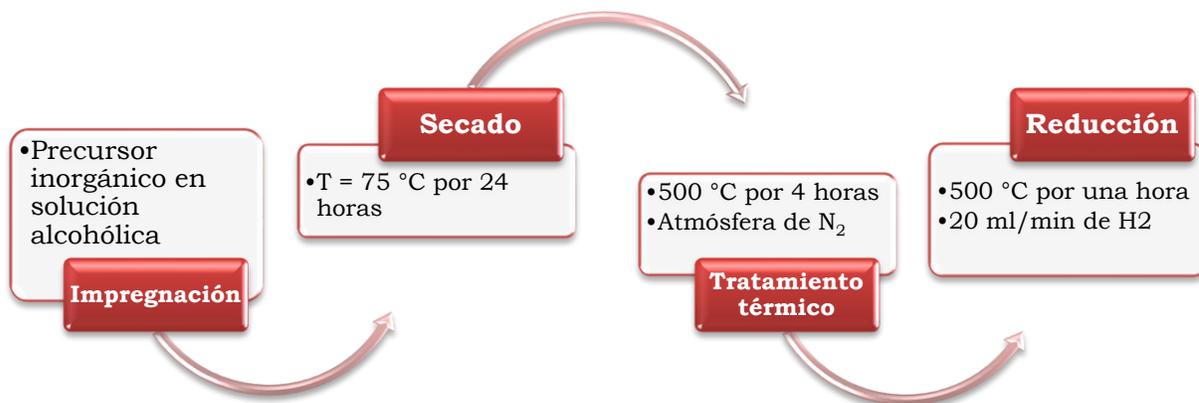
## 2.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores se sintetizaron por dos métodos: i) impregnación y ii) reducción fotosensibilizada.

### 2.1.1. SÍNTESIS POR IMPREGNACIÓN

Las soluciones precursoras de las fases activas para el método de impregnación fueron  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.9%) (nitrato de níquel hexahidratado) y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99.9%) (nitrato de hierro nonahidratado) Para los catalizadores promovidos se eligió nitrato de paladio  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$  (Aldrich, 99.9%).

La Figura 2.1 muestra el esquema general del método de impregnación. Se empleó un equipo rotavapor con la finalidad de mejorar la dispersión y homogeneidad de las partículas depositadas en el soporte. Primeramente, se diluyó la sal precursora (nitrato de níquel o hierro, según fue el caso) en 20 mL de alcohol isopropílico, posteriormente se agregó el carbón activado previamente molido y con un mallado 80-100. Esta mezcla se mantuvo por 4 horas en el



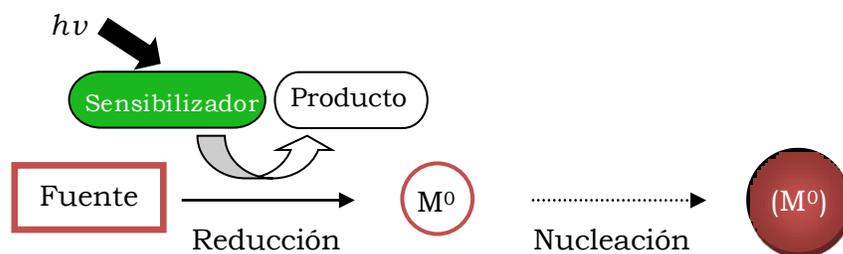
**Figura 2.1 Esquema de la síntesis de catalizadores por el método de impregnación húmeda**

rotavapor a 50 °C y con presión de vacío. Al término de este tiempo, el sólido se colocó en la estufa por 12 horas a 75 °C. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico por cuatro horas a 500 °C en atmósfera de nitrógeno ( $v_{N_2} = 20 \text{ ml/min}$ ) (Infra 99.98%), con la finalidad de evitar la oxidación del soporte. Una vez que se formó el óxido correspondiente se procedió a formar las partículas metálicas con un tratamiento *in situ* en el equipo RXM-100. Se empleó  $H_2$  ( $v_{H_2} = 20 \text{ ml/min}$ ) (Infra 99.98%) como gas reductor durante una hora para asegurar la reducción completa del óxido presente en el catalizador.

### 2.1.2.SÍNTESIS DE CATALIZADORES POR FOTODEPOSITO

La síntesis fotoquímica es una técnica en la cual se forman nanopartículas por la agregación de especies reducidas del metal, provenientes de un precursor iónico o molecular [74]. Esta técnica tiene diversas ventajas, como no requerir de tratamientos térmicos adicionales que se utilizan en las rutas convencionales de impregnación, precipitación, entre otros. Además, no requiere de equipos costosos, es muy versátil en el sentido de utilizar precursores orgánicos e inorgánicos y se pueden obtener materiales nanoestructurados.

Esta técnica tiene tres variantes: fotoreducción directa, reducción fotosensibilizada y reducción fotocatalítica, de las cuales, la segunda de ellas fue la que se seleccionó para la síntesis de catalizadores de Ni/C y Ni-Pd/C ya que es más rápido y eficiente que el de reducción directa, además es más flexible en

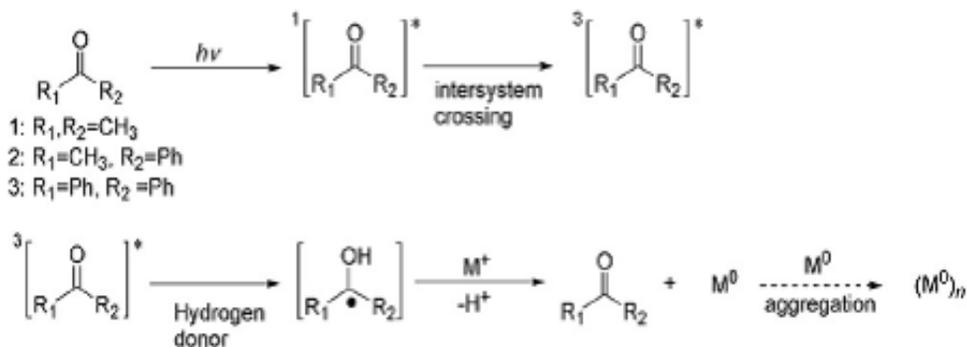


**Figura 2.2 Esquema general de la técnica de fotosensibilización**

cuanto a la selección de la longitud de onda, debido a que ésta dependerá de las condiciones de excitación del sensibilizador y no del precursor metálico. Un esquema general se muestra en la Figura 2.2.

La estrategia de la fotosensibilización implica la formación de radicales, los cuales son de dos tipos de acuerdo a su mecanismo de formación, esto es, (i) vía *abstracción de hidrógeno* o (ii) vía *fragmentación de enlace*. La primera ruta fue la seleccionada para sintetizar las nanopartículas metálicas que fueron depositadas posteriormente en el soporte. Por esta técnica se han sintetizado una gran variedad de nanopartículas y los principales precursores son mezclas de cetonas/alcoholes [75], [76]. Durante la irradiación con luz UV, las cetonas (i.e. acetona, acetofenona, benzofenona) se excitan hacia un estado singulete, el cual decae hacia el triplete mediante cruzamiento de los intersistemas. La cetona en el estado triplete abstrae hidrógeno del compuesto donador de hidrógeno para formar el radical cetil correspondiente y los radicales derivados del alcohol. Estos radicales son los que reducen los iones metálicos para formar las nanopartículas, tal y como se muestra en la Figura 2.3.

Para la síntesis de los catalizadores por el método de fotodepósito se emplearon el  $Ni(C_5H_7O_2)_2$  (Aldrich, 95%) (acetilacetato de níquel) y  $[CH_3COCH = C(O^-)CH_3]_3Fe$  (acetilacetato de hierro) (Aldrich, 97%) como precursores metálicos. Para los catalizadores promovidos se eligió nitrato de paladio  $[Pd(NO_3)_2]$  como fuente metálica.



**Figura 2.3 Mecanismo de reducción fotosensibilizada con un sistema donador cetona/hidrógeno [76]**

Se realizó una solución del precursor orgánico con etanol anhidro absoluto (Mallinckrodt, 99.5%) con concentración  $10^{-3}$  molar. Se agregó 0.0185 g de Benzofenona (Aldrich, 99%) como fotosensibilizador. Posteriormente se desgasificó por 10 minutos, seguido a esto se selló el matraz y se inyectó  $N_2$  durante 2 minutos para tener una atmósfera inerte durante la reacción de descomposición. La reacción se llevó a cabo en un equipo fotoquímico marca LuzChem con 14 lámparas de Hg con una emisión máxima comprendida entre 335 y 380 nm. a cabo durante 4 horas para los catalizadores de Ni y 17 horas para los catalizadores de Fe.

## 2.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Las técnicas de caracterización se emplearon para conocer el estado de las muestras frescas (es decir, las fases activas se encontraban en estado metálico) y en algunas ocasiones para observar los cambios estructurales del catalizador después de su evaluación.

### 2.2.1. Difracción de Rayos-X (DRX)

Los datos de difracción de rayos-X se obtuvieron en un equipo Beckman Advance D-8 con radiación de  $Cu-K\alpha$  (1.5408 Å) y un haz secundario de grafito monocromático. El barrido se realizó de  $10-100^\circ$  (en  $2\theta$ ), a excepción de las muestras de Fe, las cuales se corrieron hasta  $110^\circ$ . Los patrones de difracción se identificaron de forma convencional utilizando los archivos JCPDS (Joint

Committee of Powder Diffraction Standards) de las bases de datos de los equipos respectivos. El tamaño de las estructuras cristalinas fue calculado por el método de Rietveld.

### **2.2.2. Reducción a Temperatura Programada (RTP)**

Los análisis se realizaron en el intervalo de temperatura de 30-800 °C, con una rampa de 10 °C/min y con flujo de 50 cm<sup>3</sup>/min de la mezcla H<sub>2</sub>-Ar (10% de gas activo). La masa de muestra calcinada para cada uno de los análisis fue de 50 mg. Las pruebas se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics TPD/RTP 2900 con un detector de conductividad térmica (TCD). El tratamiento térmico previo se realizó con flujo de Ar (50 cm<sup>3</sup>) con una rampa de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 150 °C, la cual se mantuvo por 1 hora.

### **2.2.3. Propiedades Texturales**

La determinación del área específica se llevó a cabo en un equipo automático Quantachrome Autosorb 3B y se calculó utilizando el método NLDFT (Teoría del Funcional de la Densidad No Localizada por sus siglas en inglés). Las isothermas de adsorción de nitrógeno se realizaron a 77 K, siendo las muestras previamente desgasificadas a 300 °C durante la noche previa.

### **2.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)**

Los análisis se realizaron empleando un espectrómetro K-Alpha de ThermoScientific equipado con un ánodo de Al K<sub>α</sub> monocromado (1478 eV) como fuente de excitación de rayos-X. El área de análisis fue de 400 mm<sup>2</sup> y fue necesario hacer uso del compensador de carga. El polvo de catalizador fue montado sobre película de In y el conjunto se fijó en el porta muestras mediante cinta adhesiva de Cu de doble cara. Permanecieron en la pre-cámara por un periodo ≥ 1hr.

### **2.2.5. Espectroscopía Mössbauer**

El análisis de Mössbauer se llevó a cabo a 300 K con una aceleración convencional en un espectrómetro Wissell, el cual está equipado con un detector proporcional de kriptón. La fuente de radiación gamma fue <sup>57</sup>Co de 925 MBq (25

mCi) dentro de una matriz de rodio a temperatura ambiente. Los datos del cambio isomérico (IS, por sus siglas en inglés) están referidos al  $\alpha$ Fe. El espectro de absorción se ajustó usando el programa NORMOS.

## 2.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA

### 2.3.1. Sistema de reacción y reactantes

La evaluación de los catalizadores se llevó a cabo en el equipo de multicaracterización y micro-reacción RXM-100, el cual consta de un sistema de control de gases y una unidad de reacción. Para un mejor análisis del efluente de la reacción, el equipo se encuentra conectado en línea a un cromatógrafo de gases. Los gases utilizados fueron hidrógeno, metano y argón (Infra 99.98%), el primero para la reducción *in situ* del catalizador y los dos últimos para la reacción. El argón se empleó únicamente como gas diluyente, esto con la finalidad de disminuir la presión parcial del metano y con ello, favorecer la termodinámica de la reacción.

El reactor cuenta con conexiones roscadas de  $\frac{1}{2}$ " y  $\frac{1}{4}$ ", las cuales permiten cargarlo y descargarlo del equipo de manera rápida. Para obtener las temperaturas de reacción ( $500^\circ$ ,  $540^\circ$  y  $580^\circ$  °C) se emplea un horno cilíndrico ( $T_{\max} = 1000^\circ$  °C) el cual asciende o desciende de manera neumática.

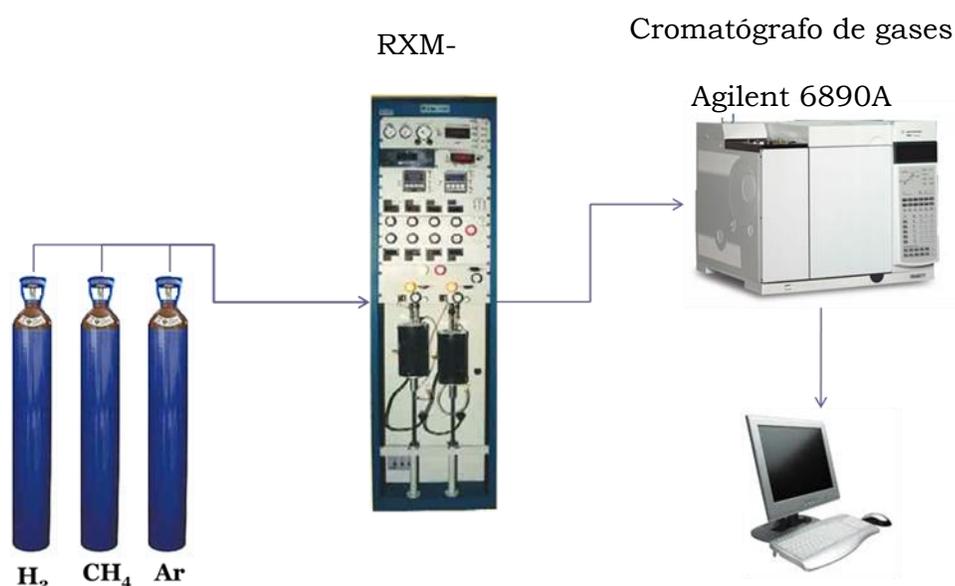


Figura 2.4 Esquema del sistema de reacción para la descomposición catalítica del metano

Ya que se produce la reacción de descomposición del metano, la mezcla de producto y reactantes llega a un cromatógrafo de gases (GC) para su análisis y posterior cuantificación. Dicha mezcla está compuesta por el hidrógeno producido, el metano que no reaccionó y el argón, el cual es inerte.

### **2.3.2. Catalizador**

Previo a la carga del catalizador, se colocó un lecho de lana de cuarzo compacto y de peso conocido (125 mg). Las muestras se cargaron al reactor como óxidos (ca. 100 mg) y se realizó la reducción *in situ* del equipo, con un flujo de hidrógeno (Infra 99.99% de pureza) de 20 ml/min durante 1 hora a 500 °C.

### **2.3.3. Condiciones Experimentales en la Evaluación Catalítica**

Las temperaturas de reacción seleccionadas fueron de 500, 540 y 580 °C. El calentamiento (30 °C/min) se llevó a cabo con flujo de argón (~70 ml/min) con la finalidad de tener una atmósfera inerte dentro del reactor antes de suministrar el metano y para disminuir el efecto térmico sobre las partículas del catalizador. El flujo total a la entrada del reactor fue de 76 ml/min, de los cuales 6 ml/min correspondían al metano ( $y_{CH_4} = 8\%$ ).

### **2.3.4. Instrumentos de medición y análisis**

El análisis y la cuantificación del metano fueron realizados en un cromatógrafo de gases (Agilent 6890A) que se encuentra conectado en línea al reactor. El muestreo se lleva a cabo a través de una válvula automática de 6 vías, la cual inyecta la muestra al cromatógrafo a un tiempo determinado. Cabe señalar que cuando no se realizaba inyección, la válvula desviaba la muestra proveniente del reactor a venteo.

El cromatógrafo cuenta con dos detectores instalados: de conductividad térmica (TCD) y de ionización de flama (FID), los cuales se encuentran acoplados en serie. Con el primero de ellos se pueden observar los picos producidos por todos los gases de salida del reactor ( $H_2$ ,  $CH_4$  y Ar), sin embargo, para cuantificar mejor el

metano sin reaccionar, se empleó el detector de ionización de flama, con el cual se pudo mejorar significativamente la sensibilidad de este gas.

La conversión de metano se llevó a cabo con las áreas cromatográficas obtenidas de su análisis, tomando en cuenta que todo el hidrógeno producido es molecular ( $H_2$ ) y que no se forman especies del tipo  $C_xH_y$ .

# Capítulo 3. Resultados y discusión

## 3.1. Catalizadores de Ni/C

La presentación de los resultados se dividirá en dos grupos, por una parte se presentarán los resultados y análisis de los catalizadores de Ni/C sintetizados por el método de impregnación y posteriormente se mostrarán los que corresponden a la muestra sintetizada por el método de fotodepósito.

### 3.1.1. Catalizadores de Ni/C sintetizados por impregnación

Como se mencionó anteriormente, los catalizadores se caracterizaron por diferentes técnicas para conocer tanto sus propiedades estructurales como texturales. En la Tabla 3.1 se pueden ver los resultados más importantes de las técnicas de DRX y las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>. Se observó que el tamaño de cristal aumentó al incrementarse la cantidad de metal en la muestra. Se mostró que tanto la superficie específica como el volumen de poro del soporte disminuyen de manera directa con la cantidad de metal en el catalizador, lo cual puede deberse al bloqueo de los poros por el depósito de partículas metálicas. Sin embargo, no hubo cambios en los diámetros de poro para ninguno de los catalizadores, lo que significa que los tratamientos térmicos no afectaron la estructura del soporte.

**Tabla 3.1 Propiedades de los catalizadores de Ni/C sintetizados por impregnación**

<b>Catalizador</b>	Tamaño de cristal* (nm)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_p^{NLDFT}$ (mm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$D_p^{NLDFT}$ (nm)
<b>15% Ni/C</b>	19.40	614	352	1.96/4.74
<b>20% Ni/C</b>	25.36	581	350	1.96/4.74
<b>30% Ni/C</b>	36.20	533	304	1.96/4.74

\* = obtenido por DRX

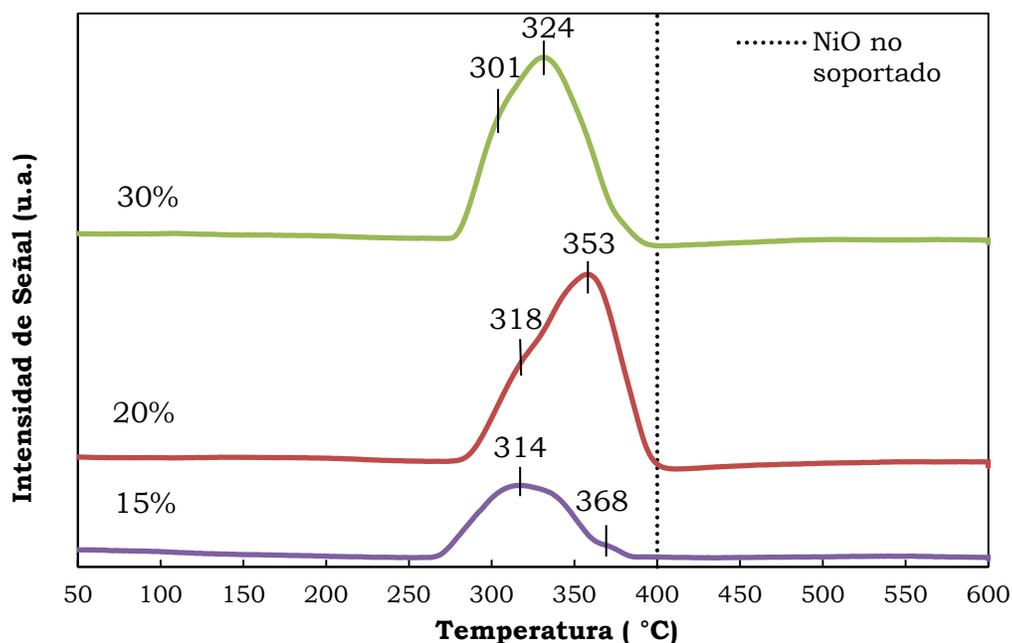
$S_{BET}$  = obtenido por el método NLDFT

$V_p^{NLDFT}$  = volumen de poro total obtenido por NLDFT

$D_p^{NLDFT}$  = diámetro de poro obtenido por NLDFT

### *Reducción a temperatura programada para catalizadores oxidados*

El estudio de reducción a temperatura programada (RTP) se realizó con los catalizadores de níquel calcinados a 500 °C, utilizando una mezcla de 10% H<sub>2</sub>/Ar desde temperatura ambiente hasta 800 °C. Por esta técnica se obtienen los perfiles de reducción y se puede determinar el consumo total de hidrógeno, con lo cual se puede estimar el grado de reducción de los óxidos de Ni soportados. En la Figura 3.1 se muestran los termogramas de los catalizadores con 15, 20 y 30% de carga nominal de Ni. El intervalo de la reducción se ubicó entre 285 a 400 °C, sin embargo se notan diferencias tanto en el máximo de reducción como en el consumo total de hidrógeno. Cabe destacar la presencia de hombros en los picos de los catalizadores de 20% y 30% lo que se podría atribuir a una distribución heterogénea de las partículas de NiO. Es importante mencionar que debido a las propiedades reductoras del carbón activado [77] se lleva a cabo la formación de las partículas metálicas de Ni a temperaturas menores a la que se reduce el NiO sin soporte (400 °C).



**Figura 3.1 Termogramas para los catalizadores de Ni/C sintetizados por impregnación**

### *Difracción de rayos-X para catalizadores frescos*

La difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica que se emplea para la identificación de fases cristalinas, basándose en el hecho de que cada sustancia en estado sólido tiene un diagrama característico, producido por la difracción de los rayos-X incidentes en la muestra. Esta técnica permite la identificación de fases cristalinas tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo, por lo que se pueden realizar estudios de polimorfismo, transiciones de fase, medición del tamaño de cristal y determinación de diagramas de fases.

La Figura 3.2 muestra los difractogramas de los catalizadores de Ni/C reducidos, en donde se aprecia que todo el NiO se redujo para formar níquel metálico, debido a que únicamente se observaron los picos característicos, tales como Ni(1 1 1) en  $2\theta = 44.5^\circ$ , Ni(2 0 0) en  $2\theta = 51.9^\circ$  y Ni(2 2 0) en  $2\theta = 76.3^\circ$ . Aparentemente, a medida que se incrementa el contenido de Ni el tamaño de cristal aumenta, aunque no de manera significativa.

Los tamaños de cristalito estimados para el níquel, se calcularon empleando la técnica de refinamiento de picos de Rietveld, obteniéndose tamaños de 19.4, 25.6 y 36.2 nm para los catalizadores de 15, 20 y 30% de níquel, respectivamente.

Para la estimación del área específica y el volumen de poro de los catalizadores, se utilizó el método de la Teoría de Funcionales de la Densidad No Localizada (*NLDFT*, por sus siglas en inglés) debido a que es un método novedoso de la mecánica estadística que intenta mejorar la exactitud de la distribución de tamaño de poros para materiales micro y mesoporosos [78].

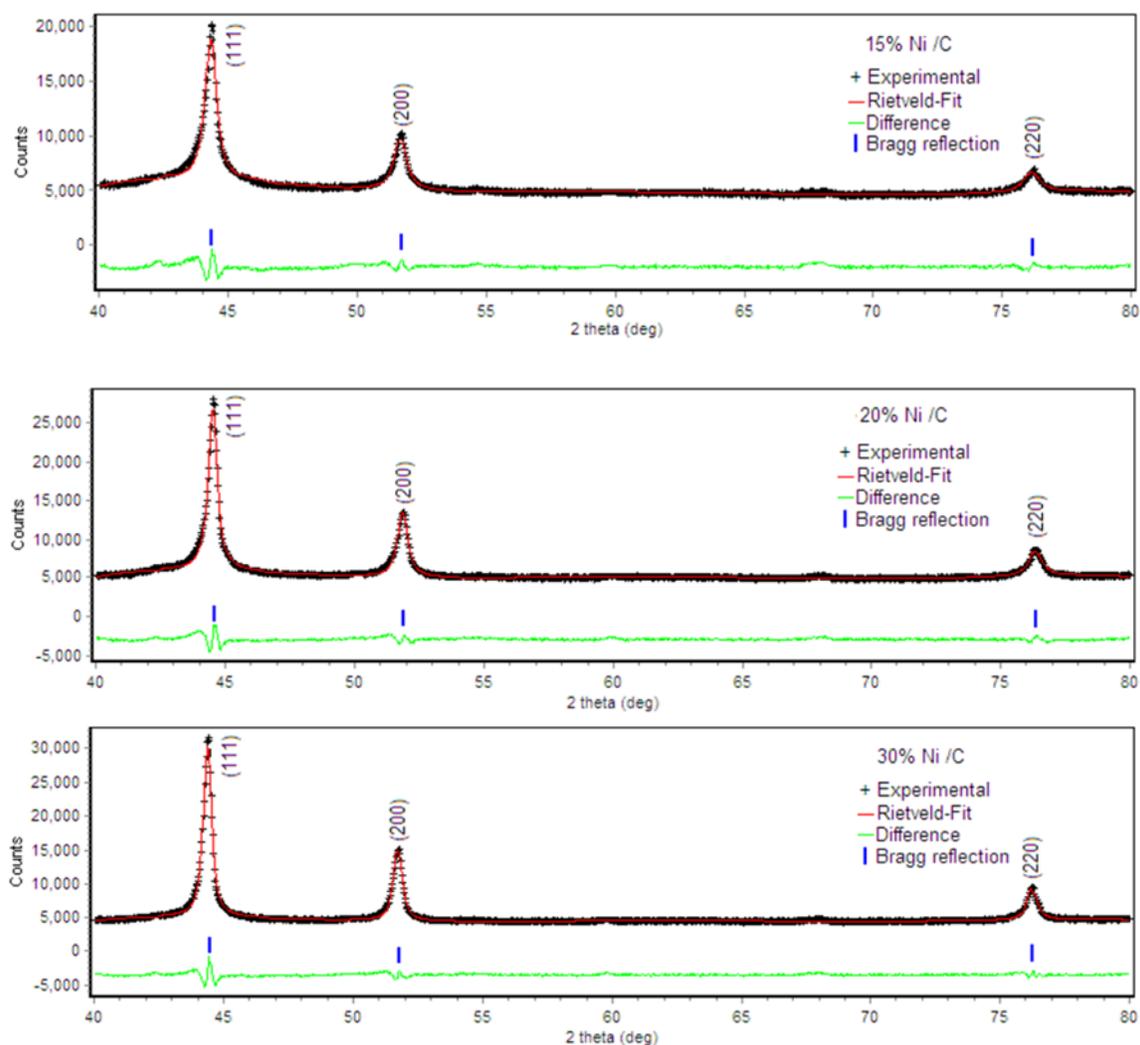


Figura 3.2 Difractogramas correspondientes a los catalizadores de Ni/C

### Fisisorción de catalizadores Ni/C reducidos

Las isothermas mostradas en la Figura 3.3 son características del tipo *IV* (según la IUPAC), para todos los catalizadores de Ni/C, con una histéresis tipo *H4*, la cual está asociada a poros de tipo rendija, además se puede observar que debido a la similitud con la isoterma tipo I de la misma IUPAC, se puede afirmar que este tipo de material es además, micro y mesoporoso.

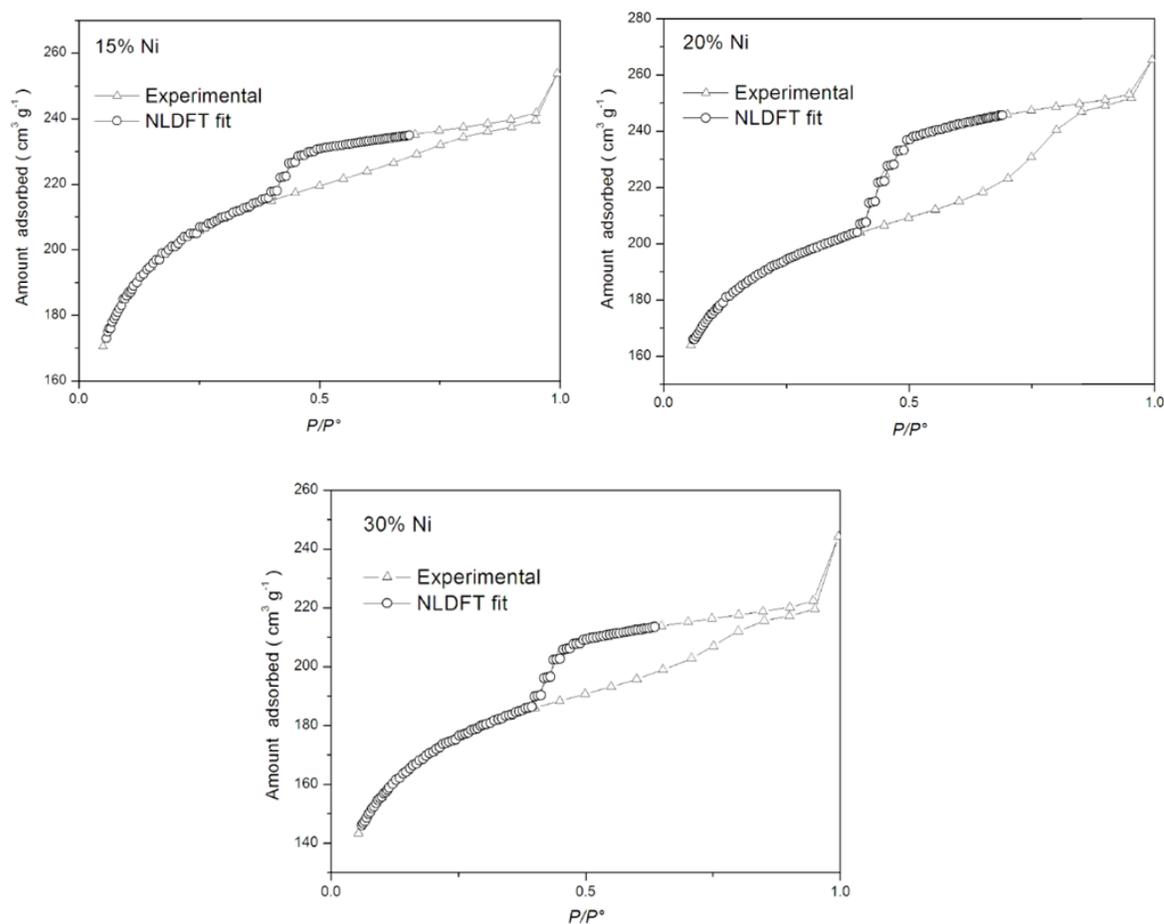


Figura 3.3 Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K para los catalizadores de Ni/C sintetizados por impregnación

La distribución de tamaños de poro muestra un perfil muy similar para todos los catalizadores de Ni/C, mostrando nuevamente que se trata de un material micro y mesoporoso (2 y 4 nm) tal como se puede apreciar en la Figura 3.4, sin embargo

tanto en las muestras de 20% y 30% de metal se observó un incremento en el *loop* de histéresis, lo cual está relacionado con el tipo de distribución de tamaño de poro. Por tal motivo, en la Figura 3.4b y Figura 3.4c, la distribución de mesoporos es mayor con respecto a la muestra con 15% de níquel (Figura 3.4a). Lo anterior se puede explicar en términos del tamaño de partícula metálica que se distribuye sobre el carbón, de tal forma que el taponamiento de los microporos implica nanopartículas de níquel (<10 nm) en la superficie del carbón y partículas mayores de 10 nm modifican la textura global del material, generando una distribución mesoporosa.

