



**HIDROGENACIÓN DE CO<sub>2</sub> SOBRE MATERIALES  
MIXTOS DE Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>)**

**TESIS**

Que para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN  
MATERIALES**

Presenta:

**L.Q. Francisco Alejandro De la Rosa Priego**

Directores internos

**Dr. Manuel Acosta Alejandro  
(DACB-UJAT)**

**M.C.A. Mario Alberto Guzmán Cruz  
(DAMJ-UJAT)**

Director externo

**Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández  
Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN- UNAM)**

Cunduacán, Tabasco, Agosto 2018



UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División  
Académica  
de Ciencias  
Básicas



DIRECCIÓN

31 de mayo de 2018

**Lic. Francisco Alejandro de la Rosa Priego**  
Maestría en Ciencias con orientación en Materiales  
Presente

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"Hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre materiales mixtos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>)"** en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente.



DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
CIENCIAS BÁSICAS

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón  
Director

C.c.p.- Archivo  
Dr'GDP/Dr'JGPS/emt

Miembro CUMEX desde 2008  
Consortio de  
Universidades  
Mexicanas

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.  
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

## CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "**HIDROGENACIÓN DE CO<sub>2</sub> DE ÓXIDOS MIXTOS DE Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>)**", de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en éste documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 25 días del mes de Julio del año 2018.

AUTORIZO

  
Francisco Alejandro De la Rosa Priego  
Tesista

## Dedicatoria

### **A mis padres**

*Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por su paciencia, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero sobre todo, por su inmenso amor ☺*

### **A mis hermanos**

*Por su gran apoyo, cariño y comprensión. Los quiero*

34

### **A mis directores de tesis**

*Por sus consejos y dedicación. Por confiar en mí y darme la oportunidad de colaborar con Ustedes*

### **A mis amigos**

*Que nos apoyamos mutuamente en nuestra formación profesional y que hasta ahora, seguimos siendo amigos: Erick De la Cruz, Ruben De la Cruz, Isidro Hernández. A Lenin Badal por tu gran amistad, paciencia, por los buenos, malos y grandes momentos dentro y fuera de la Universidad. A Ildelfonso Zamudio por todo tu apoyo y tus consejos. Gracias amiguitos*

### **A mis profesores**

*A aquellos que marcaron cada etapa de mi camino universitario, y que me ayudaron en asesorías y dudas presentadas en la elaboración de la tesis*

### **A Katty**



23

*Y a todos aquellos familiares y amigos que no recordé al momento de escribir esto. Ustedes saben quiénes son*

## Índice

	Pág.
Introducción .....	1
Capítulo 1. Antecedentes .....	5
1.1 Hidrogenación de CO <sub>2</sub> y obtención de hidrocarburos .....	6
1.2 Aluminio y óxido de aluminio .....	15
1.3 Zirconio y óxido de zirconio .....	17
1.4 Hierro y óxido de hierro .....	20
1.5 Carbono y dióxido de carbono .....	23
Referencias .....	26
Capítulo 2. Hipótesis y objetivos .....	35
2.1 Hipótesis .....	30
2.2 Objetivos .....	31
2.2.1 Objetivo general .....	31
2.2.2. Objetivos específicos .....	31
Referencias.....	32
Capítulo 3. Metodología .....	33
3.1 Preparación de los catalizadores .....	34
3.2 Caracterización.....	36
3.3 Evaluación catalítica .....	36
3.3.1 Activación del catalizador .....	37
3.3.2. Evaluación del catalizador en un reactor de flujo continuo .....	38
Referencias.....	42
Capítulo 4. Resultados y discusiones de caracterización fisicoquímica .....	43
4.1 Caracterizaciones realizadas al óxido binario Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	44
4.1.1 Difracción de rayos X .....	44
4.1.2 Espectrometría Raman .....	45
4.1.3 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	47
4.1.4 Microscopía electrónica de barrido: MEB .....	50
4.1.5 Microscopia electrónica de transmisión: MET .....	52
4.2 Caracterizaciones realizadas al óxido binario ZrO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	53
4.2.1 Difracción de rayos X .....	53
4.2.10 Espectrometría Raman .....	55
4.2.3 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	56
4.2.4 Microscopía electrónica de barrido: MEB .....	58
4.2.5 Microscopia electrónica de transmisión: MET .....	60
Referencias.....	63
Capítulo 5. Reacción de hidrogenación de CO <sub>2</sub> : Actividad catalítica .....	65
5.1 Serie AlFe .....	66
5.2 Serie ZrFe .....	68
5.3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	70
Referencias.....	72
Conclusiones.....	73
Anexo	