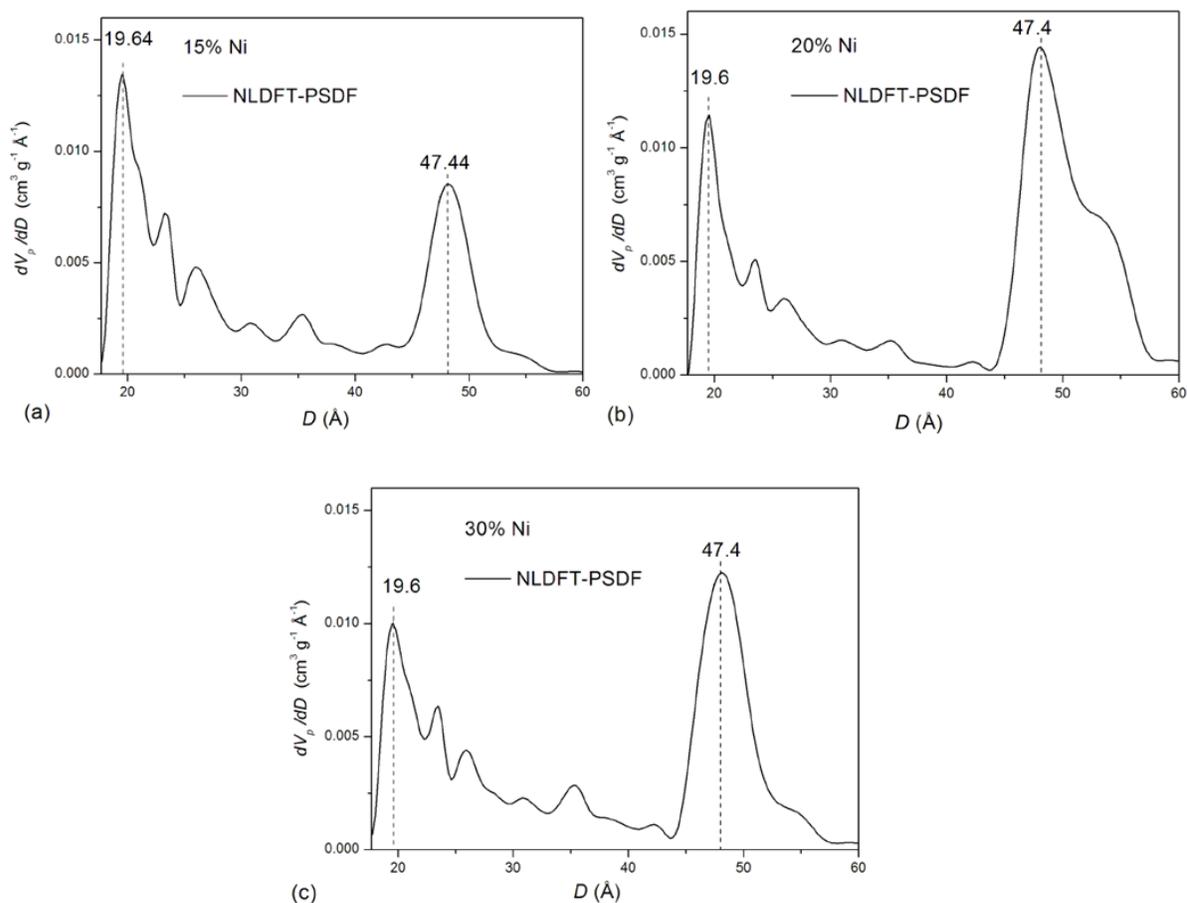


Figura 3.4 Distribución de tamaño de poro para los catalizadores de Ni/C calculado por el método NLDFT, a) 15%, b) 20% y c) 30% de carga metálica

### *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X de muestras reducidas*

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica semi-cuantitativa y superficial que generalmente se utiliza para estimar la estequiometría (con un error del 10% aproximadamente), estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material.

Esta técnica consiste en el bombardeo de la muestra con rayos-X los cuales interaccionan con los átomos de la muestra, provocando que exista una transferencia total de energía del primero al segundo, con lo que se produce la emisión de un fotón por parte del átomo. Posteriormente, se miden tanto la energía cinética de los fotones irradiados por la muestra como el número de electrones.

Esta técnica se fundamenta en que un electrón se unirá al átomo por atracción con su núcleo y entre más interno es el electrón, más fuerte es su enlace. Por lo tanto, la energía de enlace de un electrón variará según el tipo de átomo (valor absoluto de su carga nuclear) y de los átomos con los que se encuentre unido.

Se dice que esta es una técnica superficial, debido a que sólo los electrones que están más cercanos a la superficie (<10 nm) tienen la energía cinética necesaria para llegar al detector y cuantificarse.

La Figura 3.5a muestra el espectro de XPS de la superficie del catalizador Ni/C reducido (15% en peso) para el C<sub>1s</sub>, donde se pueden observar dos picos de carbón, el primero se atribuyó al carbón amorfo [C(1s) = 285.1 eV], mientras que el segundo pertenece al enlace C=O [C(1s) = 286.5 eV], lo cual se asocia a las especies superficiales orgánicas presentes en el soporte.

Para el oxígeno, se observó un solo pico a [O(1s) = 533.0 eV] en la Figura 3.5b, el cual está asociado a ciertos compuestos carbonilos (C=O, O—C—O, COOR) y al enlace C—OH, lo que concuerda con lo observado en el espectro del C, producto de residuos orgánicos del soporte en su preparación.

En la Figura 3.5c se aprecia el espectro de XPS para el níquel ( $2p_{3/2}$ ), después de la deconvolución de las bandas se observaron dos especies superficiales de Ni. La más abundante fue NiO(OH) [Ni( $2p_{3/2}$ ) = 856.3 eV], seguido por el NiO [Ni( $2p_{3/2}$ ) = 853.3 eV]. Cabe mencionar que no se observó el pico de Ni<sup>0</sup> [Ni( $2p_{3/2}$ ) = 852.7 eV], lo cual puede deberse a una rápida oxidación de las especies metálicas en la superficie del catalizador, mientras que en el *bulk* se puede encontrar en estado metálico, lo que se puede afirmar gracias a los resultados obtenidos por XRD.

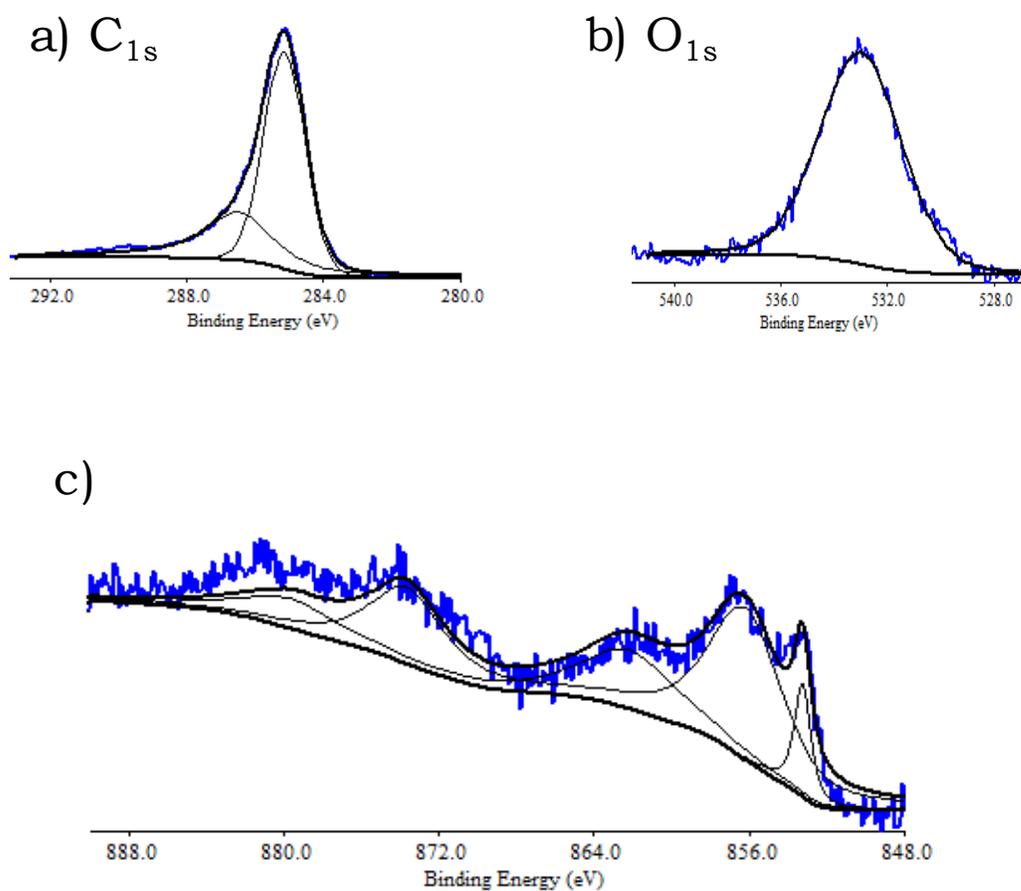


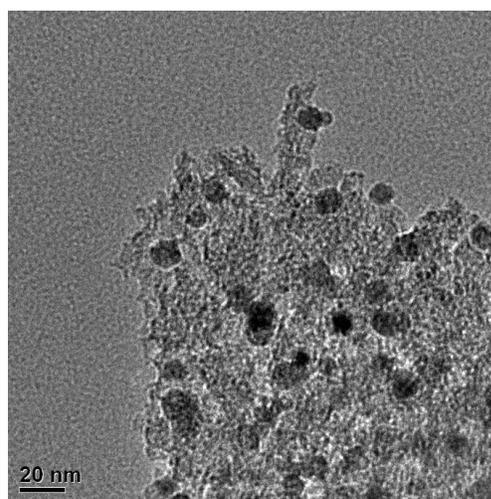
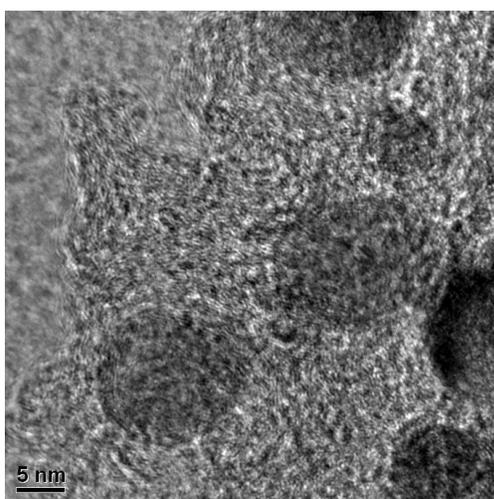
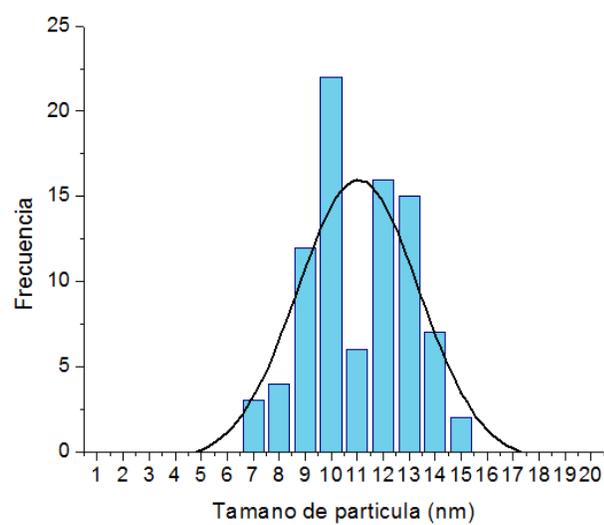
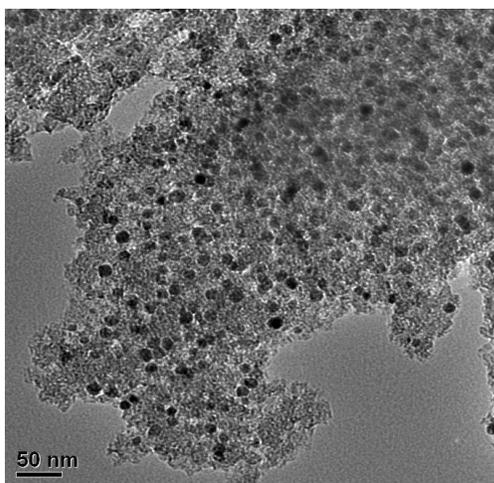
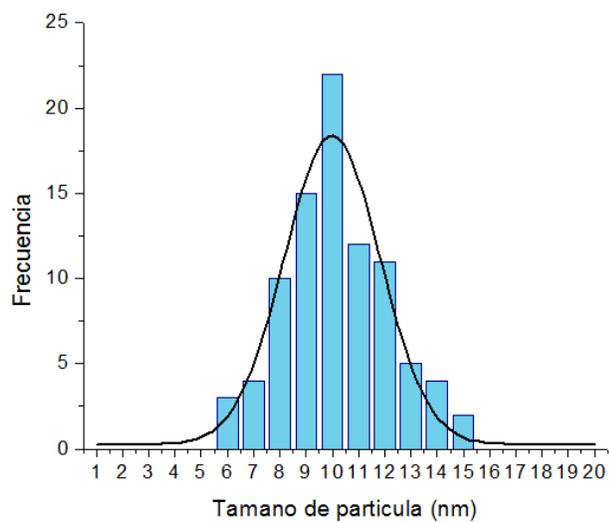
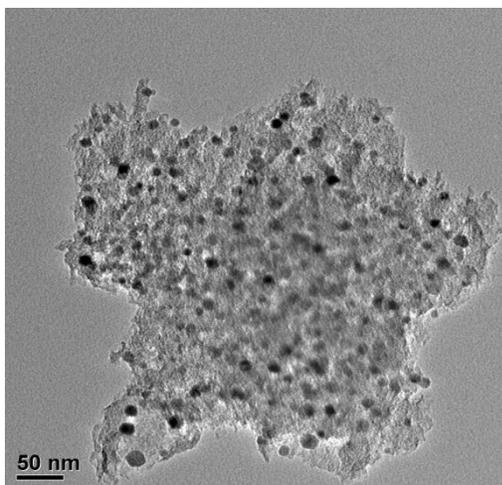
Figura 3.5 Espectros de XPS para los catalizadores de Ni/C, a) C 1s, b) O 1s y c) Ni  $2p_{3/2}$

### *Microscopía Electrónica de Transmisión de muestra reducida*

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica que emplea un haz de electrones para visualizar un objeto, ya que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtenga a partir de los electrones que atraviesan la muestra.

Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces, lo cual nos permite ver la dispersión de nuestras partículas en el soporte, así como tener un estimado del tamaño de las mismas.

Como se puede apreciar en la Figura 3.6, las micrografías muestran una distribución de tamaño de partículas relativamente estrecho, en un rango de 6-15 nm para el catalizador de Ni/C (15 wt%), lo cual coincide con los tamaños de partícula calculados por el método de DRX. Además se puede apreciar que se obtuvo una dispersión homogénea del níquel sobre el soporte.



**Figura 3.6 Micrografías del catalizador Ni/C (15 wt%)**

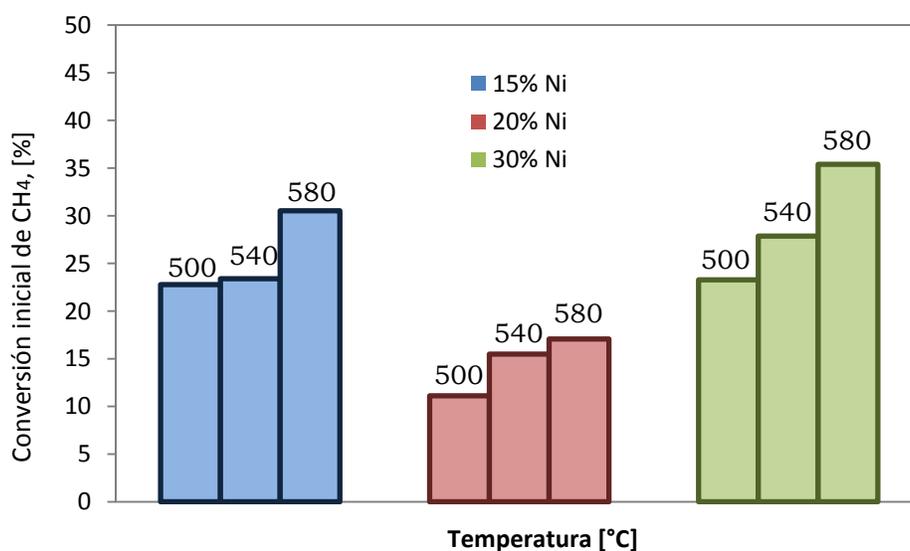
### Evaluación de catalizadores reducidos de Ni/C

Se realizaron las evaluaciones de los catalizadores reducidos de Ni/C a las temperaturas de 500, 540 y 580 °C. Se estimaron las velocidades iniciales ( $-r_0$ ) asumiendo un reactor diferencial (conversiones entre 10-15% en el intervalo de tiempo estudiado). En régimen diferencial se puede utilizar la ecuación de diseño de un reactor continuo tipo tanque agitado (CSTR):

$$\tau = \frac{C_0 X_0}{-r_0}$$

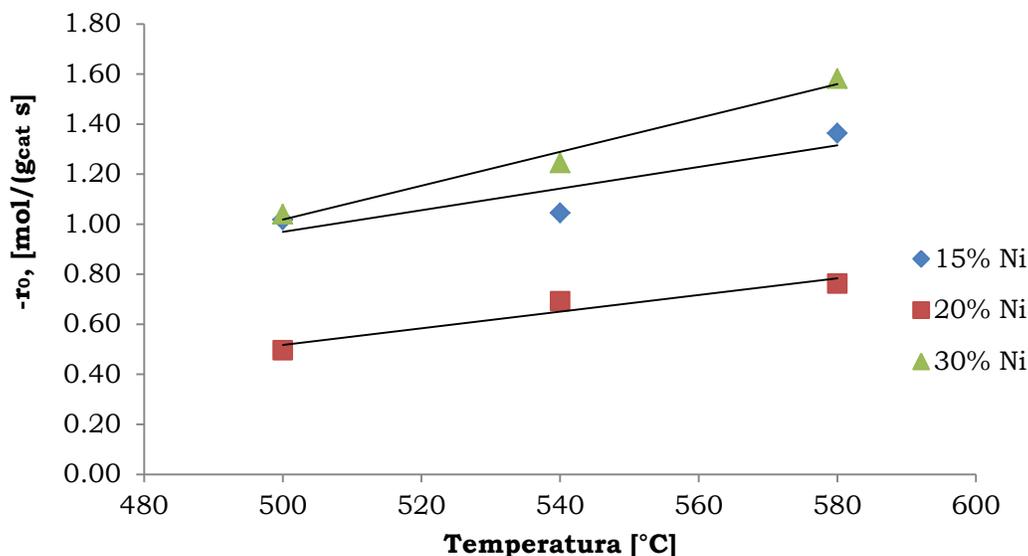
En donde  $\tau$  es la relación de masa de catalizador a flujo volumétrico,  $C_0$  es la concentración inicial en mol/L,  $X_0$  se determinó mediante los valores experimentales de conversión contra tiempo utilizando una función polinomial.

Las conversiones iniciales para todos los catalizadores de Ni/C por impregnación se aprecian en la Figura 3.7, donde se observa un máximo de 35% de conversión para el catalizador con 30% de carga metálica a 580 °C. Las tres muestras presentan un perfil similar, aunque al igual que en la gráfica anterior, se nota que el catalizador con el resultado más bajo fue el correspondiente a 20% de níquel.



**Figura 3.7 Conversiones iniciales de los catalizadores de Ni/C por impregnación a las temperaturas de evaluación**

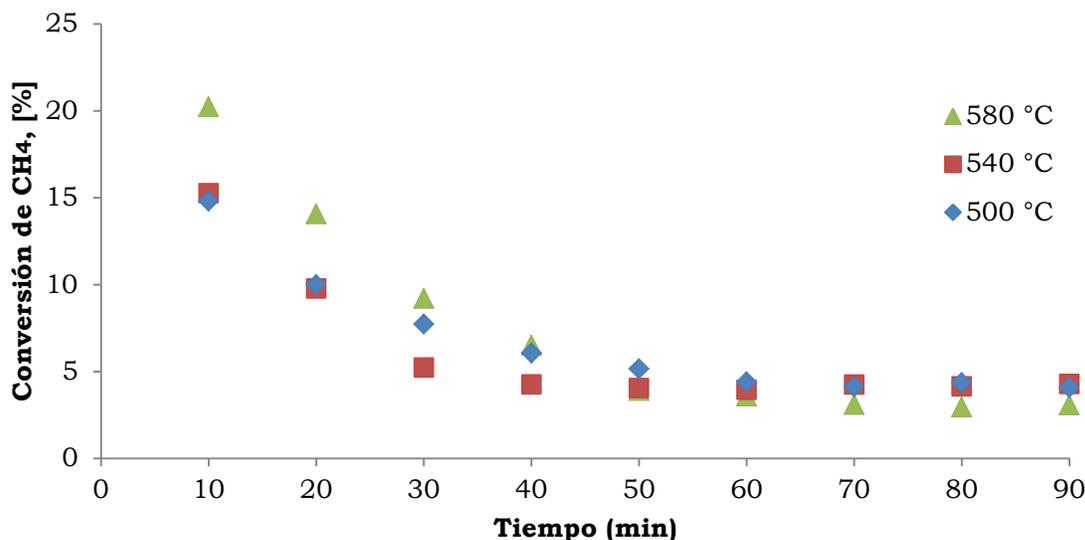
En la Figura 3.8 se muestran las velocidades iniciales para cada uno de los catalizadores. Se aprecia que los perfiles son muy similares para los tres catalizadores, manteniendo un incremento en la velocidad inicial respecto a la temperatura, sin embargo la muestra con 20% en peso de metal presenta las velocidades iniciales más bajas para todo el rango evaluado, lo cual se atribuye a una menor cantidad de níquel.



**Figura 3.8 Velocidades iniciales de reacción para los catalizadores de Ni/C a las temperaturas de evaluación (500, 540 y 580 °C)**

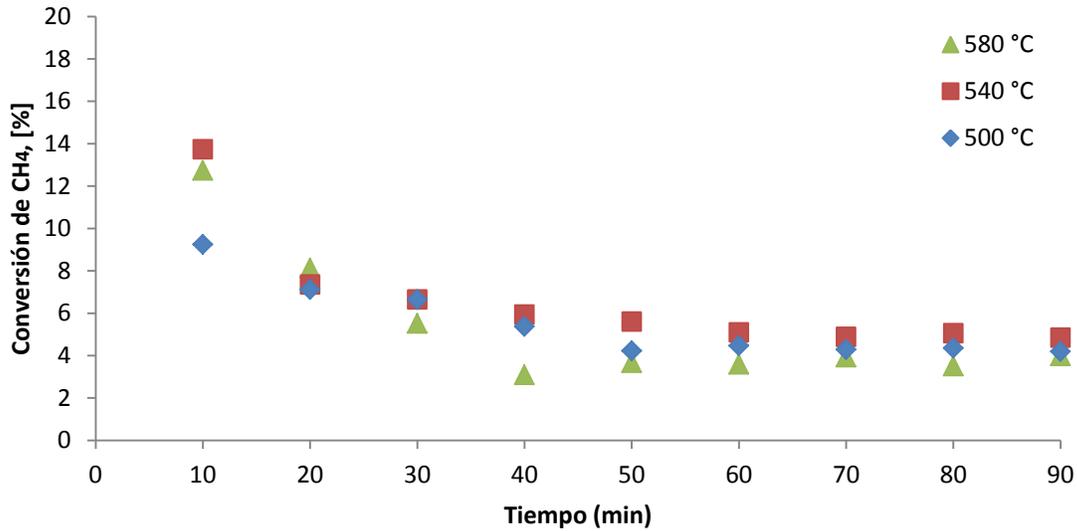
La Figura 3.9 muestra el desempeño del catalizador Ni/C con carga del 15%. Los perfiles de desactivación son muy similares para todas las temperaturas de evaluación, apreciándose que la actividad de los catalizadores disminuye drásticamente en los primeros minutos de reacción, llegando a estabilizarse después de 50 minutos de haberse iniciado la DCM y mostrando conversiones finales prácticamente iguales para todas las temperaturas. Posiblemente al avanzar la reacción, el carbón depositado bloquea la entrada de los microporos del soporte evitando que las moléculas del metano puedan reaccionar con partículas metálicas dentro de los mismos, llevando así a la desactivación del catalizador. La reacción se llevó a cabo por 3 horas, aunque solamente se

muestran los primeros 90 minutos de reacción, ya que después de este tiempo el comportamiento de la reacción permanece constante. No se observó desactivación del catalizador, aunque la conversión fue disminuyendo gradualmente.



**Figura 3.9 Perfil de desactivación del catalizador 15% Ni/C a diferentes temperaturas de evaluación durante 90 minutos**

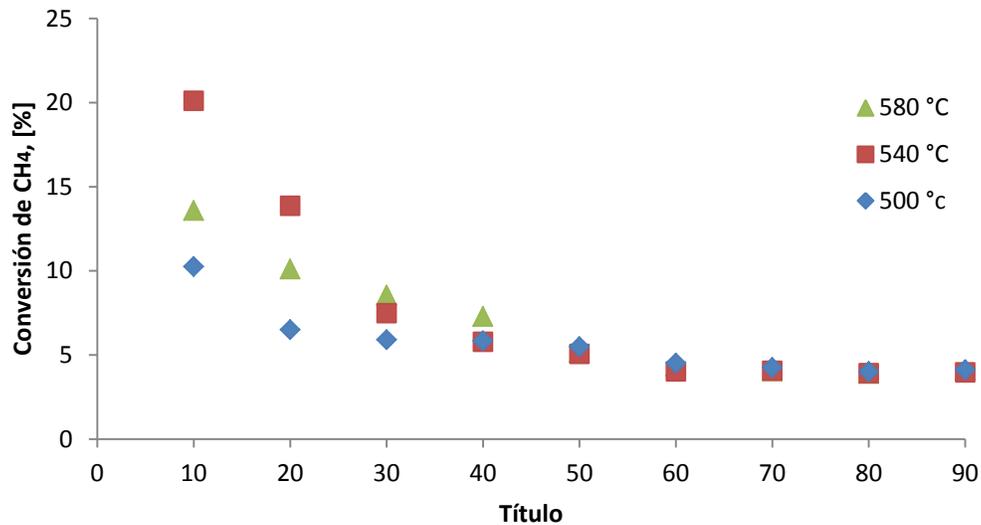
La evaluación de la muestra de 20% Ni/C se presenta en la Figura 3.10. Se aprecia que aunque presentó la menor conversión inicial de todas las muestras, se logran obtener valores de descomposición de metano ligeramente mayores a los de la muestra de 15%Ni. Su estabilización se da aproximadamente a los 40 minutos de haberse iniciado la reacción para todas las temperaturas. Sin embargo, la conversión a 580 °C es menor que a 540 °C, lo cual puede deberse a que una fracción de las partículas metálicas comienzan a sinterizarse por efecto de la temperatura, lo cual se puede producir debido a la baja interacción metal-soporte que existe en la muestra, tal y como se pudo apreciar en la RTP de la Figura 3.1, por lo cual a la máxima temperatura de reacción se obtienen los valores de conversión más bajos.



**Figura 3.10 Perfil de desactivación del catalizador 20% Ni/C a diferentes temperaturas de evaluación durante 90 minutos**

La Figura 3.11 muestra el desempeño del catalizador de Ni/C con 30% de carga metálica. Se apreció el efecto de la cantidad de metal en el catalizador, ya que a 540 °C se mostró un incremento en la conversión a los 10 minutos de reacción.

Sin embargo, después de 30 minutos prácticamente se desactiva por lo que la conversión decae drásticamente. A 580 °C a pesar de tener un valor de conversión inicial mayor se nota que existe una disminución considerable en su actividad. Al igual que el catalizador anterior, puede atribuirse a efectos de sinterización producidos por baja interacción de las partículas de níquel con el soporte, lo que provocaría que al incrementarse la cantidad de níquel en la muestra, existe menor dispersión por lo que las partículas quedarían más cerca una de la otra y llevándose a cabo la sinterización.



**Figura 3.11 Perfil de desactivación del catalizador 30% Ni/C a diferentes temperaturas de evaluación durante 90 minutos**

La rápida caída de la conversión en todos los catalizadores puede ser explicada por el bloqueo de los microporos del soporte con carbón depositado como subproducto de la reacción, evitando el acceso de moléculas de metano a los poros y como consecuencia no puedan reaccionar con partículas metálicas dentro de dichos poros. Sin embargo, los mesoporos que no se encuentran bloqueados son los que evitan que el catalizador se desactive por completo durante las tres horas de evaluación.

Debido a que el catalizador con 15% de carga metálica presenta resultados similares a los obtenidos por la muestra de 30% de Ni, se seleccionó como el catalizador a promover con paladio, además de sintetizarse por el método de fotodepósito.

### *Espectroscopía Raman de catalizador fresco y gastado*

El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de la luz. Cuando un fotón interactúa con una molécula, este puede ser dispersado de tres maneras:

- **Dispersión elástica:** el fotón emitido tiene la misma longitud de onda (misma frecuencia y energía) que el fotón incidente

- **Dispersión inelástica:** es cuando existe un cambio en la frecuencia entre el fotón incidente y el emitido. Este cambio o desplazamiento puede ocurrir de dos maneras: cuando el fotón le cede energía a la molécula, la energía de la radiación dispersada es menor que la de la radiación incidente (dispersión Stokes); en cambio, si el fotón obtiene energía de la molécula se observa lo contrario (dispersión anti-Stokes). El desplazamiento en la frecuencia corresponde a energías vibracionales, rotacionales o transiciones electrónicas de la molécula.