## Introducción

Actualmente, el petróleo es la fuente principal en la producción de combustibles y una gran diversidad de productos químicos. Su escasez, la búsqueda de nuevos yacimientos y la explotación de las reservas inducen a la búsqueda de nuevas alternativas para la obtención de energía. A su vez el incremento en el procesamiento de hidrocarburos cada vez más pesados (mayor cantidad de heteroátomos indeseables) provoca una problemática cada vez más compleja. Los combustibles derivados del petróleo como la gasolina y el diésel contienen compuestos refractarios (difícil de remover) que llevan azufre, nitrógeno, oxígeno y metales, principalmente, níquel y/o vanadio en su estructura química. La presencia de estos compuestos refractarios tiene una fuerte influencia en el deterioro de partes internas de los automotores. Además, forman depósitos en los escapes y contribuyen con emisiones de gases considerados de efecto invernadero, resultado de la combustión, lo que deteriora la atmósfera y al medio ambiente. Los gases emitidos son típicamente nitrógeno ( $N_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y agua ( $H_2O$ ). En menor cantidad se puede encontrar monóxido de carbono ( $CO$ ), óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ), así como óxidos de azufre ( $SO_x$ ). Estos óxidos pueden generar compuestos como el ácido sulfuroso ( $H_2SO_3$ ), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y el ácido nítrico ( $HNO_3$ ) en presencia de agua y generar lluvia ácida. Hoy en día, la industria de refinamiento obtiene combustibles limpios usando procesos catalíticos que aceleran la velocidad de las reacciones y permiten la selectividad de los productos (Rojas, 2011).

De acuerdo a British Petroleum (BP, 2015) a fines de 2014, la relación entre las reservas y la producción del gas natural era 1.5 veces la del petróleo, mientras para el carbón, esta relación la triplicaba. Tomando en cuenta la estadística anterior, la síntesis de Fischer-Tropsch (FT) puede considerarse como una de las principales alternativas para la producción de hidrocarburos, ya que se puede obtener todos los derivados del petróleo prescindiendo de él y utilizando reservas naturales más abundantes en su reemplazo. Durante la síntesis de FT se pueden obtener muchos productos, tales como alcoholes,

ácidos, ésteres entre otros, a través de la hidrogenación del monóxido de carbono usando como parte activa metales del grupo VIII (Hedrick, 2000).

Existen muchos trabajos tanto experimentales como teóricos relacionados con el uso del proceso FT en la búsqueda no solo de nuevos combustibles limpios, sino de otros productos líquidos, que reduzcan los altos costos de producción y una mejor eficiencia y selectividad en el proceso catalítico. Para lograr lo anterior es de gran relevancia controlar algunos parámetros involucrados tales como 1) el tipo catalizador utilizado, no solo el metal a utilizar, el cual dependerá de lo que se quiera obtener, sino también con respecto al promotor, 2) el tipo de soporte, 3) el método de preparación, 4) la selectividad que depende del producto que se quiera obtener y finalmente 5) el tipo de desactivación a la cual pueda estar sometido (Hedrick, 2000). Algunos materiales mesoporosos basados en sílice y en zeolitas utilizados como soportes para preparar catalizadores en la síntesis de FT basados en cobalto (Co) han sido estudiados por más de dos décadas dando buenos resultados en una alta productividad de combustibles limpios. Por otro lado, el uso de otros metales como el hierro (Fe) en FT se utilizan en la producción de hidrocarburos livianos y olefinas, a temperaturas elevadas, contando con enormes ventajas en la conversión de gas de síntesis con una baja relación  $H_2/CO$  (Khodakov, 2009), otros como nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) han mostrado alta actividad catalítica y alta selectividad hacia  $C_2-C_4$  y fracciones  $C_{5+}$  (Chen, 2008).

El  $CO_2$  ha tomado relevancia, ya que sus emisiones contribuyen al efecto invernadero y su estudio se centra en la reducción de éstas, siendo una tarea extensa y a largo plazo. En principio, hay tres estrategias posibles al respecto: *la reducción de la cantidad de  $CO_2$  producida, el almacenamiento de  $CO_2$  y el uso del  $CO_2$*  (Saeldi, 2014; Xiaoding, 1996; Soltanieh, 2012; Mikkelsen, 2010). La primera estrategia requiere mejoras en eficiencia energética y el cambio de combustibles fósiles hacia fuentes de energía de poca intensidad en carbono, como el hidrógeno y las energías renovables. El almacenamiento de  $CO_2$ , que implica el desarrollo de nuevas tecnologías para su captura y resguardo, es un proceso relativamente bien establecido. Como una fuente económica, segura y renovable, este gas se convierte en un atractivo bloque de construcción de  $C_1$  para

la fabricación de productos químicos orgánicos. Su utilización como materia prima para la producción de productos químicos no sólo contribuye a aliviar los cambios climáticos causados por el aumento de las emisiones de éste, sino que también constituye un gran desafío para explorar nuevos conceptos y oportunidades para el desarrollo catalítico e industrial.