La espectroscopía Raman tiene muchas ventajas, por ejemplo, se puede utilizar para analizar soluciones acuosas debido a la débil respuesta del agua, casi nunca requiere preparación de muestras, además de que estas pueden encontrarse en diferentes formas (cristales, polvos, filamentos de polímeros, muestras líquidas, soluciones. La técnica es no destructiva y el análisis se realiza en tiempos cortos.

Para el carbón, las bandas Raman aparecen en las regiones de 1500-1605 y 1250-1450 $\text{cm}^{-1}$  del número de onda y se conocen como banda G (correspondiente al grafito) y banda D (banda desordenada), respectivamente [79]. La primera de ellas está relacionada a la frecuencia de vibración C—C del carbón con un orbital  $sp^2$  y la segunda es provocada por la vibración inducida-desordenada de la banda C—C [80].

Se puede observar en la Figura 3.12, que debido a que el soporte contiene mayor cantidad de carbón amorfo que grafito, la banda D es ligeramente mayor para ambos catalizadores, lo que permite asegurar que no existe formación de estructuras grafiticas en la muestra, o bien, se encuentran en muy pequeña cantidad. En el presente caso, la banda D está relacionada con el carbón amorfo del soporte debido que presenta un pico ancho el cual es característico de este, cuando se trata de defectos en los nanotubos de carbón, este pico suele ser agudo [81].

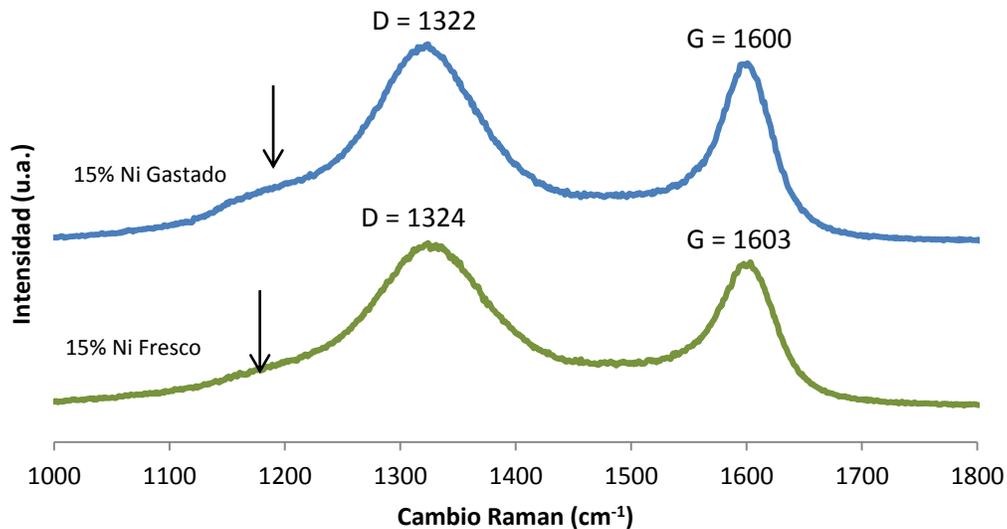


Figura 3.12 Espectros Raman para el catalizador de 15% Ni antes y después de la reacción

Por otra parte, la relación en la intensidad de los picos  $I_G/I_D$  se emplea para estimar la calidad de la muestra (denominada como  $q$ ), debido a la respuesta relativa del carbón grafitico con respecto al carbón defectuoso, el cual se puede originar a partir de defectos intrínsecos en los nanotubos de carbón o en el carbón amorfo localizado en los mismos nanotubos o el sustrato [81]. Las relaciones  $I_G/I_D$  fueron de 0.89 y 0.91 para el catalizador de Ni fresco y el gastado, respectivamente. Esto proporciona información acerca de que sí hubo un cambio en la estructura carbonosa del catalizador, aunque sea mínima lo cual puede deberse a la formación de nanotubos o nanofibras de carbón sobre la muestra ya que se incrementó la intensidad de la banda G.

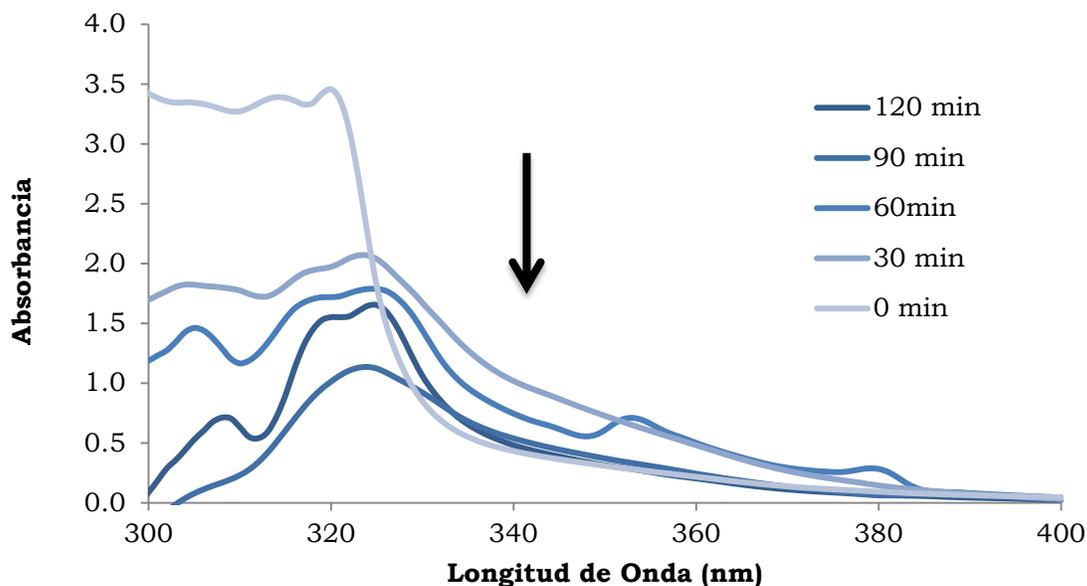
Ya que la espectroscopia Raman toma en cuenta las propiedades tanto del carbón amorfo del soporte como de los nanotubos de carbón que pudiesen haberse formado, no se puede llegar a una conclusión sobre el tipo de especies carbonaceas depositadas en el catalizador [82].

### 3.1.2. Catalizadores de Ni/C por fotodepósito

#### *Espectroscopía UV-Vis*

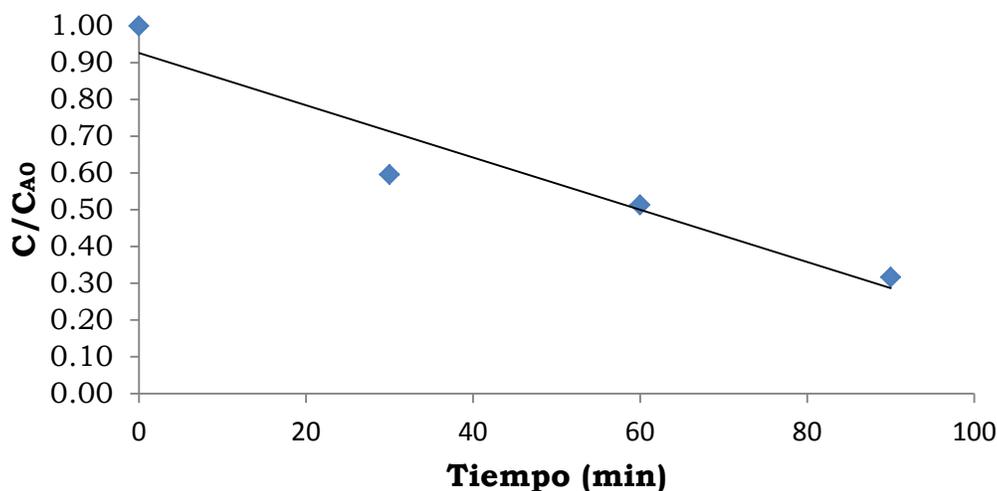
La técnica de caracterización UV-Vis se empleó con la finalidad de seguir la cinética de descomposición del acetilacetonato de níquel durante la síntesis del catalizador de Ni/C (15 % en peso) por el método de fotodepósito. La cinética de fotodegradación del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  se siguió en soluciones con concentración de  $10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  con un tamaño de paso de 1 nm, durante 4 horas.

Como se puede apreciar en la Figura 3.13, el espectro presenta un máximo a 320 nm. Conforme la reacción avanza, se observó que las bandas disminuyen, además de que se pudo apreciar un cambio de coloración en la solución, pasando de un verde ligero a un café oscuro, evidenciando la formación de nanopartículas de níquel, las cuales han sido reportadas como partículas metálicas [83].



**Figura 3.13** Espectros UV-Vis para el seguimiento de la cinética en la descomposición del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  para la síntesis de nanopartículas de Ni.

Además, se procedió a calcular la dinámica de la descomposición del precursor orgánico, como se puede observar en la Figura 3.14, esto nos indica que la reacción llevada a cabo no depende de la concentración inicial del precursor. La constante cinética calculada fue de  $7.11 \times 10^{-3}$ .

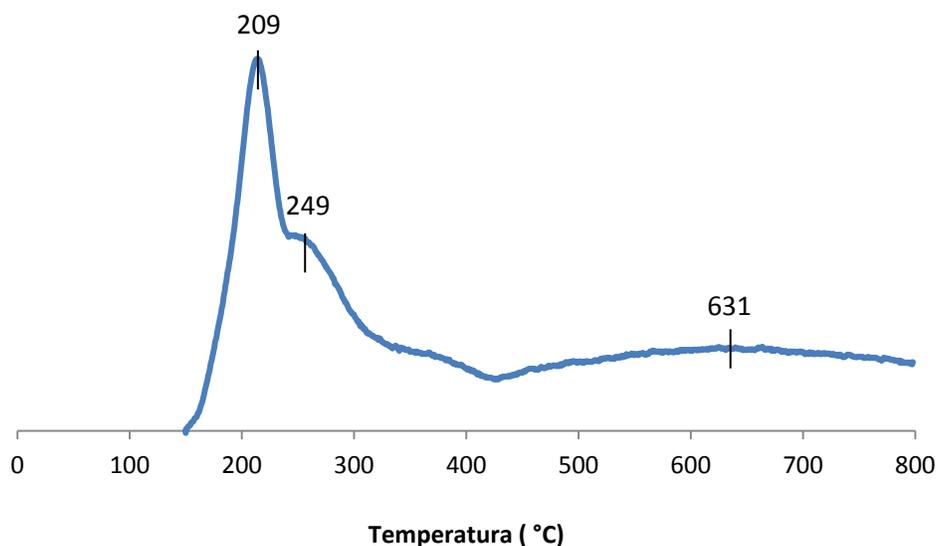


**Figura 3.14 Dinámica de orden cero para la descomposición del Ni(acac)<sub>2</sub>**

#### *Reducción a Temperatura Programada de catalizador fresco*

El termograma de la Figura 3.15 presenta tres zonas de consumo de H<sub>2</sub>, una de 150 a 240 °C, otra entre 250 y 400 °C y la última entre 420 y 800 °C. La primera se atribuye a la reducción de una capa superficial de NiO que podría estar cubriendo las nanopartículas de Ni formadas durante la reacción de fotodepósito.

La segunda etapa se asigna a la descomposición de los remanentes de materia orgánica provenientes del precursor de níquel y la última, con un consumo mínimo de H<sub>2</sub> podría corresponder a la reducción de partículas grandes de NiO. Al realizar la quimisorción de H<sub>2</sub> de la muestra se obtuvo un tamaño promedio de partícula activa de 156 nm aproximadamente, presentandose una baja dispersión del orden del 1%.

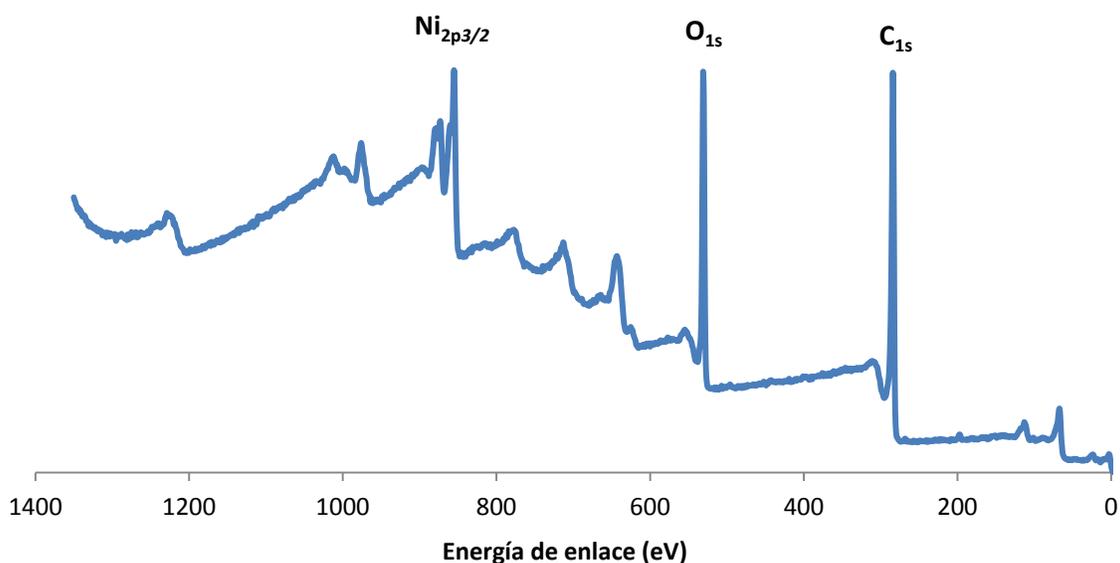


**Figura 3.15 Reducción a temperatura programada del catalizador de Ni/C sintetizado por el método de fotodepósito**

### *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X*

En el espectro general de XPS mostrado en la Figura 3.16, se pueden apreciar las señales correspondientes al carbón ( $C_{1s} = 280-294$  eV), el oxígeno ( $O_{1s} = 526-538$  eV) y el níquel ( $Ni_{2p_{3/2}} = 849-859$  eV), por lo cual se afirma que existen partículas depositadas de este elemento en el soporte. Se aprecia que las dos señales de mayor intensidad se atribuyen al oxígeno y al carbón, las cuales se producen por la naturaleza del sustrato.

Posteriormente, se realizaron los espectros de alta resolución para cada uno de los elementos identificados en el espectro general y los valores de los compuestos de interés, los cuales se resumen en la Tabla 3.2.



**Figura 3.16** Espectro general de XPS para el catalizador Ni/C por fotodepósito

**Tabla 3.2** Compuestos observados por XPS en la muestra de Ni/C por fotodepósito con sus energías de enlace características y porcentajes en peso en la muestra

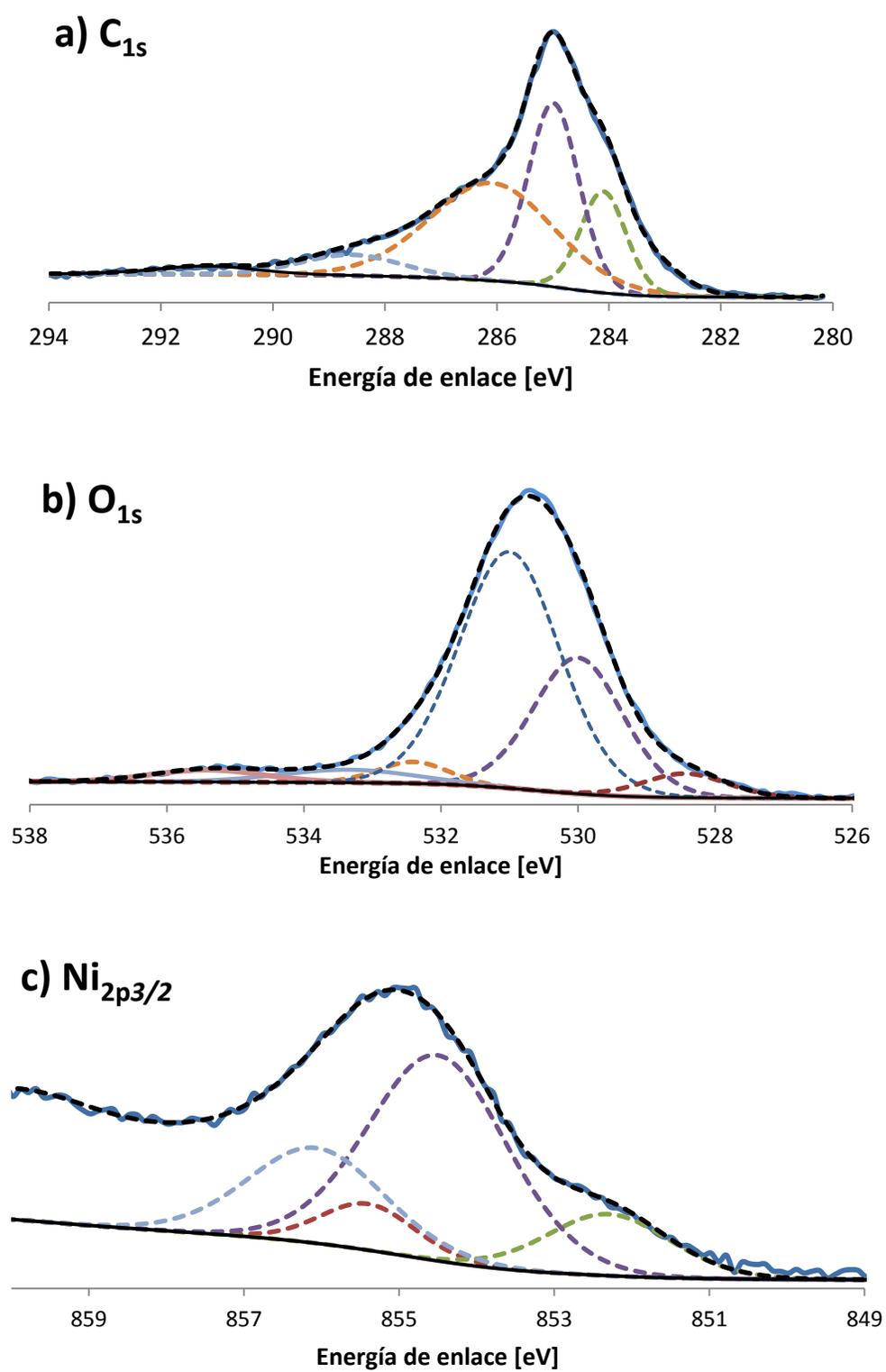
Compuesto	O <sub>1s</sub> (eV)	C <sub>1s</sub> (eV)	Ni <sub>2p3/2</sub> (eV)	% mol
<b>C Amorfo</b>	285.0 ± 0.1	—	—	—
<b>Grafito</b>	284.1 ± 0.1	—	—	—
<b>Ni<sup>0</sup></b>	—	—	852.4 ± 0.1	14
<b>NiO</b>	—	530.0 ± 0.1	854.6 ± 0.1	54
<b>Ni(OH)<sub>2</sub></b>	—	531.0 ± 0.1	856.2 ± 0.1	24
<b>Ni(acac)<sub>2</sub></b>	—	—	—	8

En la Figura 3.17a se puede apreciar el espectro correspondiente al carbón, el cual se ajustó a partir de 5 contribuciones: (i) grafito (284.1) que está relacionado a estructuras poliaromáticas de carbón, (ii) el carbón amorfo (285.0 eV), (iii) átomos de carbón unidos con oxígeno, tal como alcoholes y fenoles (286.1 eV) y (iv) grupos carboxílicos (288.7 eV) [84]. La última contribución se relaciona con la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del carbón (291.1 eV). Todas las contribuciones orgánicas (C—OH, grupos carboxílicos, carbón amorfo y grafitico) se atribuyen a especies propias a la naturaleza del carbón.

En el espectro de alta resolución del  $O_{1s}$  mostrado en la Figura 3.17b se aprecia la contribución mayoritaria del NiO y el NiO(OH)<sub>2</sub> a 529.9 eV y 531.0 eV, respectivamente. Los picos restantes contribuyen en poca medida al ajuste del espectro, sin embargo se relacionan con especies observadas previamente en el espectro del  $C_{1s}$ , tales como C—OH (532.5 eV), grupos carboxílicos (533.3 eV) y el asignado al agua adsorbida en el catalizador (535.3 eV).

La Figura 3.17c muestra el espectro correspondiente al níquel ( $Ni_{2p3/2}$ ), donde se aprecia que el pico de mayor contribución corresponde al NiO (854.7 eV), seguido por el NiO(OH) (856.1 eV), lo cual se pudo observar también en el espectro del  $O_{1s}$ . Además se puede ver la existencia de Ni<sup>0</sup> (852.5 eV) depositado en la muestra, aunque en menor medida en comparación con el catalizador sintetizado por impregnación. Además, ya que la reacción de fotosensibilización del Ni(acac)<sub>2</sub> (855.5 eV) no se llevó a cabo en su totalidad, se observó un pico pequeño correspondiente a este compuesto.

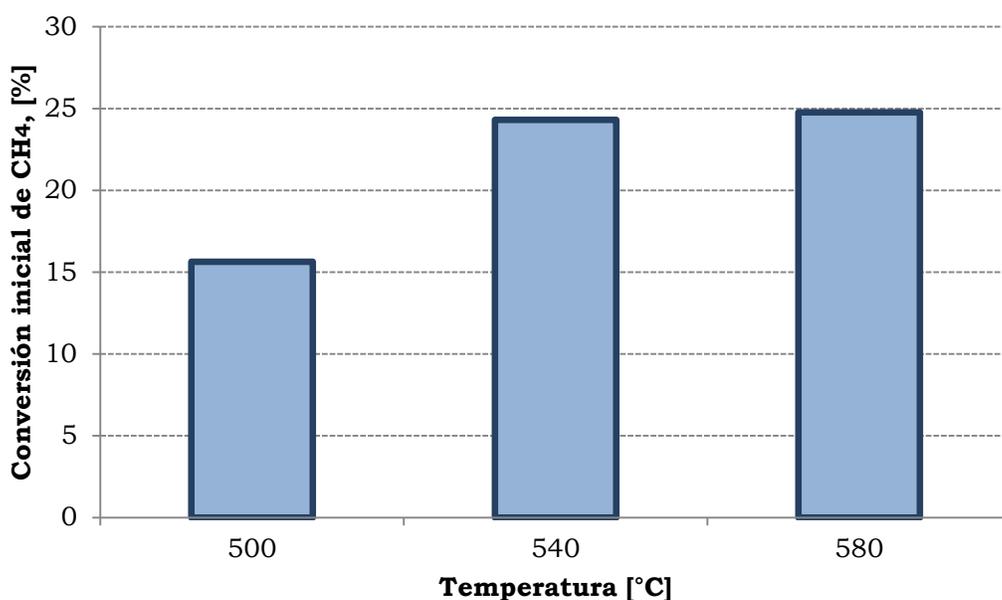
La razón por la cual no se observó únicamente Ni<sup>0</sup> en la superficie del catalizador, puede deberse a una rápida oxidación de la especie metálica, provocado por el contacto de la muestra con el oxígeno presente en el aire.



**Figura 3.17** Espectros de alta resolución, a) C<sub>1s</sub>, b) O<sub>1s</sub> y c) Ni<sub>2p3/2</sub>

### *Evaluación de los catalizadores de Ni/C*

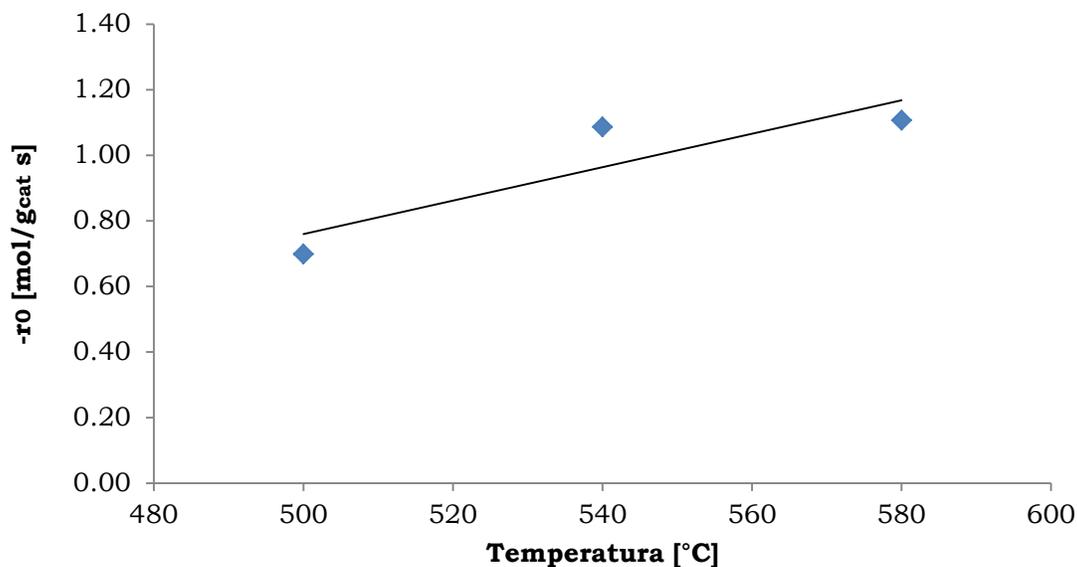
La Figura 3.18 muestra las conversiones ideales del catalizador sintetizado por fotodepósito. Aunque que la descomposición del precursor no fue eficiente, se observó que los valores de conversiones iniciales son similares a los obtenidos por el método de impregnación, sin embargo a 580 °C no se aprecia un incremento significativo de la conversión lo que se atribuye a una rápida sinterización de las partículas metálicas.



**Figura 3.18 Conversiones iniciales del catalizador Ni/C por fotodepósito para las diferentes temperaturas de evaluación (500, 540 y 580 °C)**

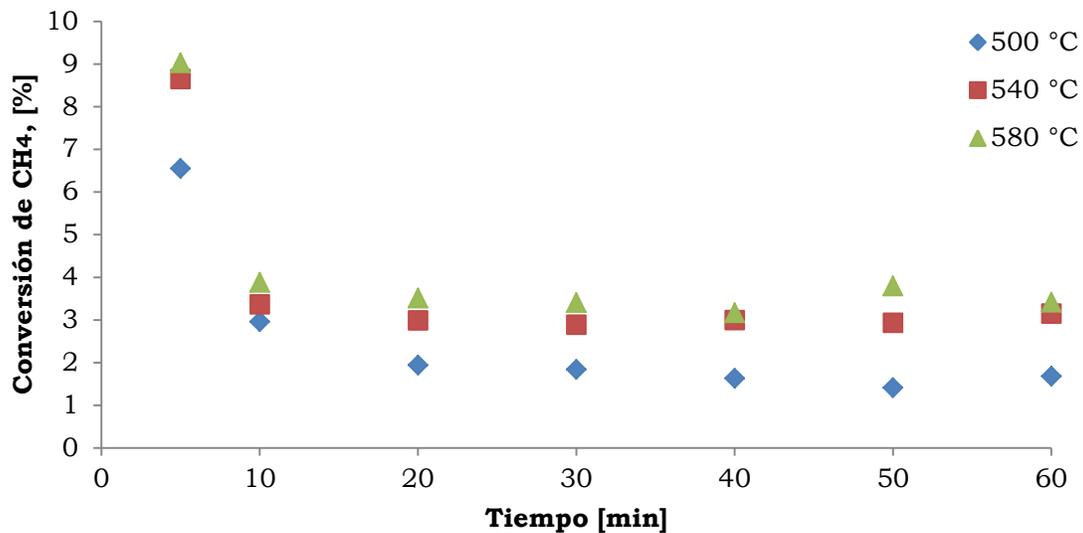
La velocidad inicial de reacción del catalizador Ni/C por fotodepósito puede observarse en la Figura 3.19. Existe un incremento con la temperatura de la velocidad inicial, aunque a 580 °C es prácticamente igual que para 540 °C. Además, aunque la descomposición del precursor durante la síntesis de la muestra no fue muy eficiente, se apreció que las velocidades iniciales fueron mayores con respecto al catalizador de Ni con 20% en peso sintetizado por impregnación y presenta valores muy cercanos a los observados para las muestras de 15% y 30% de Ni. Lo cual puede deberse a un menor tamaño de

partícula en el soporte, lo que ayudaría a tener mayor eficiencia en la descomposición del metano.



**Figura 3.19 Velocidad inicial de reacción para el catalizador de Ni/C por fotodepósito a las temperaturas de evaluación (500, 540 y 580 °C)**

En la Figura 3.20 se muestra la descomposición de metano con el catalizador Ni/C sintetizado por fotodepósito. El perfil de desactivación es muy similar al mostrado por los catalizadores sintetizados por impregnación, sin embargo el mostrado por el catalizador por fotodepósito es mucho más rápido, ya que prácticamente se estabiliza después de 10 minutos de reacción. Después de dos horas de reacción, el catalizador no presentó una desactivación total, aunque la conversión fue disminuyendo gradualmente.



**Figura 3.20 Evaluación del catalizador Ni/C sintetizado por fotodepósito desde 500 hasta 580 °C, con un intervalo de temperatura de 40 °C, durante 2 horas**

### 3.2. Catalizadores de Ni-Pd/C

Con la finalidad de mejorar la conversión de los catalizadores tanto de impregnación como de fotodepósito mostrados con anterioridad, se realizó la promoción de estos con 1% en peso de paladio. Debido a que todas las muestras de Ni/C sintetizadas por el método de impregnación mostraron prácticamente la misma conversión, se decidió promover únicamente el catalizador con 15% en peso de níquel. Análogamente se comparó con el catalizador promovido con paladio sintetizado por el método de fotodepósito.

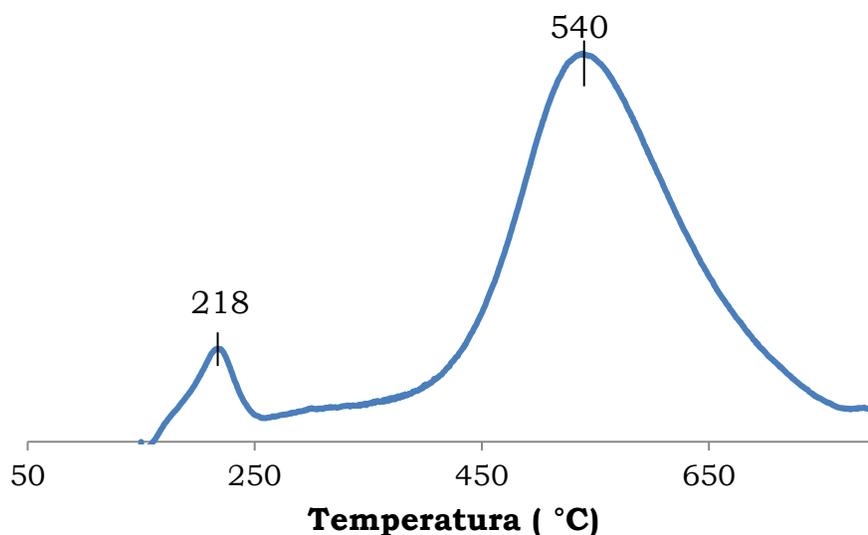
Los resultados de los catalizadores bimetálicos se presentarán en dos partes, siendo divididas por el método de síntesis (impregnación y fotodepósito).

#### 3.2.1. Catalizador de Ni-Pd/C sintetizado por el método de impregnación

##### *Reducción a temperatura programada de catalizador NiO/C*

La reducción a temperatura programada para el catalizador Ni-Pd/C sintetizado por el método de impregnación puede observarse en la Figura 3.21. Se pueden

apreciar dos picos de reducción con sus máximos ubicados a 218° y 540 °C. El primero puede deberse a partículas pequeñas de Pd<sup>0</sup> en la superficie del catalizador, el cual se reduce fácilmente al entrar en contacto con el hidrógeno. El segundo pico se atribuye a partículas de níquel y/o partículas de níquel con cierta interacción con el Pd, debido al ensanchamiento que presenta y las altas temperaturas hasta las que se logra la reducción total de las partículas depositadas en el carbón. Seguido a la reducción a temperatura programada se realizó la quimisorción de H<sub>2</sub>, arrojando una dispersión de 1.2% de los metales y un diámetro de partícula activa de 85.0 nm.

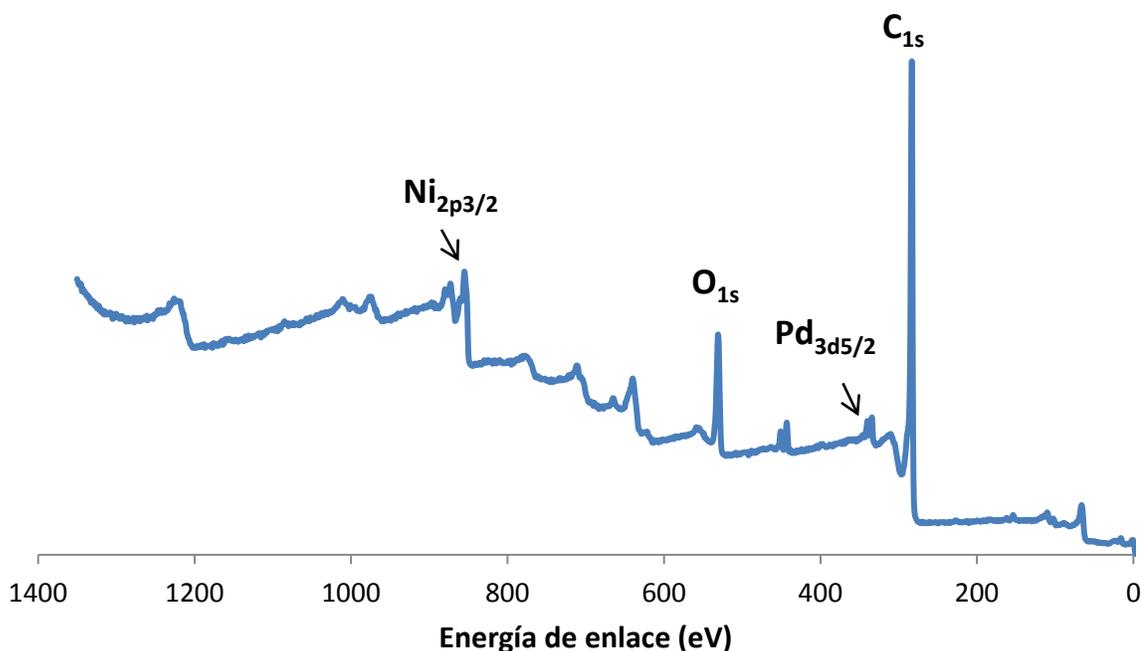


**Figura 3.21 Reducción a temperatura programada para el catalizador de Ni-Pd/C sintetizado por el método de impregnación**

#### *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X de catalizador reducido*

Se realizó además, la técnica de XPS para este catalizador, por lo que en la Figura 3.22 se muestra el espectro general. Se puede apreciar que aparecen los picos atribuidos al níquel [ $\text{Ni}_{2p_{3/2}} = 849\text{-}869\text{ eV}$ ] y el paladio [ $\text{Pd}_{3d_{5/2}} = 332\text{-}340\text{ eV}$ ], sin embargo el atribuido a este último es demasiado pequeño debido a la carga nominal seleccionada para promover al catalizador (1%). A su vez, se observan los

picos del carbón [ $C_{1s} = 280-294 \text{ eV}$ ] y oxígeno [ $O_{1s} = 526-538 \text{ eV}$ ], propios de la muestra.



**Figura 3.22 Espectro general para el catalizador de Ni-Pd/C por impregnación**

En la Tabla 3.3 se resumen los valores de energía de enlace obtenidos para los diferentes compuestos identificados en los espectros de alta resolución de los elementos presentes en el catalizador, así como los respectivos valores de porcentaje molar de los metales en el catalizador.

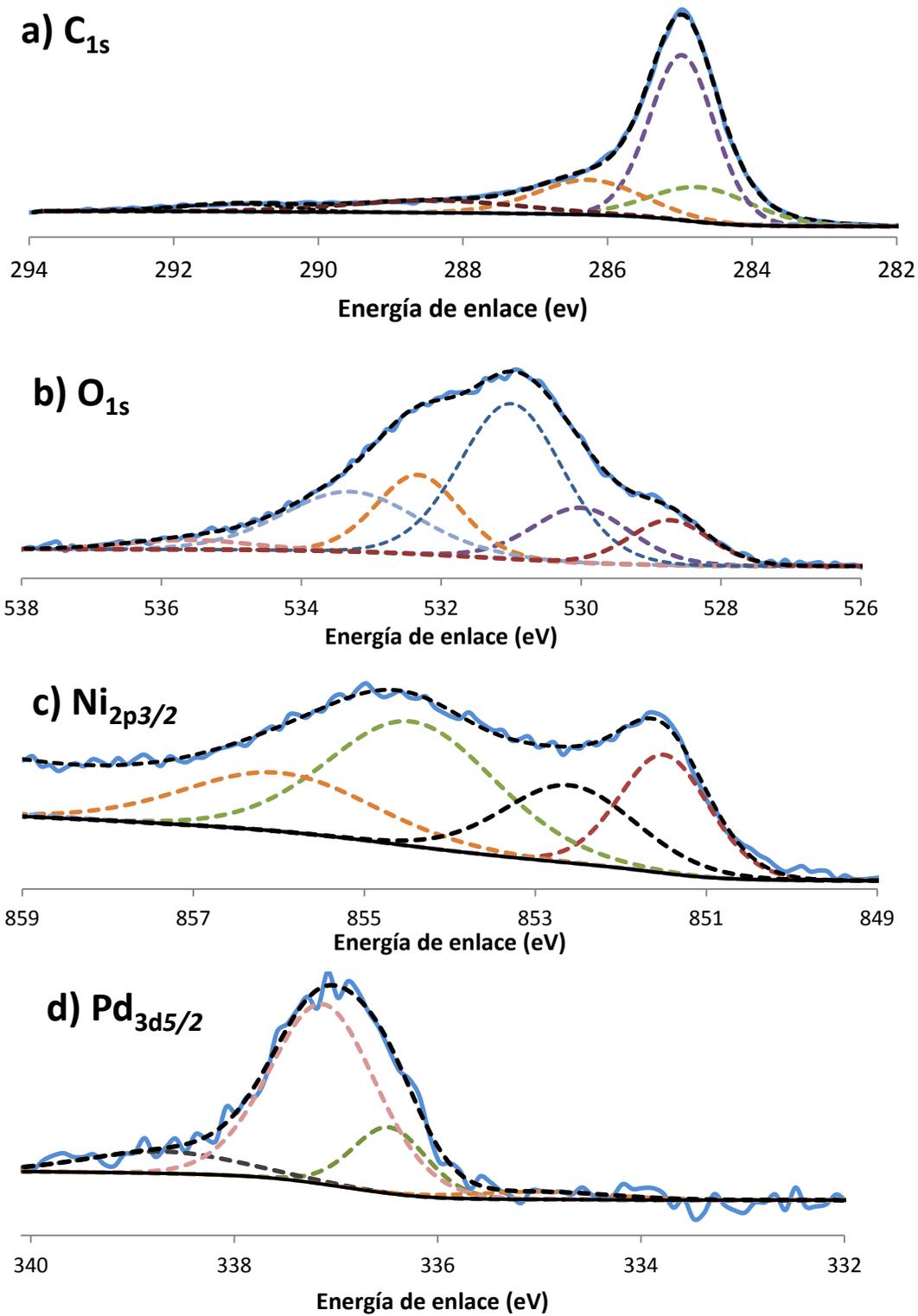
En el espectro correspondiente al carbón se puede observar en la Figura 3.23a, donde las contribuciones mayoritarias son las mismas que para el catalizador monometálico de Ni/C. La máxima contribución está dada por el carbón amorfo (285.0 eV), seguido por el carbón unido a un grupo hidroxilo (C—OH = 286.2 eV) y por último, el pico correspondiente al carbón grafitico (284.1 eV). Los picos ubicados en 285.5 eV y 291.1 eV están asignados a grupos carboxilos y transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ , respectivamente.

**Tabla 3.3 Compuestos observados por XPS en la muestra de Ni-Pd/C por fotodepósito y sus energías de enlace características**

<b>Compuesto</b>	<b>C<sub>1s</sub> (eV)</b>	<b>O<sub>1s</sub> (eV)</b>	<b>Ni<sub>2p3/2</sub> (eV)</b>	<b>Pd<sub>3d5/2</sub> (eV)</b>
<b>C Amorfo</b>	285.0 ± 0.1	-	-	-
<b>Grafito</b>	284.1 ± 0.1	-	-	-
<b>Ni<sup>0</sup></b>	-	-	851.7 ± 0.1	-
<b>NiPd</b>	-	-	852.6 ± 0.1	-
<b>NiO</b>	-	530.0 ± 0.1	854.6 ± 0.1	-
<b>Ni(OH)<sub>2</sub></b>	-	531.0 ± 0.1	856.2 ± 0.1	-
<b>PdNi</b>	-	-	-	335.0 ± 0.1
<b>PdO</b>	-	530.1 ± 0.1	-	336.5 ± 0.2
<b>PdO<sub>2</sub></b>	-	-	-	337.2 ± 0.1
<b>Pd(OH)<sub>4</sub></b>	-	-	-	338.8 ± 0.1

Para el oxígeno se pueden observar dos grandes contribuciones principales en la Figura 3.23b, una correspondiente al NiO [ $O_{1s} = 530.0$  eV] y otra al Ni(OH)<sub>2</sub> [ $O_{1s} = 531.0$  eV], lo cual es muy similar a lo que se observó anteriormente, sin embargo se puede observar un incremento en la contribución por parte del NiO, evidenciándose en un hombro más pronunciado que en el espectro del Ni/C por fotodepósito, lo que se traduce en una mayor cantidad de níquel en la muestra de Ni-Pd/C.

En la Figura 3.23c, se observa el espectro del níquel, en donde nuevamente se aprecian las contribuciones del Ni<sup>0</sup>, NiO y Ni(OH)<sub>2</sub> a 851.7 eV, 854.6 eV y 856.2 eV, respectivamente.



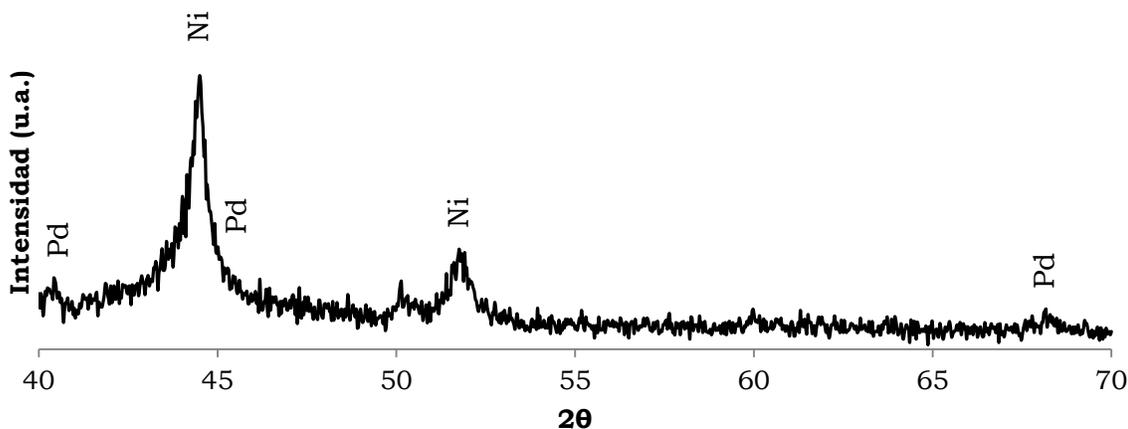
**Figura 3.23** Espectros para el catalizador Ni-Pd/C, a) C<sub>1s</sub>, b) O<sub>1s</sub>, c) Ni<sub>2p3/2</sub> y d) Pd<sub>3d5/2</sub>

Se nota que el pico correspondiente al níquel metálico se incrementó ligeramente en comparación con la muestra de Ni/C por fotodepósito (de 14% a 19% mol). Esto se puede atribuir a una mayor cantidad de precursor depositado en el soporte, lo que permitiría que después de los tratamientos térmicos existan más partículas metálicas en el sustrato.

En el espectro del paladio mostrado en la Figura 3.23d se aprecian tres contribuciones con las cuales se ajustó la curva experimental, las cuales corresponden al PdO, PdO<sub>2</sub> y Pd(OH)<sub>4</sub> en 336.5 eV, 337.2 eV y 338.8 eV, respectivamente. De manera similar al níquel, la razón por la cual no se observó el pico de paladio metálico, puede ser por la interacción entre el oxígeno del aire con las partículas metálicas de paladio que pudiesen haberse formado.

### *Difracción de rayos-X de catalizador reducido*

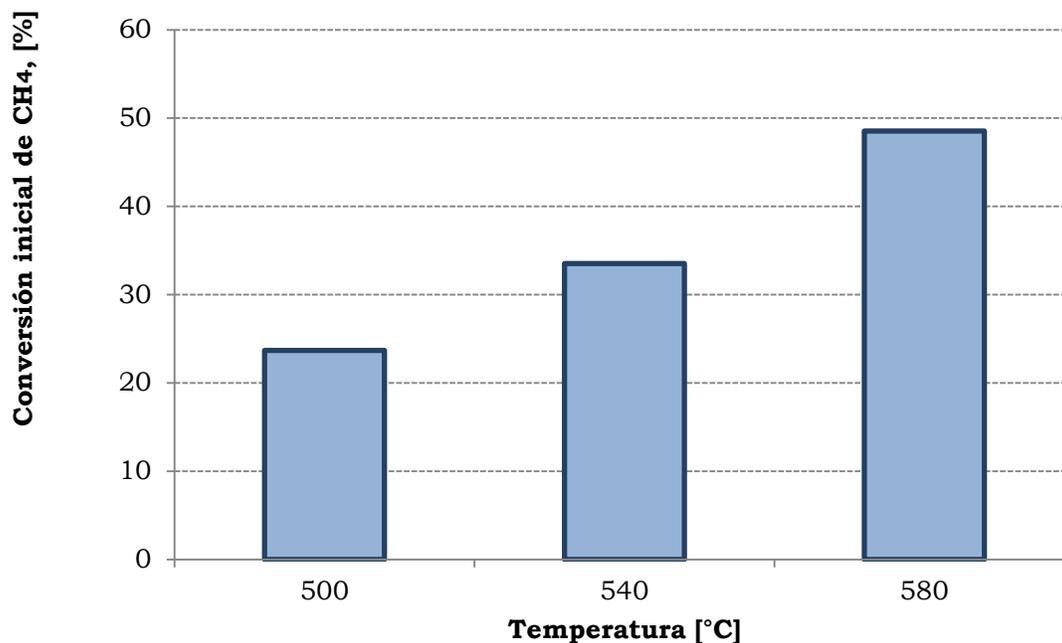
En la Figura 3.24 se puede observar el difractograma correspondiente a la muestra de Ni-Pd/C sintetizado por impregnación. Se nota la presencia de los picos característicos tanto del Ni metálico [Ni(1 1 1) en  $2\theta= 44.5^\circ$ , Ni(2 0 0) en  $2\theta= 51.9^\circ$ ] como del Pd metálico [Pd(1 1 1) en  $2\theta= 40.2^\circ$ , Pd(2 0 0) en  $2\theta= 45.6^\circ$  y Pd(2 2 0) en  $2\theta= 66.4^\circ$ ]. Esto sugiere que las especies en la superficie del catalizador se oxidan al entrar en contacto con el aire, mientras que en el *bulk* permanecen en su estado metálico.



**Figura 3.24 Difractograma para el Ni-Pd/C sintetizado por impregnación**

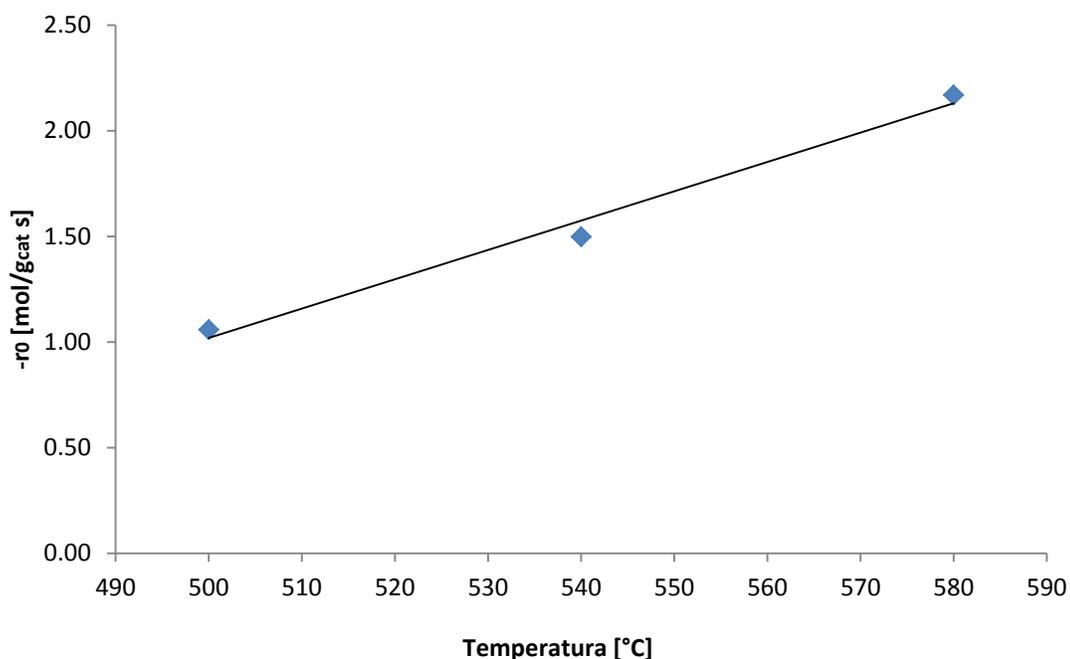
### *Evaluación del catalizador de Ni-Pd/C por impregnación*

En la Figura 3.25 se muestran las conversiones iniciales para el catalizador bimetalico, donde se aprecia un incremento bastante significativo de la conversión inicial con respecto a los catalizadores monometálicos, provocado por el efecto del paladio como promotor.



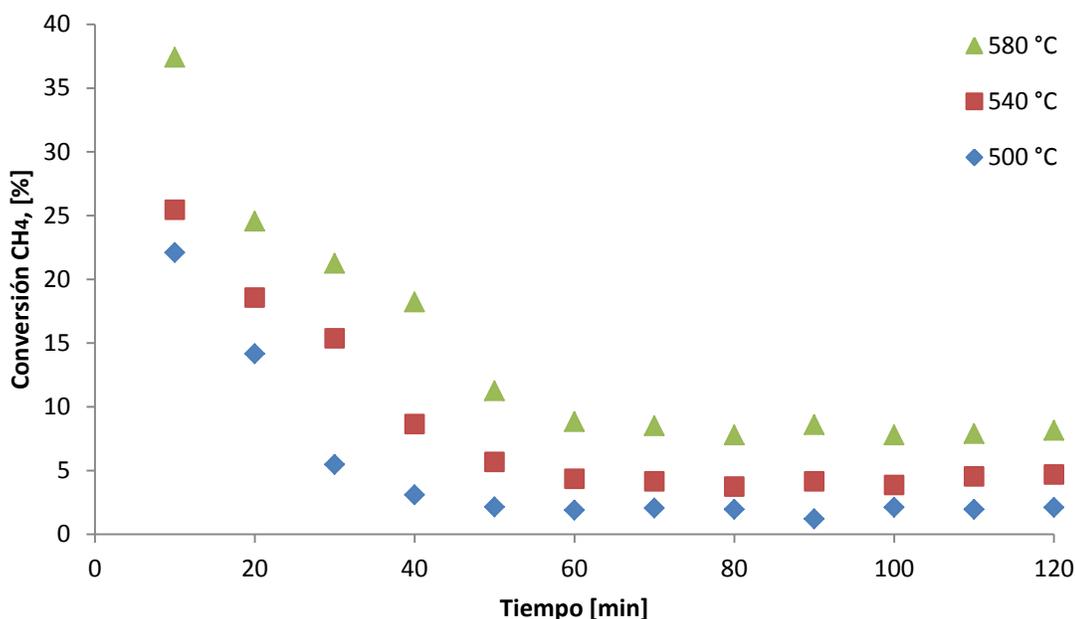
**Figura 3.25 Conversiones iniciales del catalizador Ni-Pd/C por impregnación a las diferentes temperaturas de reacción**

Las velocidades iniciales de reacción a las temperaturas de evaluación se muestran en la Figura 3.26, en la cual se aprecia que la velocidad inicial de reacción es directamente proporcional a la temperatura y fueron ligeramente mayores que las correspondientes a los catalizadores monometálicos.



**Figura 3.26 Velocidad de reacción inicial del catalizador Ni-Pd/C para las temperaturas de reacción (500, 540 y 580 °C)**

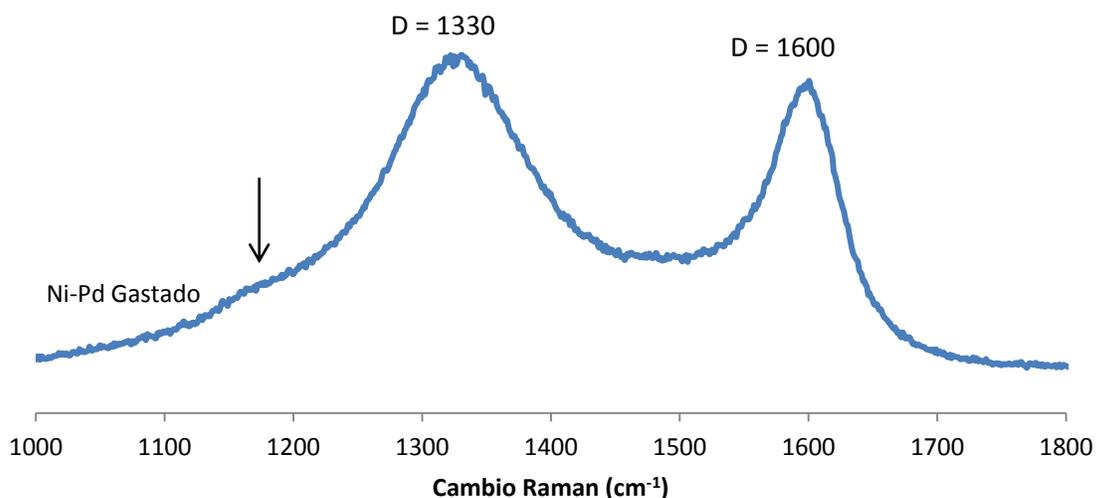
La evaluación del catalizador de Ni-Pd/C se realizó en el rango de temperaturas de 500-580 °C, como se puede apreciar en la Figura 3.27. Los perfiles de desactivación son similares para todas las temperaturas, llegando a estabilizarse después de 50 minutos. Durante las 3 horas de reacción no se observó desactivación ni disminución gradual en la conversión, ya que el paladio mejora la actividad y estabilidad del catalizador.



**Figura 3.27 Evaluación del catalizador Ni-Pd/C por impregnación a las temperaturas de evaluación (500, 540, 580 °C)**

### *Espectroscopía Raman del catalizador gastado*

Posterior a la evaluación se empleó la espectroscopía Raman (ER) para determinar si existía un cambio significativo en la muestra después de la reacción. Se observa en la Figura 3.28 que no existe un diferencia significativa con respecto al catalizador de Ni/C. El pico de la banda D sigue siendo el de mayor intensidad, además de ser muy ancho, lo cual es característico del carbón amorfo. La relación de intensidades  $I_G/I_D$  para esta muestra fue de 0.93, lo cual muestra que existe un incremento en la banda G del catalizador en comparación con la relación obtenida para el catalizador monometálico sintetizado por la misma ruta (el cual fue  $I_G/I_D = 0.91$  para la muestra gastada), evidenciando de manera indirecta la posible formación de mayor cantidad de nanotubos de carbón, producto del carbón depositado en el catalizador.



**Figura 3.28 Espectro Raman para el catalizador de Ni-Pd/C evaluado por tres horas**

### 3.2.2. Catalizador de Ni-Pd/C por fotodepósito

Para los catalizadores bimetálicos por el método de fotosensibilización se escogieron como precursores el  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  y el  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  como fuente de níquel y paladio, respectivamente. La descomposición de los precursores se siguió durante cuatro horas por medio de la técnica UV-Vis, tomando como banda de referencia la localizada en 320 nm, tal como se muestra en la Figura 3.29. Sin embargo, debido a que las bandas se encimaban sólo se muestra el avance de la reacción hasta los 150 minutos. Se observó que las bandas crecen desde tiempo cortos de reacción, lo cual puede deberse a productos intermedarios en las reacciones de descomposición de los precursores que absorben energía en esa longitud de onda.

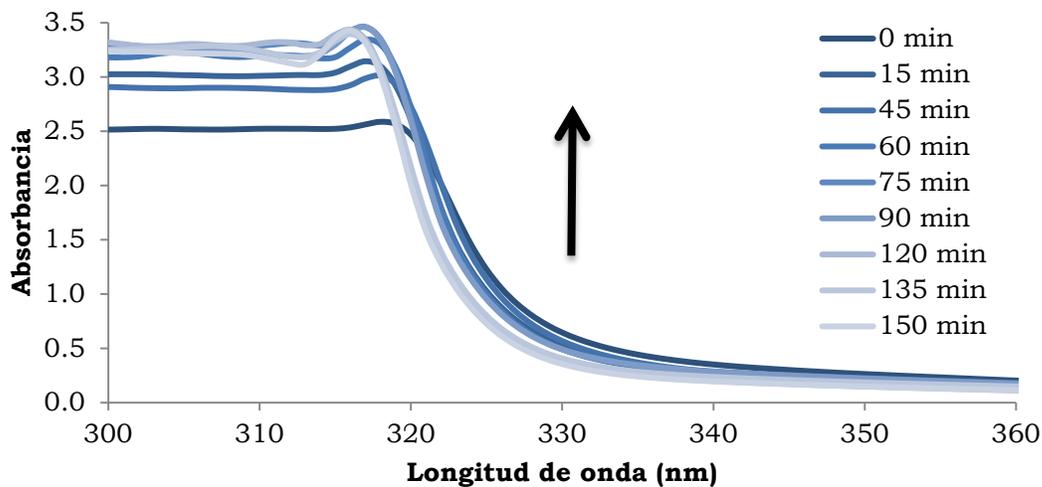


Figura 3.29 Descomposición de los precursores de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  y  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  para la síntesis del catalizador Ni-Pd/C por fotodepósito

La dinámica de descomposición de los precursores se muestra en la Figura 3.30, la cual presenta una constante cinética de  $k_c = 2.8 \times 10^{-3}$ . En esta dinámica se aprecia que después de 2.5 horas sólo se logró descomponer el 30% de los precursores, aproximadamente.

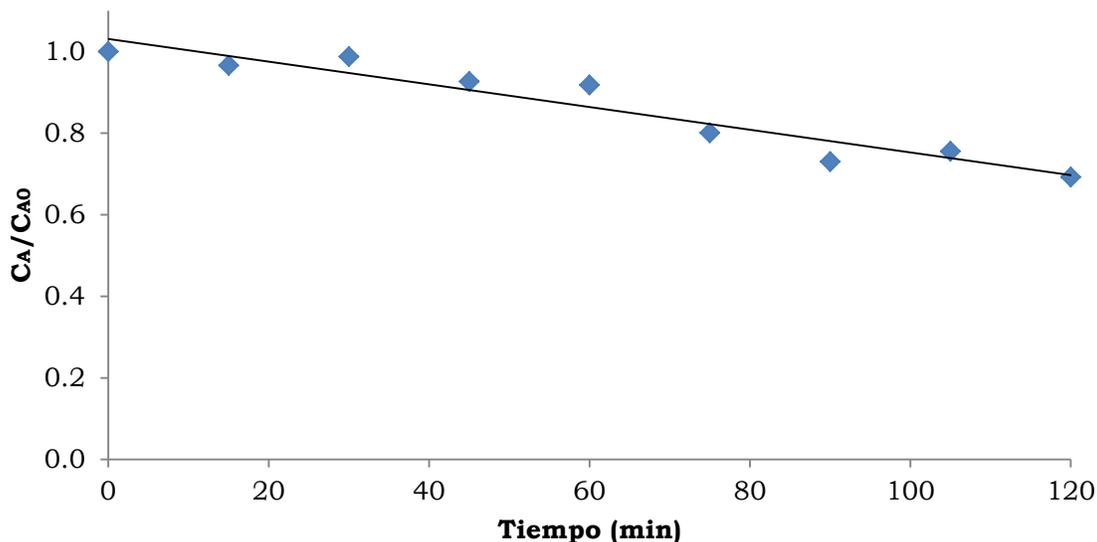
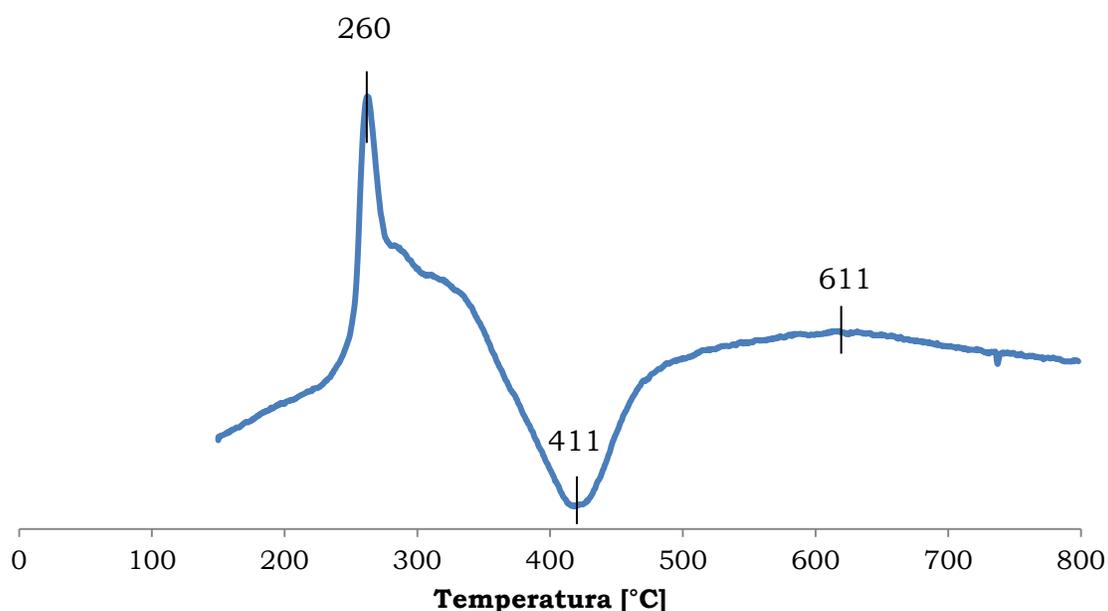


Figura 3.30 Cinética de descomposición de los precursores  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  y  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  para la síntesis del catalizador Ni-Pd/C por fotodepósito

### *Reducción a temperatura programada de catalizador fresco*

En la Figura 3.31 se puede ver el perfil de reducción del catalizador hasta 800 °C. Se aprecia que existen tres zonas de reducción, la primera de 220-275 °C, la segunda de 275-400 °C y la última de 400-800 °C. Se puede apreciar que el primer pico es muy agudo y se encuentra a temperaturas relativamente bajas, esto puede deberse a partículas pequeñas de paladio que se encuentran en la superficie del catalizador, por lo que resultan mucho más fáciles de reducir.

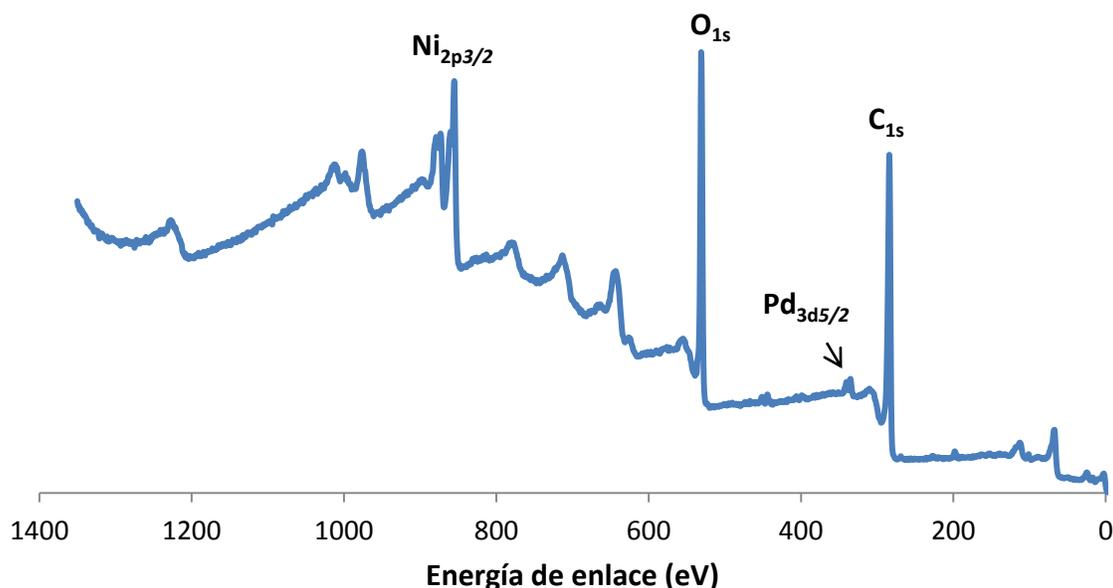


**Figura 3.31 Reducción a temperatura programada del catalizador Ni-Pd/C sintetizado por fotodepósito hasta 800 °C con rampa de temperatura de 10 °C/min**

La segunda zona muestra un comportamiento más pronunciado que en el catalizador monometálico, lo que puede deberse a materia del precursor reaccionando con H<sub>2</sub>, ya que como se mencionó anteriormente, 70% del precursor quedó sin reaccionar sobre el soporte. La última zona se atribuye a partículas grandes de Pd y Ni, o bien algún tipo de aleación entre ellas, lo que podría contribuir a que se dificulte su reducción.

### *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X de catalizador fresco*

Posteriormente se realizó el espectro general de XPS para el catalizador bimetalico el cual se presenta en la Figura 3.32. Nuevamente se pueden observar los picos correspondientes al níquel [ $\text{Ni}_{2p_{3/2}} = 849\text{-}869\text{ eV}$ ] y el paladio [ $\text{Pd}_{3d_{5/2}} = 332\text{-}340\text{ eV}$ ], además del pico asignado al carbón [ $\text{C}_{1s} = 280\text{-}294\text{ eV}$ ] y el oxígeno [ $\text{O}_{1s} = 526\text{-}538\text{ eV}$ ]. Se aprecia que tiene una tendencia similar al espectro mostrado por el catalizador monometálico sintetizado por la misma ruta, sin embargo en este caso el pico del oxígeno es ligeramente mayor al del carbón lo que puede deberse a un incremento en la cantidad de especies hidroxílicas en el sustrato, correspondientes a oxígenos ligados al precursor orgánico que no se logró descomponer en la reacción.



**Figura 3.32 Espectro general de XPS para el catalizador de Ni-Pd/C por fotodepósito**

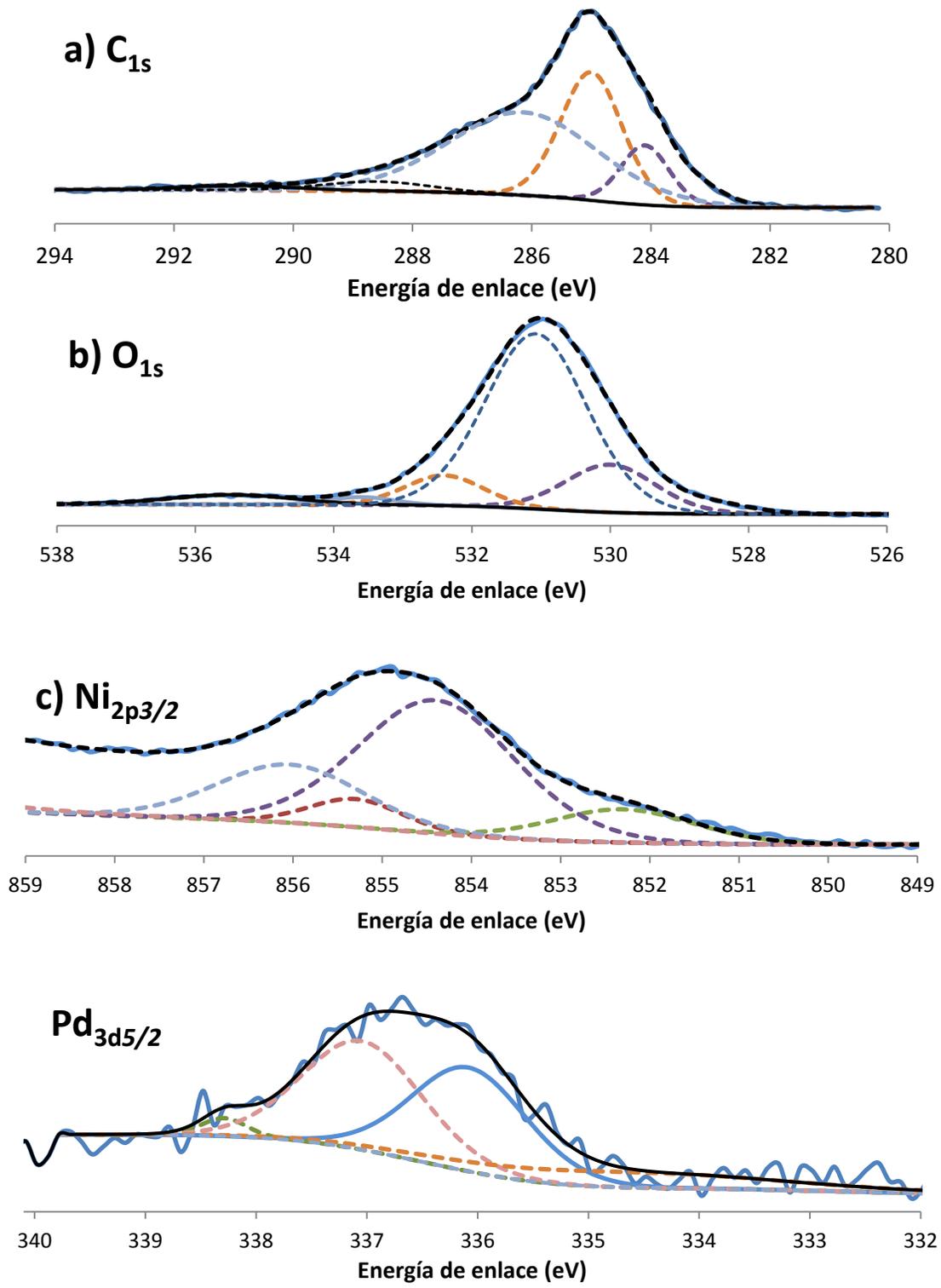
En la Tabla 3.4 se resumen los compuestos encontrados en los espectros de alta resolución para cada uno de los elementos y sus energía de enlace características.

**Tabla 3.4 Compuestos observados por XPS en la muestra de Ni-Pd/C por fotodepósito y sus energías de enlace características**

<b>Compuesto</b>	<b>C<sub>1s</sub> (eV)</b>	<b>O<sub>1s</sub> (eV)</b>	<b>Ni<sub>2p3/2</sub> (eV)</b>	<b>Pd<sub>3d5/2</sub> (eV)</b>	<b>% mol</b>
<b>C Amorfo</b>	285.0 ± 0.1	-	-	-	-
<b>Grafito</b>	284.1 ± 0.1	-	-	-	-
<b>Ni<sup>0</sup></b>	-	-	851.7 ± 0.1	-	7 ± 3
<b>NiO</b>	-	530.0 ± 0.1	854.6 ± 0.1	-	45 ± 10
<b>Ni(OH)<sub>2</sub></b>	-	531.0 ± 0.1	856.2 ± 0.1	-	23 ± 9
<b>PdNi</b>	-	-	-	335.0 ± 0.1	-
<b>PdO</b>	-	530.1 ± 0.1	-	336.5 ± 0.2	33 ± 7
<b>PdO<sub>2</sub></b>	-	-	-	337.2 ± 0.1	45 ± 3
<b>Pd(OH)<sub>2</sub></b>	-	-	-	338.5 ± 0.1	12 ± 8

En la Figura 3.33a se observa el espectro de alta resolución para el carbón en el nivel C<sub>1s</sub>. Se aprecia que las tres especies de mayor contribución son: (i) carbón amorfo (285.0 eV), (ii) carbón unido a hidroxilos (C—OH = 286.4 eV) y el correspondiente al grafito (284.1 eV). Al igual que en los catalizadores anteriores, los picos con energías de enlace de 288.7 eV y 291.1 eV se encuentran relacionados con grupos carboxílicos y transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

En cuanto al espectro del oxígeno mostrado en la Figura 3.33b, se observa que el pico con mayor contribución nuevamente es el relacionado con el Ni(OH)<sub>2</sub> seguido por el NiO. La hidroxilación y oxidación de las especies de níquel puede deberse al contacto del catalizador con el oxígeno y la humedad existentes en el aire, ya que la reacción de descomposición de los precursores se lleva a cabo a atmósfera inerte.



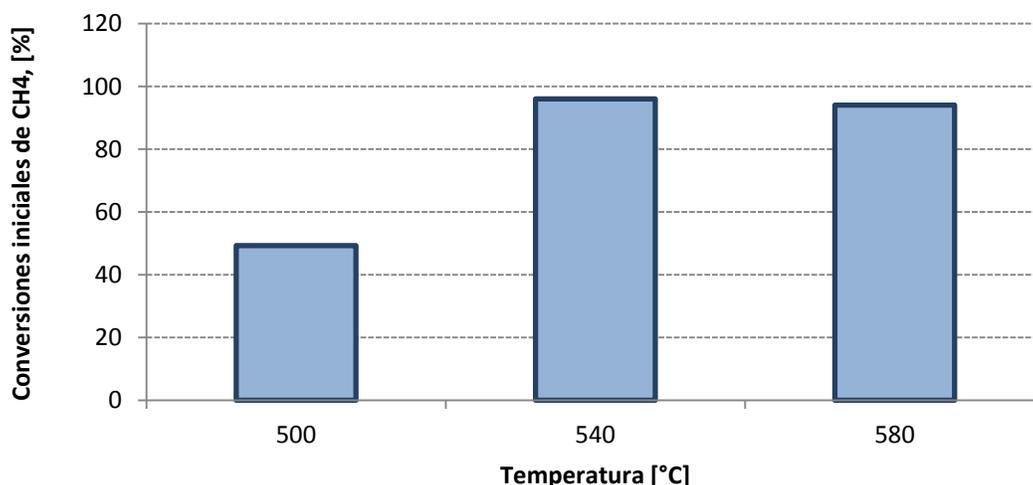
**Figura 3.33** Espectros de alta resolución para los elementos identificados en la muestra Ni-Pd/C por fotodepósito: a) C<sub>1s</sub>, b) O<sub>1s</sub>, c) Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> y d) Pd<sub>3d<sub>5/2</sub></sub>

Para el níquel, se puede apreciar en la Figura 3.33c que el espectro de alta resolución está representado por tres contribuciones principales: (i) el Ni<sup>0</sup> ubicado en 852.7 eV, (ii) el NiO mostrado en 854.6 eV y (iii) Ni(OH)<sub>2</sub> en 856.2 eV, esta última es la que representa la mayor contribución de todas.

En la Figura 3.33d se observa para el paladio un pequeño pico en 335.4 eV correspondiente al Pd<sup>0</sup>, lo cual es una evidencia de la existencia de partículas metálicas en la superficie del sustrato. Posteriormente se tienen tres contribuciones de PdO, PdO<sub>2</sub> y Pd(OH)<sub>2</sub> en 336.1 eV, 337.7 eV y 338.5 eV, respectivamente. De igual manera que con el níquel, estas especies pueden deberse a la gran reactividad que tiene el paladio metálico al entrar en contacto con el oxígeno presente en el aire.

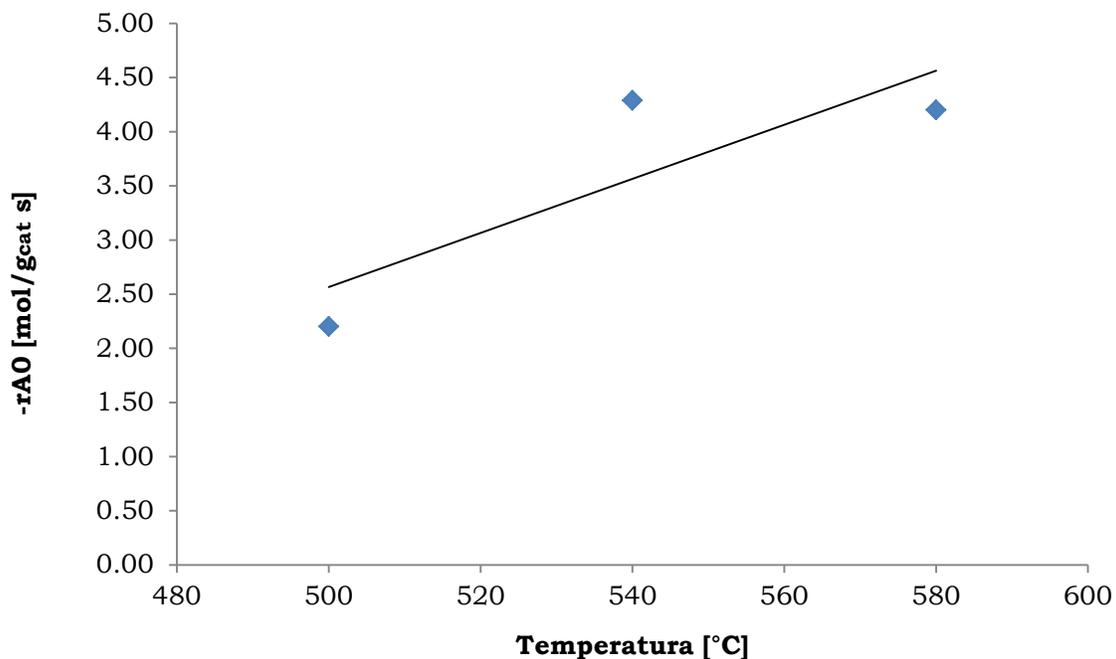
#### *Evaluación del catalizador Ni-Pd/C por fotodepósito*

Las conversiones iniciales estimadas para el catalizador bimetalico por fotodepósito se muestran en la Figura 3.34. El incremento con respecto a los valores de los catalizadores previos es evidente, llegando a un máximo de 97% a 540 °C.



**Figura 3.34 Conversiones iniciales para el catalizador Ni-Pd/C a las temperaturas de reacción (500, 540 y 580 °C)**

La Figura 3.35 muestra las velocidades iniciales estimadas para el catalizador bimetalico, donde se aprecia que la velocidad de reacción se incrementa en gran medida y se obtuvo el mayor valor estimado para todos los catalizadores evaluados. Aunque a 580 °C se obtuvo un valor similar al de 540 °C, es ligeramente menor, lo cual podría deberse a un pequeño incremento en el tamaño de partícula producto de la temperatura empleada.

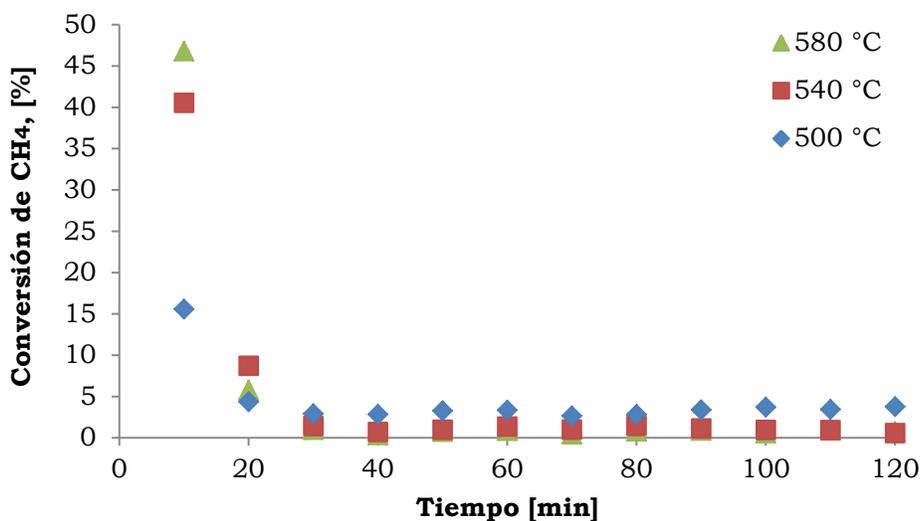


**Figura 3.35 Velocidades iniciales estimadas para las temperaturas de reacción empleadas (500, 540 y 580 °C)**

La evaluación del catalizador bimetalico sintetizado por el método de fotodepósito se muestra en la Figura 3.36. Se aprecia que la máxima conversión (3%) se obtuvo a 500 °C, mientras que a temperaturas mayores la actividad disminuyó considerablemente, llegando a desactivarse prácticamente a los 620 °C.

Los perfiles de desactivación del catalizador Ni-Pd/C se presentan en la Figura 3.36. Se observa que todas las temperaturas presentan el mismo perfil de desactivación, estabilizándose a los 30 minutos de reacción. Se puede apreciar el efecto del paladio como promotor por el incremento en la conversión y la

estabilidad del catalizador, ya que el catalizador monometálico sintetizado por fotodepósito se desactiva a los 10 minutos de iniciada la reacción.



**Figura 3.36 Evaluación del catalizador de Ni-Pd/C sintetizado por fotodepósito en el rango de 500-580 °C, con un intervalo de temperatura de 40 °C, durante 2 horas**

### 3.3. Catalizadores de Fe/C

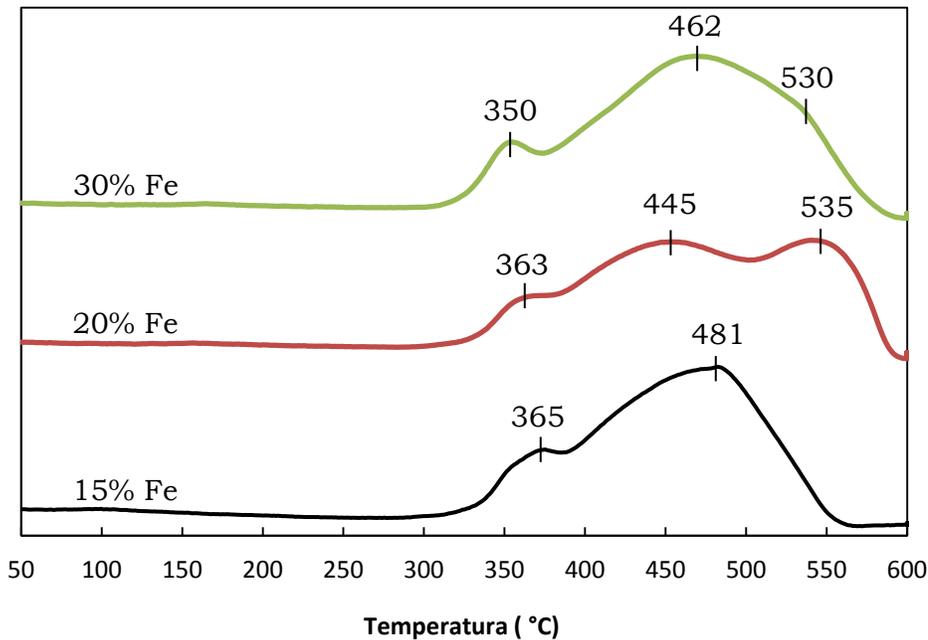
Los resultados de los catalizadores monometálicos de Fe/C se dividieron en dos partes, tal y como se ha hecho con las muestras previas. Primeramente se analizarán los catalizadores sintetizados por el método de impregnación y posteriormente del catalizador sintetizado por la técnica de fotosensibilización.

#### 3.3.1. Catalizadores de Fe/C por impregnación

##### *Reducción a temperatura programada de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C*

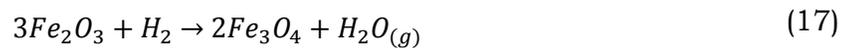
En la Figura 3.37 se pueden observar las reducciones a temperaturas programadas para los catalizadores de Fe/C para todas las cargas metálicas. Se puede apreciar que los picos de reducción para las muestras de 15% y 30% son similares en su perfil, mostrando dos picos marcados con un hombro en el último

de ellos, mientras que para la de 20% se observan tres máximos en el perfil de la reducción.



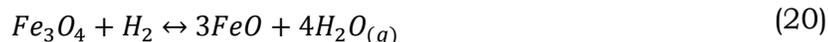
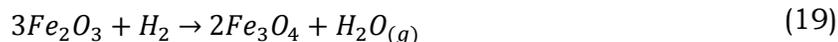
**Figura 3.37 Reducción a Temperatura Programada de los catalizadores de Fe/C por sintetizados por impregnación a diferentes cargas de metálicas**

Se ha sugerido que la reducción de la hematita ( $Fe_2O_3$ ) por hidrógeno se logra en dos o tres pasos, lo cual depende tanto de las condiciones de la reducción como de la muestra [85]. Por lo general, cuando la reducción se lleva a cabo a temperaturas menores a 450 °C, la hematita pasa a magnetita ( $Fe_3O_4$ ), la cual se reduce posteriormente a hierro metálico



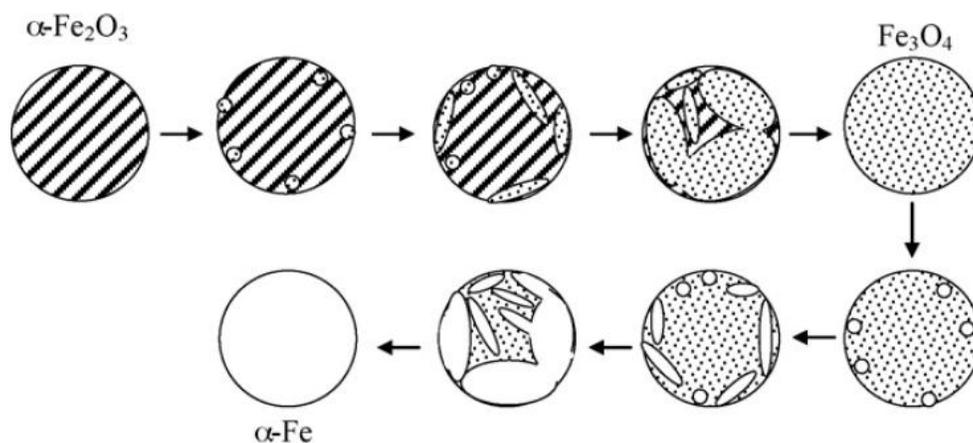
Cuando la reducción de la magnetita se lleva a cabo en el rango de temperatura de 450-570 °C, se observa la presencia de magnetita y wustita ( $FeO$ ) junto con la del hierro metálico, mientras que para temperaturas mayores a 570 °C, la

magnetita se reduce completamente a wustita antes de que este se reduzca a hierro [86], tal como se muestra a continuación



Por lo anterior, el primer pico del termograma (350-365 °C) se relaciona con la reducción del  $Fe_2O_3$  a  $Fe_3O_4$  mientras que el segundo pico (445-481 °C) se asigna a la reducción del  $Fe_3O_4$  a Fe [87].

En la Figura 3.38 se puede apreciar un diagrama esquemático del proceso de reducción de la hematita.



**Figura 3.38 Esquema del proceso de reducción del  $Fe_2O_3$  [85]**

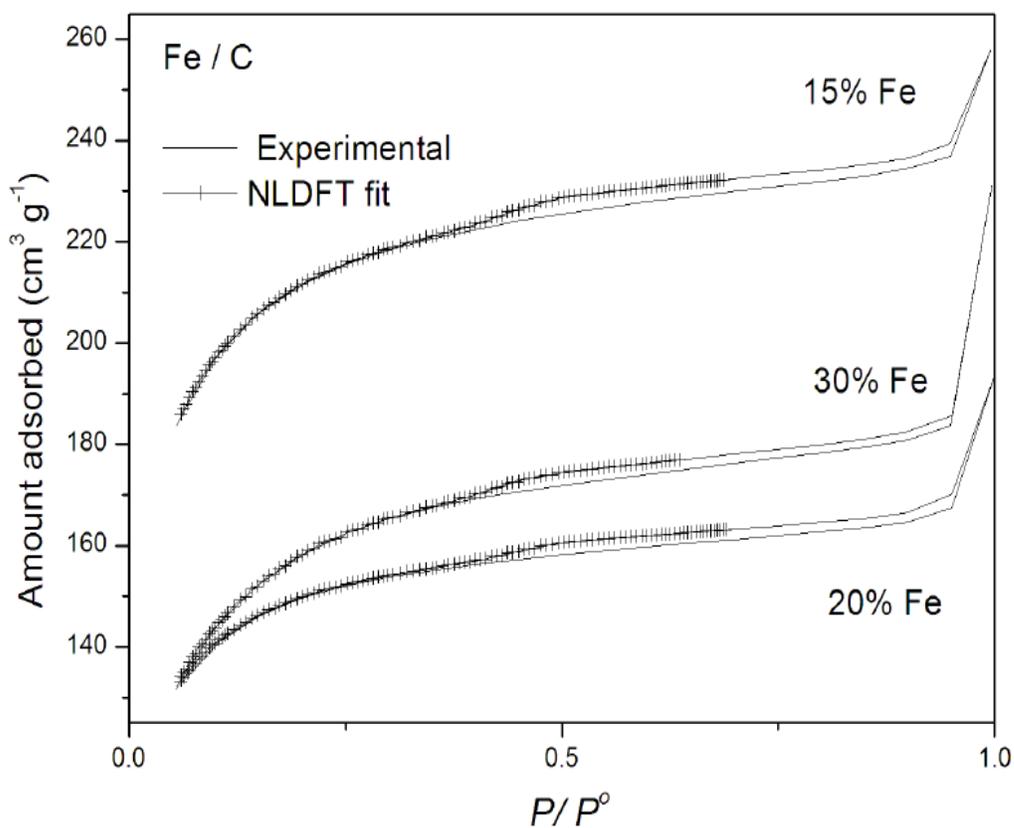
### *Fisiorción de catalizadores reducidos*

En las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de la Figura 3.39, observamos que todas corresponden a una isoterma tipo *IV* (según la IUPAC), con una histéresis tipo *H4*, la cual corresponde a materiales con micro y mesoporos de tipo rendija, al igual que para los catalizadores de Ni/C.

Se puede apreciar tanto en la Figura 3.39 como en la Tabla 3.5 que el catalizador con la mayor adsorción fue el de 15% de carga de Fe, sin embargo, contrario lo esperado, el catalizador con 30% de carga de hierro muestra mayor capacidad de adsorción de nitrógeno que la muestra de 20% de metal.

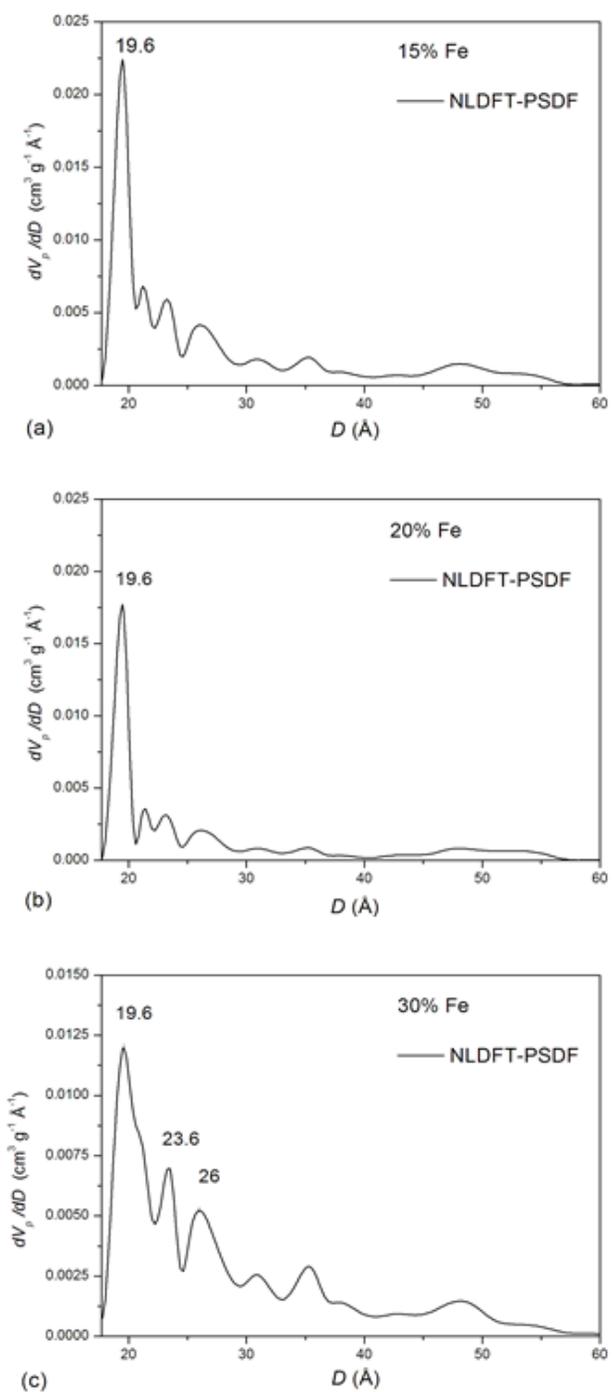
**Tabla 3.5 Propiedades texturales de los catalizadores de Fe/C sintetizados por impregnación**

Muestra	$S_{NLDFT}$ ( $\text{m}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_p^{NLDFT}$ ( $\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$ )
15% Fe	655	344
20% Fe	451	242
30% Fe	500	264



**Figura 3.39 Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K para los catalizadores de Fe/C sintetizados por el método de impregnación.**

En la Figura 3.40 se pueden apreciar las distribuciones de tamaño de poro para todos los catalizadores de Fe/C sintetizados por el método de impregnación. Se puede apreciar de manera general que para ninguno de los tres catalizadores se aprecia la existencia de poros del orden de los 4 nm, tal como se pudo ver en las muestras de Ni/C por impregnación, posiblemente provocado por un bloqueo de los mismos por partículas de óxidos de Fe sobre la entrada de los mismos. Además, los catalizadores de 15% y 20% de hierro muestran un perfil muy similar en su distribución, teniendo como única diferencia la disminución en la cantidad de microporos para el último catalizador. Sin embargo, para la muestra con 30% de metal, se aprecia la existencia de mesoporos (2.36 nm y 2.6 nm) en su estructura. Esto puede ser debido a modificaciones en los poros ya existentes, las cuales serían provocadas por las rupturas de las paredes de los poros del material.

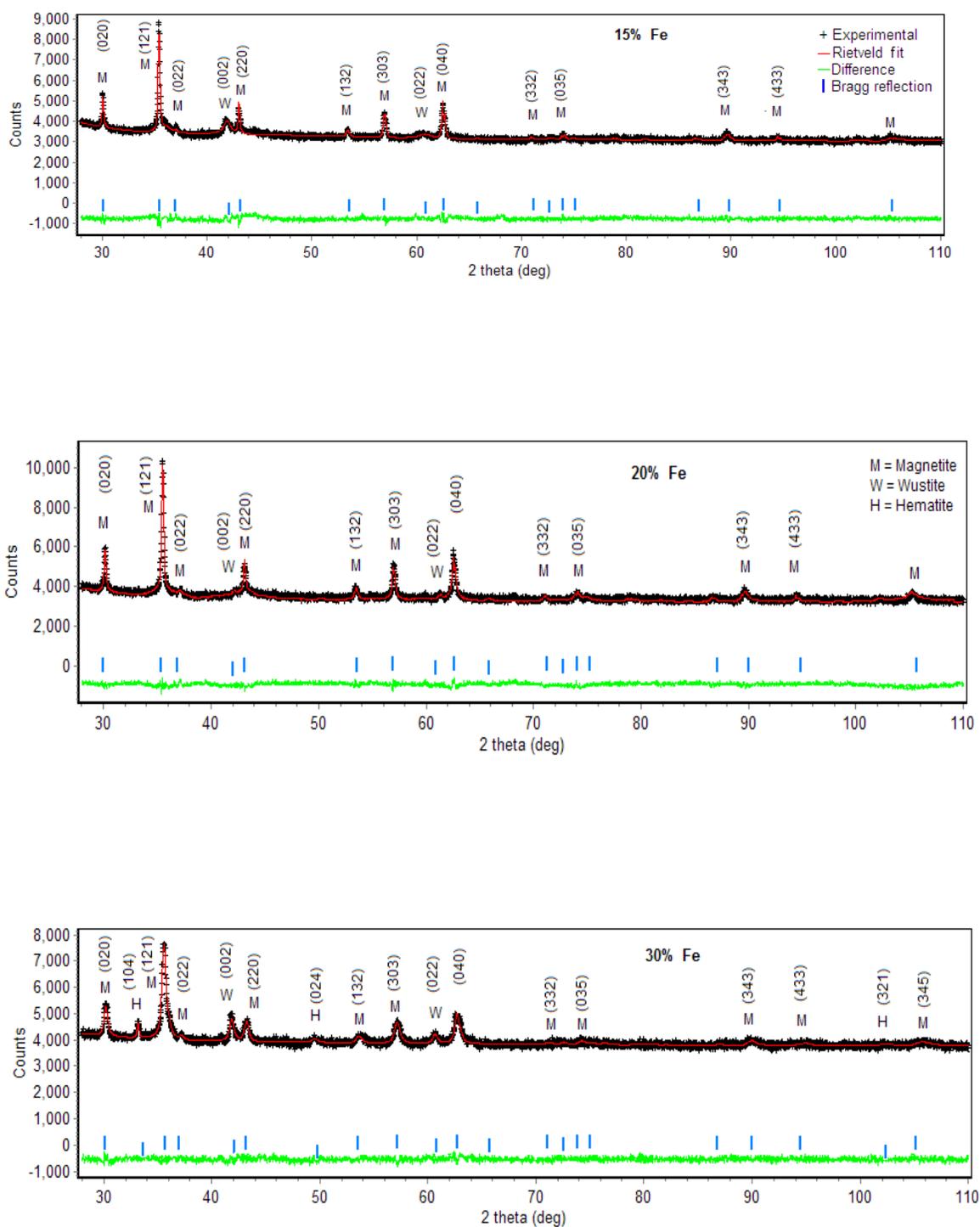


**Figura 3.40 Distribución de tamaño de poro para los catalizadores de Fe/C sintetizados por impregnación, a) 15%Fe, b) 20%Fe y c) 30% Fe**

### *Difracción de rayos-X de catalizadores reducidos*

Los resultados de los cálculos para los diferentes contenidos de hierro a partir de sus difractogramas (Figura 3.41) correspondientes se muestran en la Tabla 3.6, donde se puede ver que la fase cristalina más abundante fue la magnetita (más del 70%) con tamaños de cristal de 43 y 46 nm para los catalizadores de 15% y 20% de hierro, respectivamente. Por otro lado, se obtuvieron tamaños de cristal para la fase de wustita de 13 y 2 nm para los mismos catalizadores. Esta disminución puede deberse a una aglomeración de óxido de hierro para dichas muestras, lo que provoca un incremento en la liberación de oxígeno durante la calcinación de los catalizadores producido por la descomposición de la wustita superficial, esto permite que aumente la cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$ , teniendo como resultado un gradiente de concentración de tales iones sobre dicha wüstita y provocando la difusión de los mismos a través de la red cristalina, lo que resulta en una disminución del tamaño de cristal.

Por otra parte, cuando la cantidad de hierro se incrementa a 30%, se forma la fase hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Este hecho sugiere que a mayores cargas de hierro, el calor acumulado en el *bulk* de  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{C}$  se mantiene por más tiempo, lo que provoca una reorientación de algunas estructuras de  $\text{FeO}$  y  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  a una estructura  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  debido a que las fases de magnetita y wustita son termodinámicamente metaestables [88] por debajo de los 570 °C, mientras que la hematita sí es estable a dichas temperaturas [90].



**Figura 3.41** Difractogramas de los catalizadores Fe/C sintetizados por el método de impregnación, a)15%, b) 20% y c) 30%

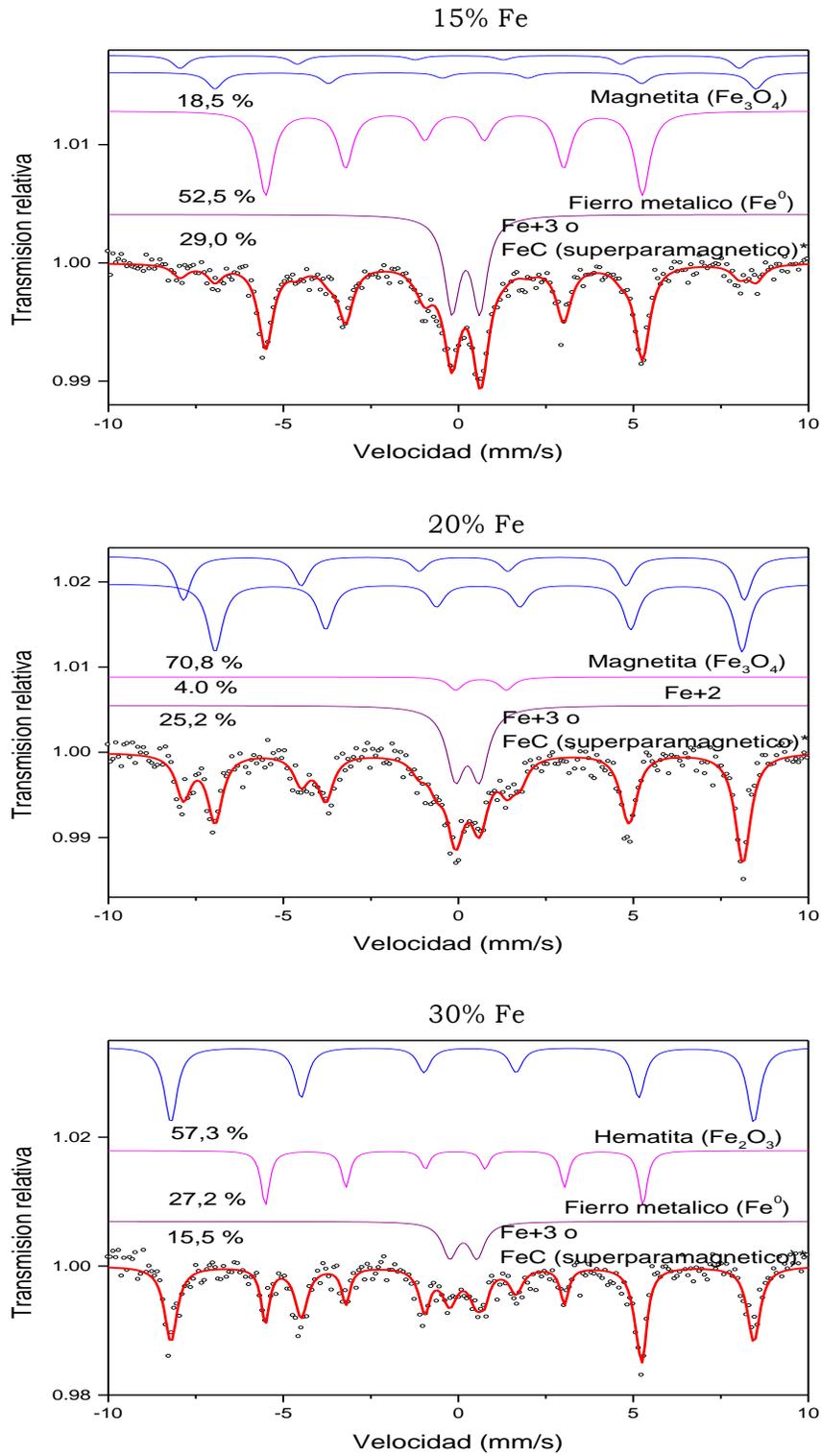
**Tabla 3.6 Tamaños calculados de cristalitos en las muestras de Fe/C y sus respectivos porcentajes en peso en la muestra**

<b>Muestra</b>	<b>Wustita</b> (nm) / (% peso)	<b>Magnetita</b> (nm) / (% peso)	<b>Hematita</b> (nm) / (% peso)
<b>15% Fe</b>	13 / 28	43 / 72	—
<b>20% Fe</b>	2 / 22	46 / 78	—
<b>30% Fe</b>	21 / 17	37 / 75	11 / 8

El hecho de que el catalizador de 30% en peso de Fe muestre la fase de hematita en el catalizador puede explicar el por qué presenta mayor área específica y volumen de poro que el catalizador de 20% en peso, como se observó en las isotermas de adsorción, ya que los cristales de la hematita son mucho más largos que los de la wustita y la magnetita, lo cual permitiría que su estructura rompiera fácilmente las paredes de los poros.

### *Espectroscopía Mössbauer de catalizadores reducidos*

La Espectroscopía Mössbauer muestra concordancia con los resultados obtenidos por DRX, tal y como se observa en la Figura 3.42, mostrando la existencia de magnetita para todos los catalizadores, sin embargo se puede observar la presencia de Fe en estado metálico y la ausencia de wüstita para los catalizadores de 15 y 30%.



**Figura 3.42** Espectroscopía Mössbauer para los catalizadores de Fe/C

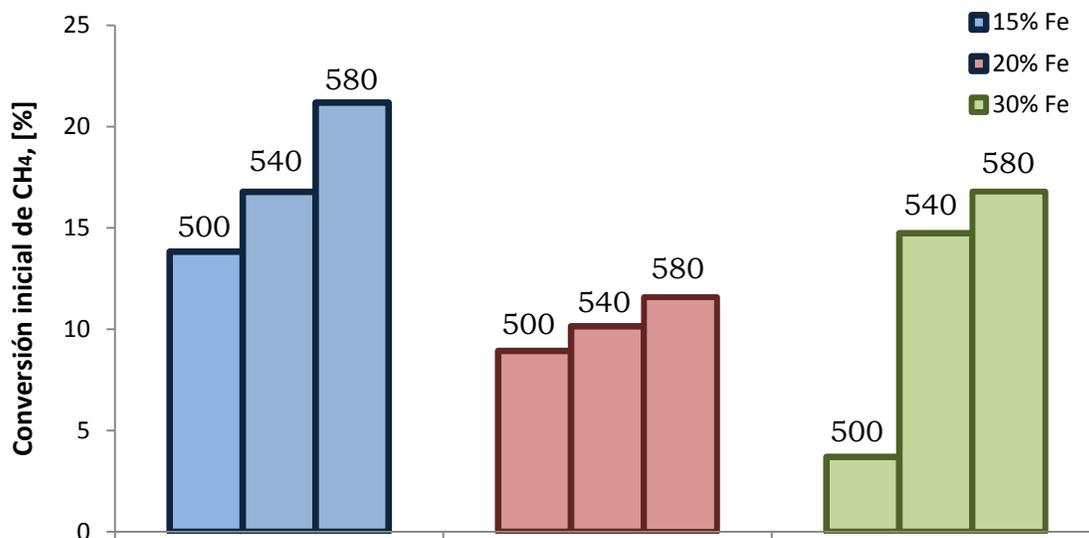
En la Tabla 3.7 se muestran las fases encontradas en los catalizadores de Fe/C, así como sus respectivos porcentajes en peso.

**Tabla 3.7 Fases observadas por la técnica de Mössbauer en los catalizadores de Fe/C y sus porcentajes respectivos correspondientes**

	Fe <sup>0</sup> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%)	Fe <sup>2+</sup> (%)	Fe <sup>3+</sup> (%)
<b>15% Fe</b>	52.5	—	18.5	—	29.0
<b>20% Fe</b>	—	—	70.8	4.0	25.2
<b>30% Fe</b>	27.2	57.3	—	—	15.5

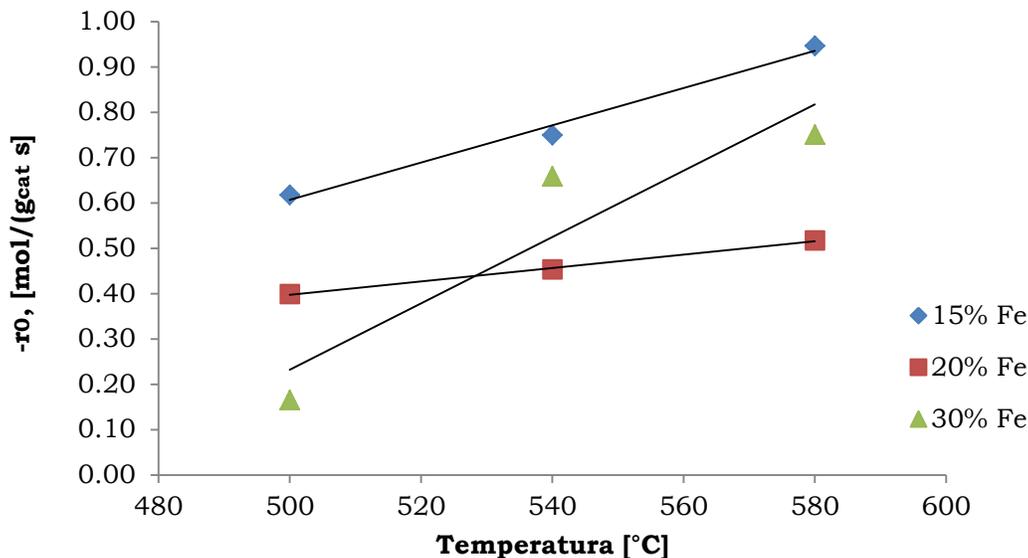
### *Evaluación de catalizadores de Fe/C por impregnación*

Las conversiones iniciales correspondientes a los catalizadores monometálicos de Fe sintetizados por el método de impregnación se presentan en la Figura 3.43, se aprecia que la actividad disminuyó siguiendo el orden 15%Fe>30%Fe>20%Fe. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Mössbauer (Figura 3.42), debido a que el Fe<sup>0</sup> es la fase activa en la DCM, lo cual explica por qué obtuvieron las conversiones iniciales más altas para todas las temperaturas de evaluación.



**Figura 3.43 Conversiones iniciales para los catalizadores de Fe/C por impregnación a diferentes temperaturas**

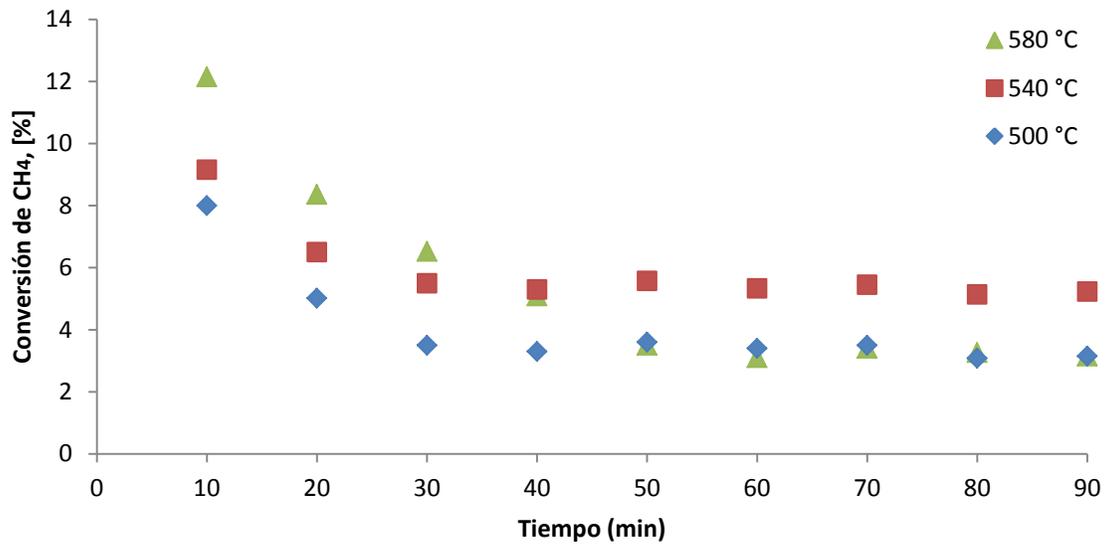
Las velocidades iniciales de los catalizadores de Fe/C se muestran en la Figura 3.44. Se puede apreciar que existe un incremento en la actividad conforme aumenta la temperatura de reacción y después de 30 minutos se logra la estabilización para todos los catalizadores. La conversión más alta se obtuvo a 540 °C lo cual se pudo deberse a la reducción del FeO en Fe<sup>0</sup>.



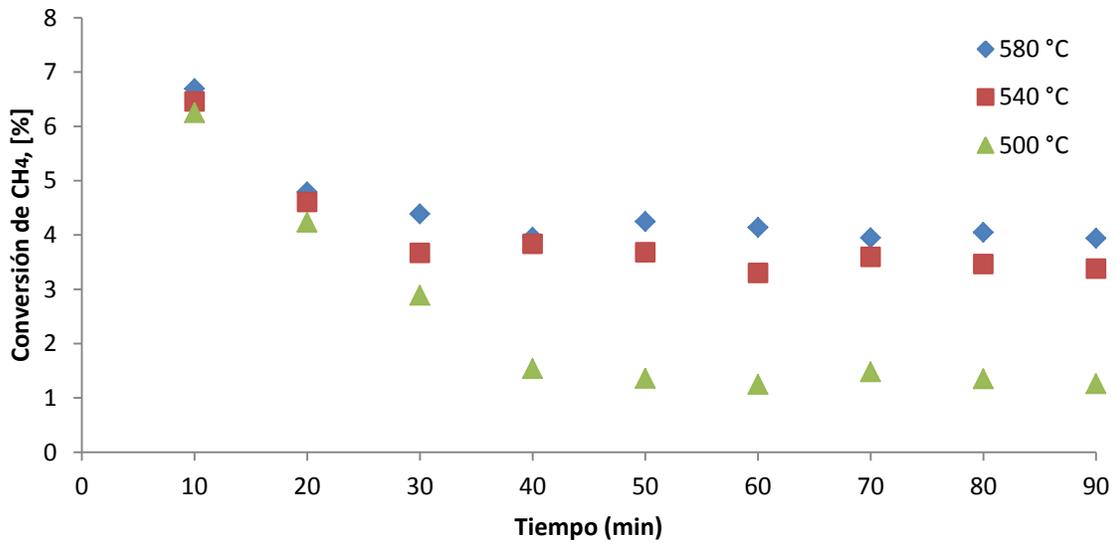
**Figura 3.44 Velocidades iniciales para los catalizadores de Fe/C a las diferentes temperaturas de reacción**

La Figura 3.45 muestra el desempeño del catalizador Fe/C (15% en peso) durante la DCM. Debido a la naturaleza endotérmica de la reacción, las conversiones aumentaron al incrementarse la temperatura. La muestra con 20% de Fe muestra el mejor desempeño del catalizador, estabilizándose a los 40 minutos con una conversión cercana al 6%. La muestra evaluada a 580 °C presenta la mayor conversión inicial para todas las temperaturas empleadas, aunque también presentó la mayor desactivación de todos los catalizadores.

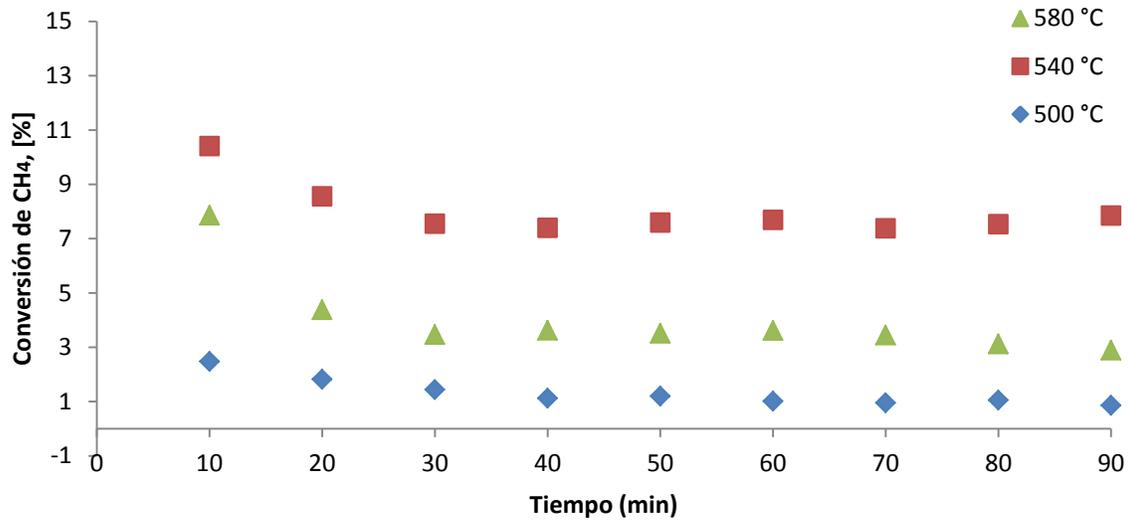
La Figura 3.46 y la Figura 3.47 muestran las evaluaciones de los catalizadores de Fe/C de 20% y 30% respectivamente. Se puede apreciar que el catalizador con 20% de Fe a 500 °C prácticamente se desactiva a los 40 minutos de iniciada la reacción, lo cual puede deberse al bloqueo de los microporos del soporte. Posiblemente cuando la temperatura aumenta, la wustita se reduce a Fe<sup>0</sup>, evitando la desactivación del catalizador.



**Figura 3.45 Perfil de desactivación del catalizador 15% Fe/C a diferentes temperaturas de evaluación durante 90 minutos**



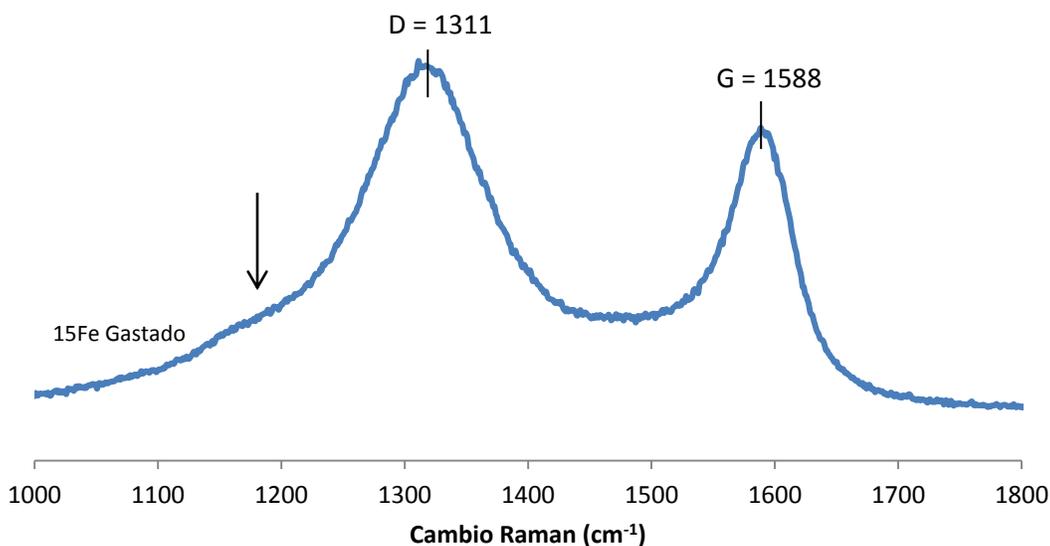
**Figura 3.46 Perfil de desactivación del catalizador 20% Fe/C a diferentes temperaturas de evaluación durante 90 minutos**



**Figura 3.47 Perfil de desactivación del catalizador 30% Fe/C a diferentes temperaturas de evaluación durante 90 minutos**

### *Espectroscopía Raman de catalizador gastado*

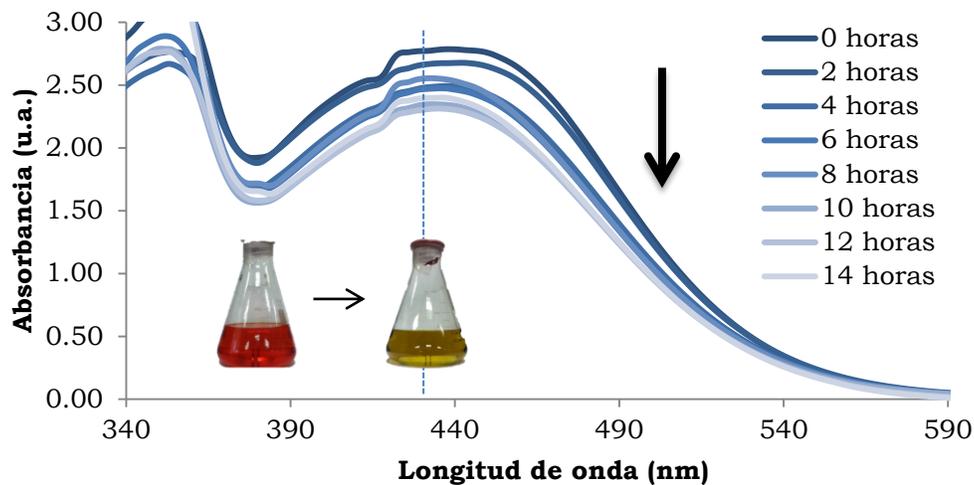
Se realizó la espectroscopía Raman para la muestra de 15% Fe/C posterior a la reacción, tal como se muestra en la Figura 3.48. Las intensidades de ambas bandas se incrementaron con respecto a las muestras de Ni/C frescas y gastadas. Sin embargo, la relación  $I_G/I_D$  obtenida fue de 0.83, lo que permite saber que si existe formación de nanotubos de carbón, este tiene gran cantidad de defectos en su estructura provocando que la relación disminuya.



**Figura 3.48 Espectro Raman para el catalizador 15% Fe/C después de tres horas de reacción de descomposición de metano**

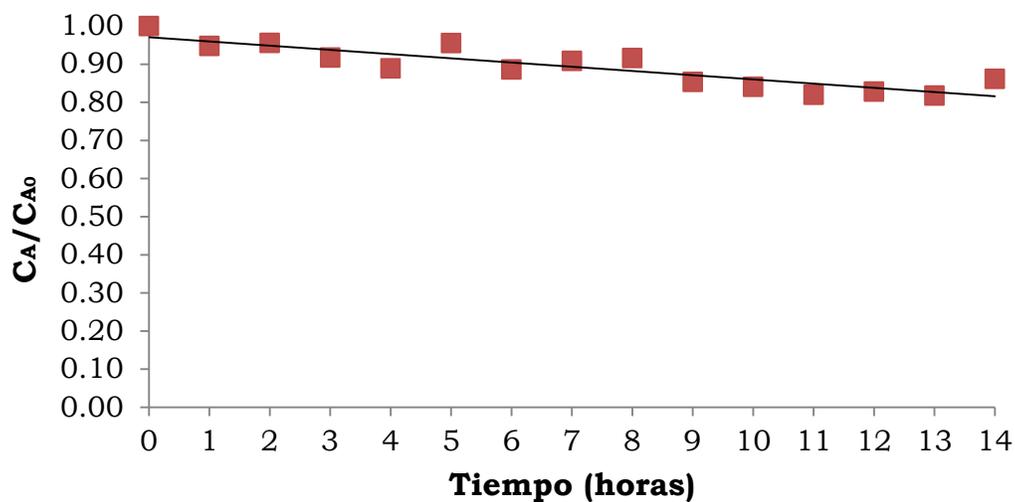
### 3.3.2. Catalizador de Fe/C por fotodepósito

Para el catalizador de Fe/C sintetizado por fotosensibilización, se utilizó como precursor el acetilacetonato de hierro  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  el cual fue disuelto en 326 mL de alcohol etílico para obtener una solución con concentración de  $10^{-3}$  molar. Posteriormente se realizó la reacción de descomposición del precursor por 14 horas, siguiendo la cinética por la técnica de espectrofotometría UV-Vis en la banda de 427 nm, tal y como se aprecia en la Figura 3.49. Se puede ver que existe una disminución en la banda a mayores tiempos de reacción, lo cual es evidencia de la descomposición del precursor en partículas de hierro, además el color inicial de la solución pasó de un color rojo intenso a un color amarillo, lo cual es característico de la formación de nanopartículas de hierro.



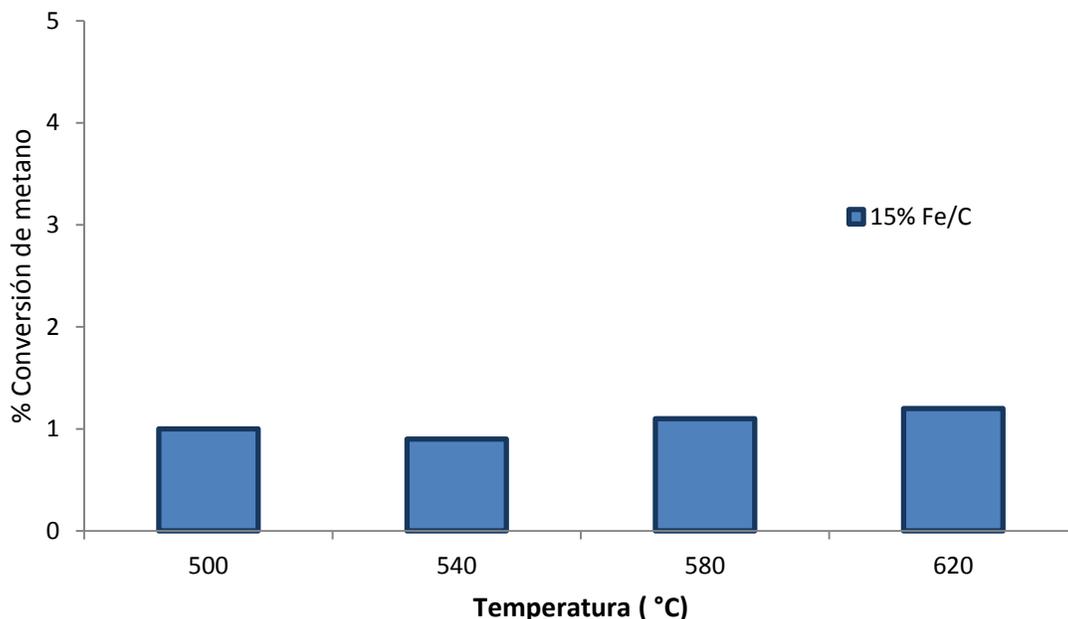
**Figura 3.49** Descomposición del  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  para la síntesis del catalizador  $\text{Fe}/\text{C}$  por fotodepósito, seguida por 14 horas con espectroscopía UV-Vis

La constante estimada para la descomposición del precursor fue de  $1.11 \times 10^{-2}$ , mostrando que la descomposición total fue del 20% aproximadamente, como se puede ver en la Figura 3.50.



**Figura 3.50** Dinámica de descomposición del  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  sintetizado por fotodepósito

En la Figura 3.51 se observa la evaluación del catalizador monometálico sintetizado por fotodepósito, se aprecia que no hay cambio significativo para ninguna de las temperaturas, además de que existe disminución considerable en comparación con las muestras de Fe/C sintetizadas por impregnación, esto se debe probablemente a la baja descomposición del precursor en partículas metálicas.



**Figura 3.51 Evaluación del catalizador Fe/C sintetizado por fotodepósito en el rango de temperatura de 500-620 °C**

### 3.4. Catalizadores de Fe-Pd/C

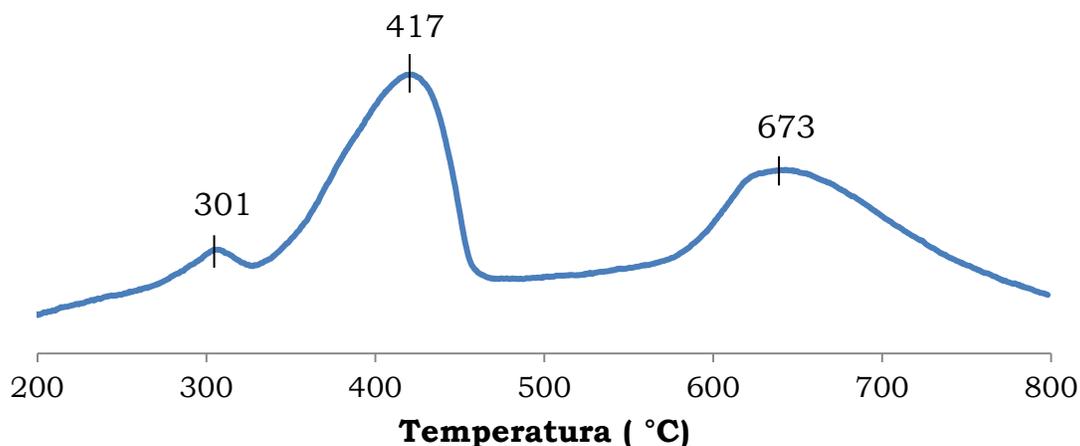
El catalizador de 15% Fe/C fue promovido con paladio y sintetizado por las técnicas de impregnación y fotosensibilización con la finalidad de mejorar su actividad y estabilidad en la reacción de descomposición de metano. Los resultados se dividirán en dos secciones, teniendo como parámetro de comparación el método de síntesis de dichos catalizadores.

### 3.4.1. Catalizadores de Fe-Pd/C por impregnación

El catalizador promovido del catalizador monometálico de hierro se llevó a cabo con la impregnación de los precursores de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  sobre el sustrato por 2 horas, posteriormente se procedió al secado de la muestra en una estufa a  $75\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. La formación de los óxidos de hierro y paladio se realizó en una mufla de calcinación desde temperatura ambiente hasta  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , con una rampa de temperatura de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  en una atmósfera inerte de  $\text{N}_2$ , esto con la finalidad de evitar la oxidación del soporte.

#### *Reducción a temperatura programada de catalizadores oxidados*

El catalizador bimetalico de Fe-Pd/C se caracterizó primeramente por la técnica de reducción a temperatura programada desde temperatura ambiente hasta  $800\text{ }^\circ\text{C}$  con una rampa de temperatura de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y un flujo de gas reductor ( $10\%\text{H}_2\text{-Ar}$ ) de  $50\text{ cm}^3/\text{min}$ . En la Figura 3.52 se aprecia que el perfil de reducción de la muestra es muy distinto al presentado por los catalizadores monometálicos de Fe/C, ya que en el presente termograma se notan tres picos de reducción bien definidos.



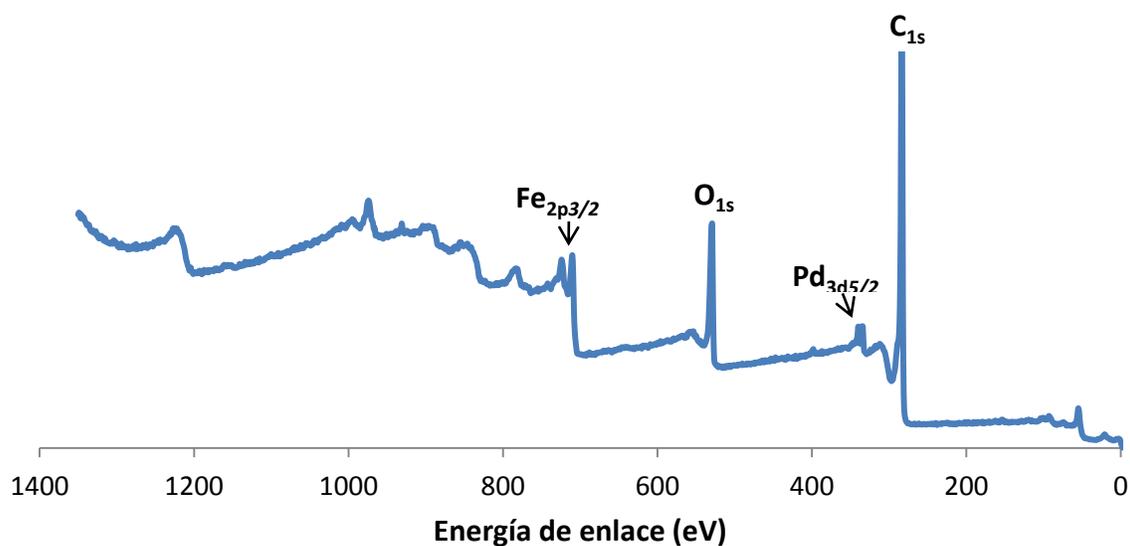
**Figura 3.52 Termograma para el catalizador bimetalico de Fe-Pd/C por impregnación**

Se puede ver que existe un primer pico ubicado en 301 °C el cual se atribuye a partículas pequeñas de paladio sobre la superficie del sustrato, la cual por su tamaño nanométrico podrían ser muy fáciles de reducir. El segundo pico de reducción (417 °C) se atribuye a partículas de hierro en la superficie del catalizador, lo que nos podría dar indicios de buena dispersión en el soporte y a 673 °C se observa un último pico de reducción que puede deberse a partículas de mayor dimensión de hierro y/o aleaciones entre el paladio y el hierro.

La técnica de quimisorción de H<sub>2</sub> se realizó posteriormente a la reducción, donde se obtuvo una dispersión metálica del 4.01% y un diámetro de partícula activa de 29 nm.

### *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X*

El espectro general de XPS de la Figura 3.53 muestra la existencia de todas las especies de interés en nuestro catalizador, donde se observan los picos correspondientes al níquel [Fe<sub>2p3/2</sub> = 702-716 eV], el paladio [Pd<sub>3d5/2</sub> = 332-340 eV], el carbón [C<sub>1s</sub> = 280-294 eV] y el oxígeno [O<sub>1s</sub> = 526-538 eV].



**Figura 3.53 Espectro general de XPS para el catalizador de Fe-Pd/C sintetizado por impregnación**

En la Tabla 3.8 se resumen los compuestos encontrados en los espectros de alta resolución para cada uno de los elementos y sus energía de enlace características.

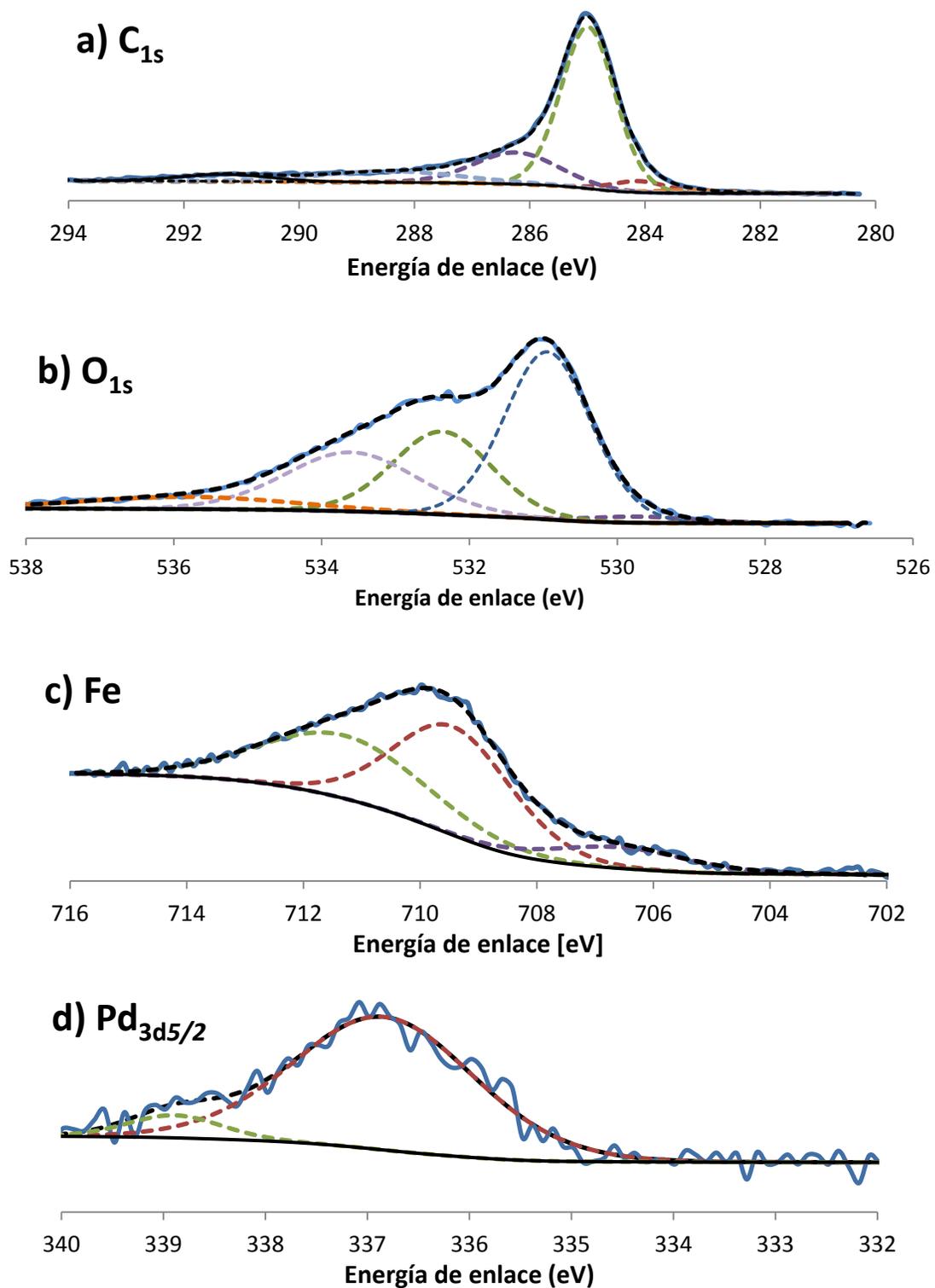
**Tabla 3.8 Compuestos observados por XPS en la muestra de Fe-Pd/C por impregnación y sus energías de enlace características**

<b>Compuesto</b>	<b>C<sub>1s</sub> (eV)</b>	<b>O<sub>1s</sub> (eV)</b>	<b>Fe<sub>2p3/2</sub> (eV)</b>	<b>Pd<sub>3d5/2</sub> (eV)</b>
<b>C Amorfo</b>	285.0 ± 0.1	—	—	—
<b>Grafito</b>	284.1 ± 0.1	—	—	—
<b>Fe<sup>0</sup></b>	—	—	706.9± 0.1	—
<b>FeO</b>	—	529.8 ± 0.1	709.7± 0.1	—
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	—	—	711.7± 0.1	—
<b>Pd<sup>0</sup></b>	—	—	—	—
<b>PdO</b>	—	530.1 ± 0.1	—	336.9 ± 0.1
<b>PdO<sub>2</sub></b>	—	—	—	338.9 ± 0.1

El espectro de alta resolución del carbón muestra en la Figura 3.54a que la mayor contribución está dada por el carbón amorfo (285.0 eV), seguido por el C—OH (286.3 eV) y por último el grafito (284.1 eV).

En cuanto al oxígeno, se puede apreciar en la Figura 3.54b que existen dos grandes contribuciones que permiten que se realice un buen ajuste a los valores experimentales, las cuales corresponden al FeO y al PdO en 529.8 eV y 530.1 eV, respectivamente.

El espectro del hierro muestra la existencia de tres especies de este elemento. Se observa en la Figura 3.54c que la que presenta una mayor contribución es la correspondiente al Fe<sup>2+</sup> (709.7 eV) en forma de óxido (FeO), seguido por el Fe<sup>3+</sup>(711.7 eV) y por último, se logra apreciar un pequeño pico el cual se atribuye a Fe<sup>0</sup> (706.9 eV).

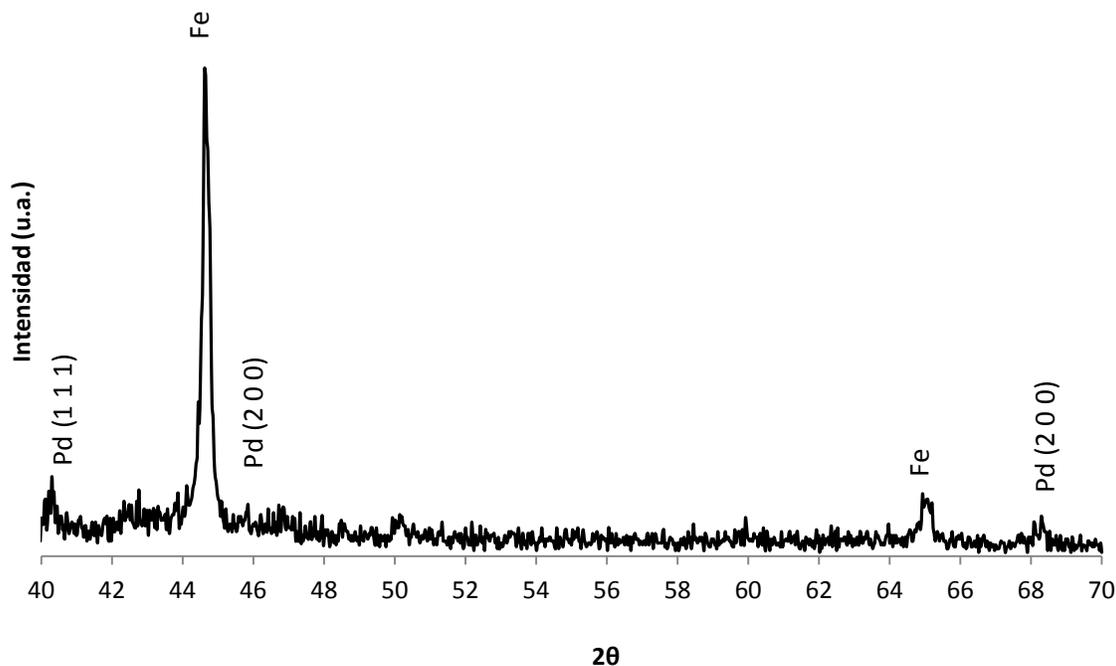


**Figura 3.54** Espectros de alta resolución para los elementos identificados en el catalizador Fe-Pd/C sintetizado por impregnación: a) C<sub>1s</sub>, b) O<sub>1s</sub>, c) Fe<sub>2p3/2</sub> y Pd<sub>3d5/2</sub>

La Figura 3.54d muestra el espectro de alta resolución correspondiente al paladio, en el que se puede evidenciar la existencia de PdO y PdO<sub>2</sub> identificados con las energía de enlace 336.9 eV y 338.9 eV, respectivamente. Es importante mencionar que se observa el pico de Pd<sup>0</sup> el cual aparece tiene su aparición en 335.4 eV.

### *Difracción de rayos-X de catalizadores reducidos*

La Figura 3.55 presenta el difractograma para el catalizador bimetalico Fe-Pd/C por impregnación en el que se pueden observar nuevamente los picos característicos del Pd [Pd(1 1 1) en  $2\theta= 40.2^\circ$ , Pd(2 0 0) en  $2\theta= 45.6^\circ$  y Pd(2 2 0) en  $2\theta= 66.4^\circ$ ] y del hierro metálico [Fe  $2\theta= 44.8^\circ$  y  $2\theta= 65.1^\circ$ ]. No se aprecian picos correspondientes a las fases de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ni Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, por lo que se deben encontrar en muy pequeña cantidad sobre la muestra.



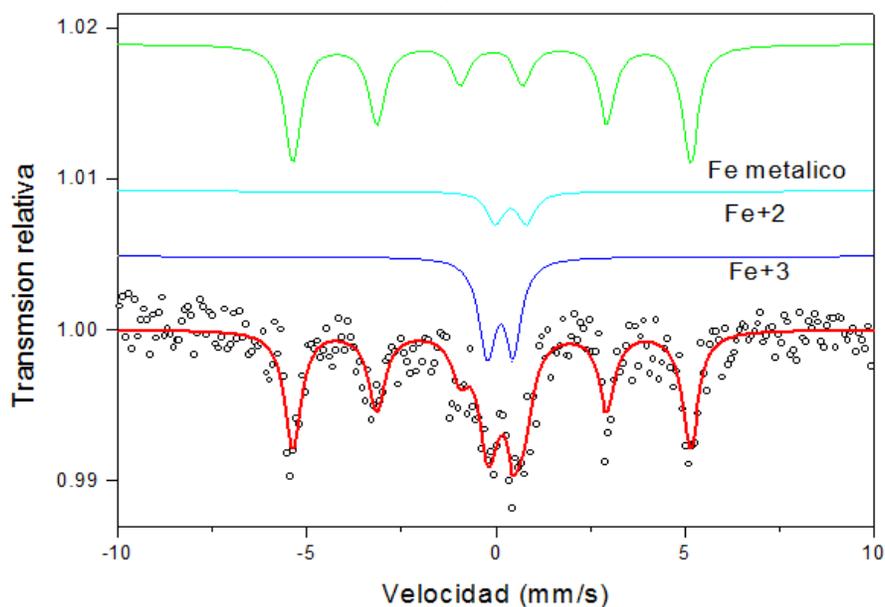
**Figura 3.55 Difractograma para el catalizador Fe-Pd/C sintetizado por impregnación**

### *Espectroscopía Mössbauer de catalizadores frescos*

El espectro Mössbauer para el catalizador bimetálico se muestra en la Figura 3.56 donde se aprecia la existencia de  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , confirmando los resultados obtenidos por difracción de rayos-X. En la Tabla 3.9 se presentan los porcentajes correspondientes a las fases encontradas en la muestra. Se nota la presencia de hierro metálico como la fase con mayor presencia en el catalizador (65%), el cual tuvo un incremento en el porcentaje con respecto a las muestras monometálicas sintetizadas por el mismo método. Existió disminución en el porcentaje para las fases  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  correspondientes a óxidos de hierro, obteniéndose valores de 26% y 8.7% respectivamente.

**Tabla 3.9 Porcentajes correspondientes a las fases de Fe en el catalizador Fe-Pd/C**

	$\text{Fe}^0$ (%)	$\text{Fe}^{2+}$ (%)	$\text{Fe}^{3+}$ (%)
<b>Fe-Pd/C Imp</b>	65.3	26.0	8.7



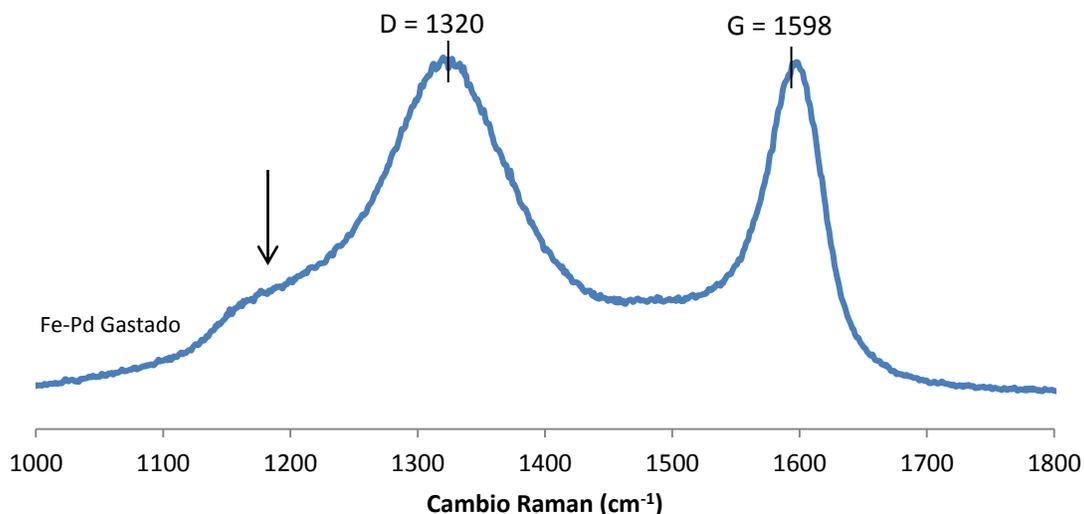
**Figura 3.56 Espectro Mössbauer para el catalizador bimetálico Fe-Pd/C por impregnación**

### *Evaluación de catalizador Fe-Pd/C reducidos*

Las evaluaciones se llevaron a cabo en el rango de 500-620 °C, presentando conversiones iniciales de hasta 56% a 500 °C, sin embargo después de 15 minutos se desactivó por completo para todas las temperaturas, lo que podría explicarse a un rápido encapsulamiento de las partículas de hierro metálico por su alta actividad o bien, por el bloqueo de poros debido a la formación de nanotubos dentro de los mismos, impidiendo que las moléculas de metano penetren en las cavidades y reaccionen con las partículas aún activas de metal.

### *Espectroscopía Raman de catalizador Ni-Pd/C gastado*

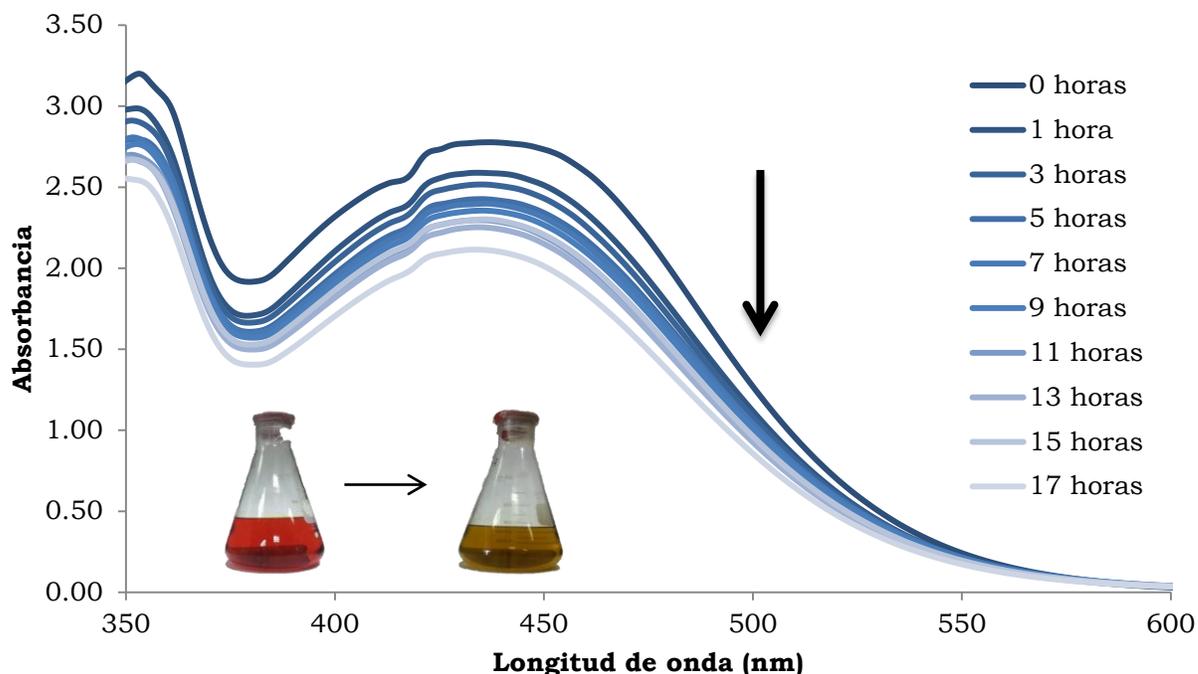
La espectroscopía Raman muestra en la Figura 3.57 los picos característicos del carbón grafitico (banda G) y del carbón amorfo (banda D). La relación  $I_G/I_D$  para este catalizador es de 0.99, lo que significa que existió un incremento en la banda G, lo que puede deberse nanotubos de carbón depositados en el catalizador por la reacción de descomposición del metano.



**Figura 3.57 Espectro Raman para el catalizador Fe-Pd/C después de la reacción de descomposición del metano**

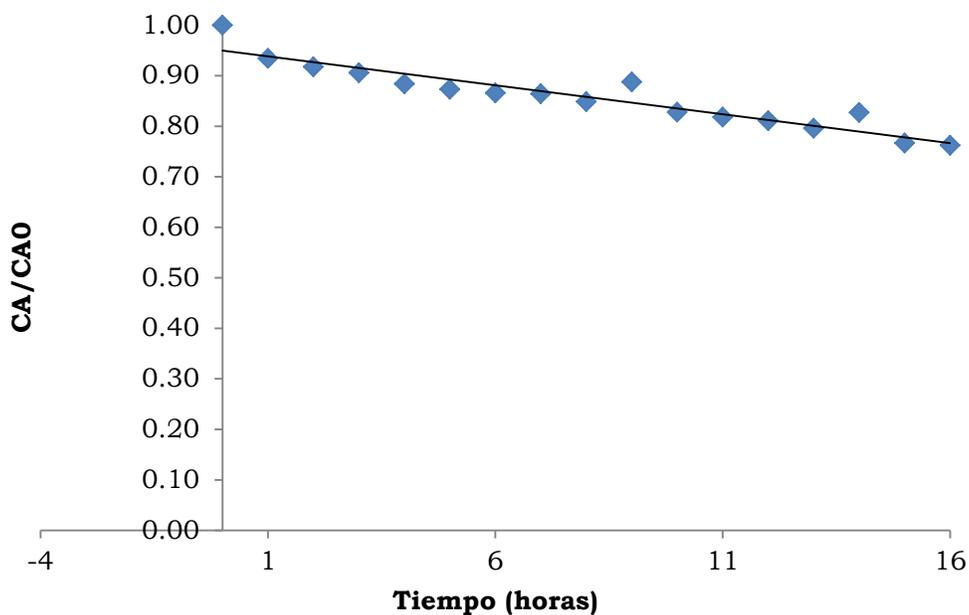
### 3.4.2. Catalizador de Fe-Pd/C por fotodepósito

Como se puede apreciar en la Figura 3.58, a medida que la reacción avanza, las bandas del espectro disminuyeron, además de que se pudo apreciar un cambio de coloración en la solución, pasando de un rojo ligeramente intenso a un amarillo oscuro, evidenciando la formación de nanopartículas de hierro.



**Figura 3.58** Descomposición de los precursores  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  y  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  durante la síntesis del catalizador Fe-Pd/C por fotosensibilización

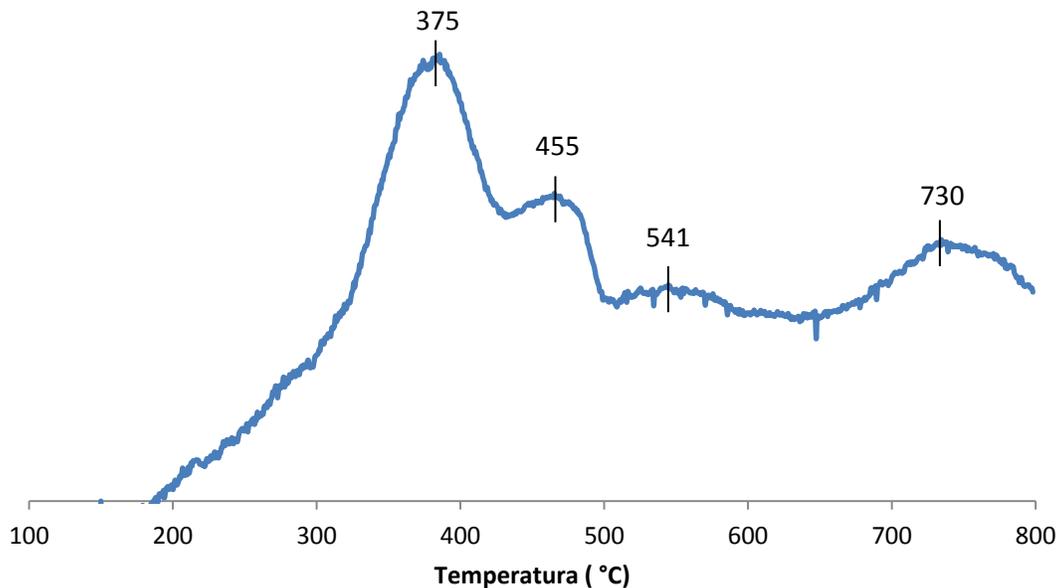
La cinética de descomposición se muestra en la Figura 3.59, donde la constante calculada para la reacción fue de  $1.15 \times 10^{-3}$ . Se nota que después de 16 horas sólo se logró descomponer el 20% del precursor aproximadamente, lo cual significa que a las condiciones de descomposición empleadas, la técnica no es eficiente.



**Figura 3.59 Dinámica de descomposición de los precursores  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  y  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$**

### *Reducción a temperatura programada del catalizador Fe-Pd/C fresco*

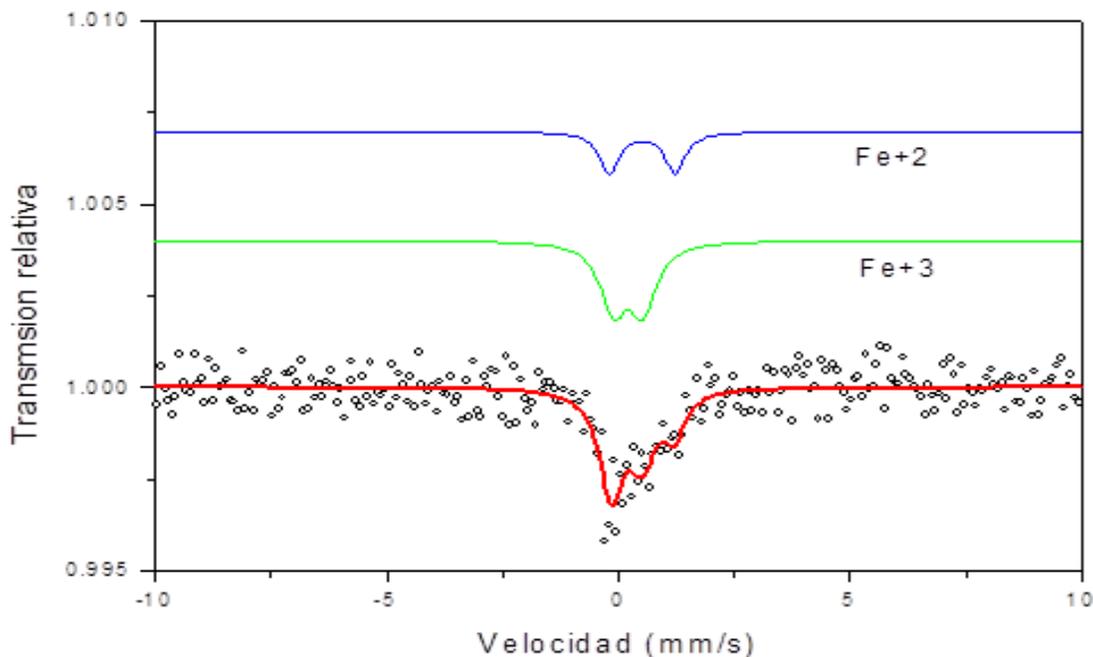
En el termograma mostrado en la Figura 3.60 se observan cuatro picos de consumo de hidrógeno ubicados en 375 °C, 455 °C, 541 °C y 730 °C, de los cuales, el primero puede corresponder a partículas de paladio en la superficie del catalizador, mientras que el segundo se podría atribuir al paso del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ . Los dos últimos picos podrían corresponder a partículas de óxidos de mayor dimensión los cuales son mucho más difíciles de reducir, o bien, al paso de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^0$  en 730 °C, ya que se sabe que a temperaturas mayores a los 600 °C comienza la reducción de esta especie.



**Figura 3.60 RTP del catalizador Fe-Pd/C sintetizado por fotodepósito desde temperatura ambiente hasta 800 °C empleando una rampa de temperatura de 10 °C/min**

### *Espectroscopía Mössbauer de catalizador fresco*

El espectro Mössbauer de la Figura 3.61 para la muestra de Fe-Pd/C por fotodepósito muestra la formación de especies  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , sin embargo no aparece el correspondiente al hierro metálico. Los porcentajes de cada fase encontrada en el espectro se muestran en la Tabla 3.10.



**Figura 3.61 Espectro Mössbauer para el catalizador Fe-Pd/C sintetizado por fotodepósito**

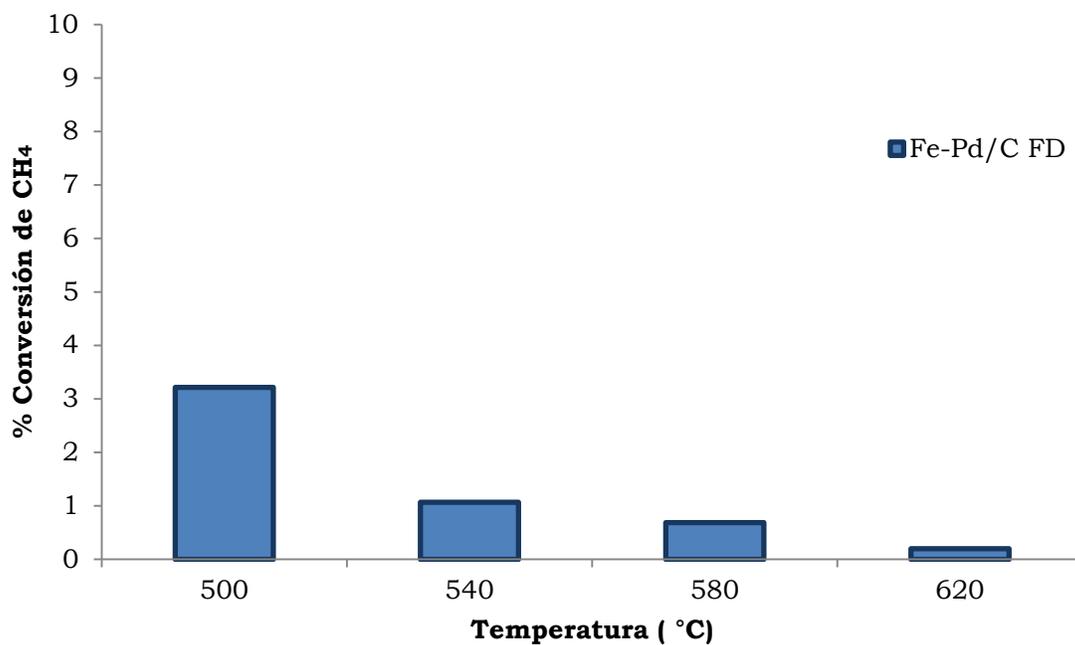
**Tabla 3.10 Porcentajes correspondientes a las fases de Fe encontradas en el catalizador Fe-Pd/C sintetizado por fotodepósito**

	Fe <sup>0</sup> (%)	Fe <sup>2+</sup> (%)	Fe <sup>3+</sup> (%)
<b>Fe-Pd/C FD</b>	—	67.8	32.2

### *Evaluación del catalizador Fe-Pd/C*

Los resultados de la evaluación en el rango de temperaturas de 500-620 °C se muestran en la Figura 3.62 donde se aprecia que el máximo de conversión de metano fue de 3%, además que la conversión disminuyó significativamente al aumentar la temperatura de reacción. Debido a que no se cuenta con resultados de XPS para esta muestra, es difícil conocer con precisión si la conversión se debe

al efecto del paladio o bien, a las fases de hierro las cuales no son muy activas, sin embargo podrían estar teniendo participación en la reacción.



**Figura 3.62 Evaluación del catalizador Fe-Pd/C por fotodepósito desde 500 °C a 620 °C con una rampa de temperatura de 40 °C, durante 2 horas**

# Conclusiones

- Se sintetizaron catalizadores monometálicos de Ni y de Fe (15, 20 y 30% en peso) utilizando las técnicas de impregnación y fotodepósito. Globalmente los catalizadores sintetizados por el método de fotodepósito presentaron la mayor actividad inicial, esto podría deberse a que el tamaño de partícula es menor en comparación a los obtenidos por impregnación, sin embargo la mayor estabilidad se observó en los catalizadores por impregnación en el intervalo de temperaturas de 500-580 °C, lo cual puede atribuirse a que existe una mayor cantidad de metal en el soporte.
- Los catalizadores de Ni/C no presentaron interacción metal/soporte y la reducción del óxido de níquel se llevó a cabo a temperaturas inferiores del NiO másico ( $\approx 400$  °C). Se obtuvieron nanopartículas de níquel con una distribución de tamaño homogénea del orden de 10 nm. La composición superficial determinada por XPS mostró Ni<sup>0</sup>, NiO y Ni(OH)<sub>2</sub>, lo cual demuestra la alta reactividad de las nanopartículas de níquel con el aire y la humedad del medio ambiente.
- Los catalizadores de Fe/C presentaron la mayor reducción de la superficie específica del soporte (900 a 451 m<sup>2</sup>/g, para el catalizador con 20% de Fe) provocado por el bloqueo de los poros con depósitos de partículas de Fe. Durante la reducción se evidenció la transformación de la hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) hacia magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), wustita (FeO) y hierro metálico, mediante los estudios de reducción a temperatura programada y espectroscopías Mössbauer y fotoelectrónica de rayos-X.
- El catalizador de Ni-Pd (15%-1%, respectivamente) sintetizado por impregnación mostró la mayor actividad y estabilidad en todo el intervalo de temperaturas estudiado (500-580 °C), debido al efecto promotor del Pd y evitando la desactivación del catalizador. Su conducta reductiva fue diferente que los de níquel carbón y su composición superficial consistió en Ni<sup>0</sup>, NiO, NiPd.

- El efecto promotor del Pd sólo se evidenció con la presencia de Ni, sin embargo con el hierro el efecto fue negativo. De acuerdo a los resultados de XPS, la formación de aleaciones Ni-Pd al parecer generan especies más activas que los metales individuales, lo cual no sucede con el hierro.
- Los catalizadores de Ni/C sintetizados por impregnación mostraron conversiones de hasta 5% a 580 °C, mientras que el catalizador promovido con paladio mostró un máximo de conversión de hasta 8% a 580 °C.
- Los catalizadores de Fe/C mostraron un máximo de conversión del orden del 8% (30% Fe/C) a 540 °C, posiblemente por la cantidad de hierro metálico en la muestra.
- Los catalizadores de Fe/C y Fe-Pd/C por fotodepósito no presentaron actividad a ninguna temperatura de reacción, lo cual puede deberse a la poca descomposición del acetilacetonato de Fe, evitando la formación de especies de Fe<sup>0</sup>.

# Trabajos citados

- 1 R. M. Navarro, M. A. Peña, J. L. G. Fierro. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass. *Chem. Rev.*, 107 (2007), 3952-3991.
- 2 Hazzim F. Abbas, W.M.A. Wan Daud. Hydrogen production by methane decomposition: A review. *Int. J. Hydrogen Energy*, III (2009), 1-31.
- 3 Khan Z., Yusup S., Ahmad M.M., Chok V.S., Uemura Y., Sabi K.M.l. Review on Hydrogen Production Technologies in Malaysia. *International Journal of Engineering & Technology*, 10, 2 (2010), 111-118.
- 4 Ross, J.R.H. Natural Gas Reforming and CO<sub>2</sub> Mitigation. *Catal. Today*, 100 (2005), 151-158.
- 5 Song, C.S. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells - Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis Today*, 77 (2002), 17-49.
- 6 R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruettinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, O. Ilinich. *Annual Review of Materials Research*, 33 (2003), 1-27.
- 7 McHugh, K. Hydrogen production methods. In *MPR Associates Inc.* ( 2005), 41.
- 8 J. H. Edwards, A.M.M. The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. *Fuel Processing Technology*, 42 (1995), 269-289.
- 9 A. A. Firsova, Y.P.T., T. I. Khomenko, V. N. Korchak, O. V. Krylov. Methane reforming with carbon dioxide on cobalt-containing catalysts. *Kinetics and Catalysis*, 44, 6 (2003), 819-826.
- 10 Socolow, R. *Fuels decarbonization and carbon sequestration*. Report of

- Workshop PU/CEES, Princeton University, 1997.
- 11 Rostrup-Nielsen, J. R. In *Catalysts Science and Technology*. Springer Verlag, Berlin, 1984.
  - 12 Rostrup-Nielsen, J. In *Encyclopedia of Catalysis*. Wiley Interscience, 2003.
  - 13 A.Y. Tonkovich, S. Perry, Y. Wang, W.A. Rogers, D. Qui, Y. Peng. *Chemical Engineering Science*, 98 (2004), 575–581.
  - 14 Y. Wang, Y.H. Chin, R.T. Rozmiarek, B.R. Johnson, Y. Gao, J. Watson, A.Y.L. Tonkovich, D.P.V. Wiel. Highly active and stable Rh/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane steam reforming. *Catal. Today*, 98 (2004), 575–581.
  - 15 Rostrup-Nielsen, J. R. Activity of nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons. *Journal of Catalysis*, 31 (1973), 173-199.
  - 16 J. Wei, E. Iglesia. Mechanism and Site Requirements for Activation and Chemical Conversion of Methane on supported Pt clusters and turnover rate comparisons among noble metals. *Journal of Physical Chemistry*, 108 (2004), 4094.
  - 17 H. Song, L. Zhang, R. B. Watson, D. Braden, U. S. Ozkan. Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts. *Catal. Today*, 129, 3-4 (2007), 346-354.
  - 18 Ross, J.R.H. Surface and defect properties of solids. *Chemical Society*, 3 (1974), 34.
  - 19 D. J. Wilhelm, D. R. Simbeck, A. D. Karp, R. L. Dickenson. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. *Fuel Processing Technology*, 71 (2001), 139-148.
  - 20 D. Dissanayake, M. P. Rosynek, K. C. C. Kharas, J. H. Lunsford. Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- catalyst. *Journal of Catalysis*, 132 (1991), 117-127.
- 21 D.A. Hickman, L.D. Schmidt. The role of boundary layer mass transfer in partial oxidation selectivity. *Journal of Catalysis*, 136 (1992), 300-308.
- 22 Y. H. Hu, E. Ruckenstein. Binary MgO-based solid solution catalysts for CH<sub>4</sub> conversion to syngas. *Catalysis Reviews, Science and Engineering*, 44 (2002), 423-453.
- 23 J. H. Bitter, W. Hally, K. Seshan, J. G. van Ommen, J. A. Lercher. The role of the oxidic support on the deactivation of Pt catalysts during the CO<sub>2</sub> reforming of methane. *Catalysis Today*, 29 (1996), 349-353.
- 24 Tauster, S. J. Strong metal-support interactions. *Accounts of Chemical Research*, 20 (1987), 389-394.
- 25 V. R. Choudhary, B. Prabhakar, A. M. Rajput. Beneficial effects of noble metal addition to Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for oxidative methane-to-syngas conversion. *Journal of Catalysis*, 157 (1995), 752-754.
- 26 J. S. Chang, S. E. Park, J. W. Yoo, J. N. Park. Catalytic behavior of supported KNiCa catalyst and mechanistic consideration for carbon dioxide reforming of methane. *Journal of Catalysis*, 195 (2000), 1-11.
- 27 M. Krumpelt, T. R. Krause, J. D. Carter, J. P. Kopasz, S. Ahmed. *Catalysis Today*, 77 (2002), 3-16.
- 28 Rostrup-Nielsen, F. Joensen and J. R. Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 105 (2002), 195-201.
- 29 Bellows, R. J. Technical challenges for hydrocarbon fuel reforming. In *Workshop on Fuel Processing* (Baltimore, MD. 1999).
- 30 D.J Wilhelm, D.R. Simbeck, A.D. Karp, R.L. Dickenson. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. *Fuel Processing*

- Technology*, 71 (2001), 139-148.
- 31 Muradov, N. Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (2001), 1165-1175.
- 32 M. G. Poirier, C. Spundzhiev. Catalytic decomposition of natural gas to hydrogen for fuel cell applications. *International Journal Hydrogen Energy*, 22, 1 (1997), 429-433.
- 33 Steinberg, M. Production of hydrogen and methanol from natural gas with reduced CO<sub>2</sub> emission. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, 6 (1998), 419-425.
- 34 Muradov, N. Z. CO<sub>2</sub>-free production of hydrogen by catalytic pyrolysis of hydrocarbon fuel. *Energy Fuels*, 12 (1998), 41-48.
- 35 T. V. Choudhary, E. Aksoylu, D. W. Goodman. Nonoxidative activation of methane. *Catalysis Reviews, Science and Engineering*, 45 (2003), 151-203.
- 36 Y.D. Li, J.L. Chen, Y.N. Qin, L. Chang. Simultaneous production of hydrogen and nanocarbon from decomposition of methane on a nickel-based catalyst. *Energy fuels*, 14, 6 (2000), 1188-1194.
- 37 Muradov, N. Catalysis of methane decomposition over elemental carbon. *Catalysis Communications*, 2 (2001), 89-94.
- 38 Bandura, P.R. Electrical properties and application of carbon nanotube structures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7 (2007), 1239-1267.
- 39 C. Niu, E.K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent. High Power Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotube Electrodes. *Applied Physics Letters*, 70, 11 (1997), 1480-1482.

- 40 G.E. Gadd, M. Blackford, S. Moricca, N. Webb, P.J. Evans, S.M. Smith, G. Jacobsen, S. Leung, A. Day, Q. Hua. The World's Smallest Gas Cylinders? *Science*, 277 (1997), 933-936.
- 41 K. Otsuka, H. Ogihara, S. Takenaka. Decomposition of methane over Ni catalysts supported on carbon fibers formed from different hydrocarbons. *Carbon*, 41, 2 (2003), 223-233.
- 42 K. Nakagawa, N. Ikenaga, Y. Teng, T. Kobayashi, T. Suzuki. Transient response of catalyst bed temperature in the pulsed reaction of partial oxidation of methane to synthesis gas over supported rhodium and iridium catalysts. *Journal of Catalyst*, 186 (1999), 405-413.
- 43 Y. Li, D. Li, G. Wang. Methane decomposition to CO<sub>x</sub>-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: A review. *Catalysis Today*, 162, 1 (2011), 1-48.
- 44 S. H. S. Zein, A. R. Mohamed, P. S. T. Sai. Kinetic studies on catalytic decomposition of methane to hydrogen and carbon over Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004), 4864-4870.
- 45 M. Borghei, R. Karimzadeh, A. Rashidi, N. Izadi. Kinetics of methane decomposition to CO<sub>x</sub>-free hydrogen and carbon nanofiber over Ni-Cu/MgO catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010), 9479-9488.
- 46 S. Takenaka, Y. Shigeta, E. Tanabe, K. Otsuka. Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd–Ni catalysts. *Journal of Catalysis*, 220 (2003), 468-477.
- 47 N.Q. Zhao, C.N. He, J. Ding, T.C. Zou, Z.J. Qiao, C.S. Shi. Bamboo-shaped carbon nanotubes produced by catalytic decomposition of methane over nickel nanoparticles supported on aluminum. *Journal of Alloys and Compounds*, 428 (2007), 79-83.

- 48 Rodríguez-Reinoso, F. "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 36 (1998), 159-175.
- 49 P. Forzatti, L. Lietti. Catalyst deactivation. *Catalysis Today*, 52 (1999), 165-181.
- 50 J. C. Amphlett, M. J. Evans, R. F. Mann, R. D. Weir. Hydrogen production by catalytic steam reforming of methanol. Part 2: kinetics of methanol decomposition using Girdler G66B catalyst. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 63 (1985), 605-611.
- 51 Robertson, S. D. Graphite formation from low temperature pyrolysis of methane over some transition metal surfaces. *Nature*, 221 (1969), 1044-1046.
- 52 Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 (1991), 56-58.
- 53 K. P. de Jong, J. W. Geus. Carbon nanofibers, catalytic synthesis and applications. *Catal. Rev.—Sci. En.*, 42, 4 (2000), 481-510.
- 54 Rodriguez, N. M. *J. Mater. Res*, 8 (1993), 3223.
- 55 P. Chen, H.B. Zhang, G.D. Lin, Q. Hong, K.R. Tsai. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of methane or CO on a Ni-MgO catalyst. *Carbon*, 35 (1997), 1495-1501.
- 56 Y.D. Li, J.L. Chen, L. Chang. Catalytic growth of carbon fibers from methane on a nickel-alumina composite catalyst prepared from Feitknecht compound precursor. *Appl. Catal. A: Gen.*, 163 (1997), 45-57.
- 57 C.N. He, N.Q. Zhao, C.S. Shi, J. Ding, J.J. Li, Y.D. Li. Low-temperature synthesis of carbon onions by chemical vapor deposition using a nickel catalyst supported on aluminum. *Scripta Mater.*, 54 (2006), 689-693.
- 58 A. Tomita, Y. Tamai. Hydrogenation of carbon catalyzed by transition metals.

- J. Catal.*, 27 (1972), 293-300.
- 59 S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J.K. Norskov. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. *Nature*, 427 (2004), 426-429.
- 60 Z.Q. Li, J.L. Chen, X.X. Zhang, Y.D. Li, K.K. Fung. Catalytic synthesized carbon nanostructures from methane using nanocrystalline Ni. *Carbon*, 40 (2002), 409-415.
- 61 V. I. Zaikovskii, V. V. Chesnokov, R. A. Buyanov. The relationship between the state of active species in a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and the mechanism of growth of filamentous carbon. *Kinetics Catal*, 42, 6 (2001), 813-820.
- 62 M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, A. L. Chuvilin, G. G. Kuvshinov. Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: The influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments. *Journal of Catalysis*, 201 (2001), 183-197.
- 63 G. G. Kuvshinov, Y. I. Mogilnykh, D. G. Kuvshinov, D. Y. Yermakov, M. A. Yermakova, A. N. Salanov, N. A. Rudina. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition. *Carbon*, 37 (1999), 1239-1246.
- 64 M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov. Ni/SiO<sub>2</sub> and Fe/SiO<sub>2</sub> catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition. *Catalysis Today*, 77 (2002), 225.
- 65 L. Piao, Y. Li, J. Chen, L. Chang, J. Y. S. Lin. Methane decomposition to carbon nanotubes and hydrogen on an alumina supported nickel aerogel catalyst. *Catalysis Today*, 74 (2002), 145-155.
- 66 D. Venegoni, SErp Ph, Feurer R, Kihn Y, Vahlas C, Kalck Ph. Parametric study

- for the growth of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor. *Carbon*, 40 (2002), 1799-1807.
- 67 G. G. Kuvshinov, Y. I. Mogilnykh, D. G. Kuvshinov, V. I. Zaikovskii, L. B. Avdeeva. Peculiarities of filamentous carbon formation in methane decomposition on Ni-containing catalysts. *Carbon*, 36 (1998), 87-97.
- 68 J. K. Dalh, V. H. Barocas, D. E. Clough, A. W. Weimer. Intrinsic kinetics for rapid decomposition of methane in an aerosol flow reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002), 377-386.
- 69 J.W. Snoeck, G.F. Froment, M. Fowles. Filamentous carbon formation and gasification: thermodynamics, driving force, nucleation, and steady-state growth. *J. Catal.*, 169 (1997), 240-249.
- 70 R. T. K. Baker, M. S. Kim, A. Chambers, C. Park, N. M. Rodriguez. *Studies Surf. Scr. Catal.*, 111 (1997), 99.
- 71 Venugopal, A., Naveen Kumar, S. Ashok, J. Hari Prasad, D. Durga Kumari, V. Prasad, K. B. S. Subrahmanyam, 32 (2007) 1782. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni/SiO<sub>2</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 12 (2007), 1782-1788.
- 72 A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Klang, D. S. Bethune, M. J. Heben. *Nature*, 386 (1997), 377.
- 73 N. M. Rodriguez, M.-S. Kim, R. T. K. Baker. *J. Phys. Chem.*, 13 (1994), 108.
- 74 Fendler, J.H. In *Nanoparticles and nanostructured films: preparation, characterization and application*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- 75 J.C. Scaiano, P. Billone, C.M. Gonzalez, L. Maretti, M.L. Marin, K.L. McGilvray, N.Yuan. Photochemical routes to silver and gold nanoparticles. *Pure and Applied Chemistry*, 81, 4 (2009), 635-647.

- 76 P.K. Sudeep, P.V. Kamat. Photosensitized Growth of Silver Nanoparticles under Visible Light Irradiation: A Mechanistic Investigation. *Chemistry of Materials*, 17 (2005), 5404-5410.
- 77 L.M. Gandia, M. Montes. Effect of thermal treatments on the properties of nickel and cobalt activated-charcoal-supported catalysts. *J. Catal.*, 145, 2 (1994), 276-288.
- 78 A. Gil, L. M. Gandia, M. Montes. Texture evolution of nickel and cobalt activated-charcoal-supported catalysts during thermal treatments at increasing temperatures. *J. Phys. Chem. Solids*, 58, 7 (1997), 1079-1089.
- 79 A. Reyhani, S.Z. Mortazavi, O. Akhavan, A.Z. Moshfegh, Sh. Lahooti. Effect of Ni, Pd and Ni-Pd nano-islands on morphology and structure of multi-wall carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, 253 (2007), 8458-8462.
- 80 M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, R. Saito. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes (2002), 2043-2061.
- 81 A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics*, 5, 139 (2003), 1-17.
- 82 K. Takehira, T. Ohi, T. Shishido, T. Kawabata, K. Takaki. Catalytic growth of carbon fibers from methane and ethylene on carbon-supported Ni catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 283 (2005), 137-145.
- 83 S. Giuffrida, G.G. Condorelli, L.L. Costanzo, G. Ventimiglia, R. Lo Nigro, M. Favazza, E. Votrico, C. Bongiorno, I.L. Fragala. Nickel nanostructured materials from liquid phase photodeposition. *Journal of Nanoparticle Research*, 9 (2007), 611-619.
- 84 D.P. Serrano, J.A. Botas, J.L.G. Fierro, R. Guil-López, P. Pizarro, G. Gómez.

- Hydrogen production by methane decomposition: Origin of the catalytic activity of carbon materials. *Fuel*, 89 (2010), 1241-1248.
- 85 H. Wang, Y. Yang, B. Wu, J. Xu, M. Ding, H. Wang, W. Fan, H. Xiang, Y. Li. Hydrogen reduction kinetics modeling of a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 308 (2009), 96-107.
- 86 A. Pineau, N. Kanari, I. Gaballah. Kinetics of reduction of iron oxides by H<sub>2</sub>: Part I: Low temperature reduction of hematite. *Thermochimica Acta*, 447, 1 (2006), 89-100.
- 87 L. Tang, D. Yamaguchi, N. Burke, D. Trimm, K. Chiang. Methane decomposition over ceria modified iron catalysts. *Catalysis Communications*, 11 (2010), 1215-1219.
- 88 J. Setién, J.A. Díez-Aja. Aproximación histórica y metalúrgica a los primeros hornos altos españoles: las fábricas de artillería de Liérganes y La Cavada. *Revista de Metalurgia*, 44, 4 (2008), 299-309.
- 90 J.D. Uribe, J. Osorio, O. Arnache, D. Giratá, A. Hoffmann. Reflectividad DRX y Propiedades Magnéticas de Películas Delgadas de Hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Revista Colombiana de Física*, 40, 1 (2008).
- 91 D. Shekhawat, T. H. Gardner, D. A. Berry, M. Salazar, D. J. Haynes, J. Spivey. Catalytic partial oxidation of n-tetradecane in the presence of sulfur or polynuclear aromatics: Effects of support and metal. *Journal of Applied Catalysis A: General*, 311 (2006), 8-16.
- 92 H. Y. Wang, E. Ruckenstein. Formation of filamentous carbon during methane decomposition over Co-MgO catalysts. *Carbon*, 40 (2002), 1911-1917.
- 93 S. Krzyżyński, M. Kozłowsky. Activated carbons as catalysts for hydrogen production via methane decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008), 6172-6177.

- 95 Hoogenraad, M. S. Ph.D. thesis. *Utrecht University* (1995).
- 96 D. A. Hickman, L. D. Schmidt. Production of syngas by direct catalytic oxidation of methane. *Science*, 259, 5093 (1993), 343-346.
- 97 P.G. Tratnyek, R.L.Jonson. "Nanotechnologies for environmental cleanup. *NanoToday*, 1, 2 (2006), 44-48.
- 98 E. Lamouroux, P. Serp, P. Kalck. Catalytic Routes Towards Single Wall Carbon Nanotubes. *Catalysis Reviews*, 49, 3 (2007), 341-405.
- 99 McHugh, K. Hydrogen production methods. *MPR Associates Inc.* (2005), 41.