Por otra parte, el hidrógeno es considerado un combustible de alta energía y se puede utilizar para la transformación de CO<sub>2</sub> como reactivo. Los principales productos de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> pueden clasificarse en dos categorías: combustibles y productos químicos. De hecho, las necesidades de combustibles son cada vez mayores con el creciente consumo de energía. Sin embargo, los recursos de combustibles fósiles se están reduciendo y los precios de los combustibles han experimentado una fuerte fluctuación en los últimos años. Por lo tanto, sería altamente deseable desarrollar combustibles alternativos a partir de fuentes y procesos de combustibles no fósiles. Los productos de hidrogenación de CO<sub>2</sub> como el metanol, el éter dimetílico (DME) y los hidrocarburos, son excelentes combustibles en el interior de los motores de combustión, y también son de fácil almacenamiento y transporte. Además, el metanol y el ácido fórmico son materias primas e intermedios para muchas industrias químicas.

En este trabajo de tesis se estudió el papel que juega el Fe en la hidrogenación del CO<sub>2</sub> utilizando dos tipos de óxidos simples de alúmina y zirconia (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>). Desarrollando para esto, la síntesis de los mismos (simples y binarios), caracterización y la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> como base del proceso de FT. Este trabajo se desarrolla en cinco capítulos estructurados de la siguiente manera, el Capítulo 1 trata de los antecedentes que incluyen los temas de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, la obtención de hidrocarburos, las propiedades fisicoquímicas del Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zr, ZrO<sub>2</sub>, Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C y CO<sub>2</sub>. En el Capítulo 2 se enuncian la hipótesis y los objetivos (general y específicos). El Capítulo 3 describe la metodología empleada para la síntesis, caracterización fisicoquímica y el proceso de reacción de hidrogenación. El Capítulo 4 presenta los resultados y la discusión de las caracterizaciones fisicoquímicas desarrolladas para las muestras catalíticas que incluyen DRX, Raman, BET, MEB y MET. El Capítulo 5 consiste en los resultados de

las reacciones de hidrogenación de los sistemas estudiados. Finalmente, se incluye un apartado de las conclusiones de este trabajo. Las referencias son mencionadas al final de cada capítulo. Se incluye un anexo que permite conocer a mayor detalle las técnicas empleadas de caracterizaciones fisicoquímicas.



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

# Capítulo 1

## Antecedentes

## 1.1 Hidrogenación de CO<sub>2</sub> y obtención de hidrocarburos

Los estudios que se han llevado a cabo sobre hidrogenación de CO<sub>2</sub> se pueden dividir en dos grupos, en primer lugar, aquellos enfocados en la síntesis de metanol y el otro hacia la metanación y obtención de hidrocarburos, y además de mezclas de H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>. Los metales del grupo VIII pueden usarse como catalizadores que conducen a la formación de hidrocarburos, metano (CH<sub>4</sub>) y CO; dependiendo del catalizador y de las condiciones de experimentación se observará la influencia en la distribución de los productos, pudiéndose apreciar que a mayores presiones se favorece la formación de alcohol (metanol) y otros productos hidrogenados (Erdöhelyi, 1986).

Existen compuestos orgánicos que se componen solo de hidrógeno y carbono, a éstos se les denominan **hidrocarburos** y cuya clasificación se presenta en el siguiente esquema (Figura 1.1):

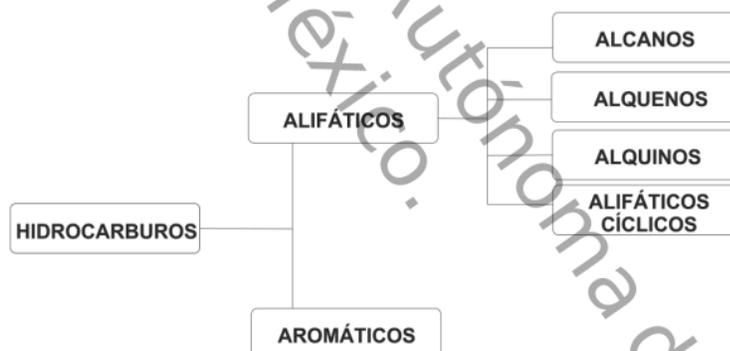


Figura 1.1 Clasificación se presenta e.

La síntesis de hidrocarburos a partir de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> con un catalizador metálico fue inventada en 1902 cuando Sabatier y Sanderens produjeron CH<sub>4</sub> con catalizadores de Co y Ni a 250 °C y presión atmosférica (Sabatier, 1902). Sin embargo, fue en la década de los 20's cuando Franz Fischer y Hans Tropsch describieron la producción de hidrocarburos, a partir de gas de síntesis utilizando catalizadores de Fe a temperaturas entre 326 y 426 °C y presiones de 10–15 MPa, proceso que se denominó *Synthol*, y más

adelante en sus investigaciones obtuvieron hidrocarburos líquidos con catalizadores de Co-Fe y Cu-Fe a 127–176 °C y presión atmosférica, proceso conocido como Síntesis de FT (Figura 1.2), siendo el paso principal *la transformación de carbón, gas natural o biomasa en hidrocarburos* (Fischer, 1923).

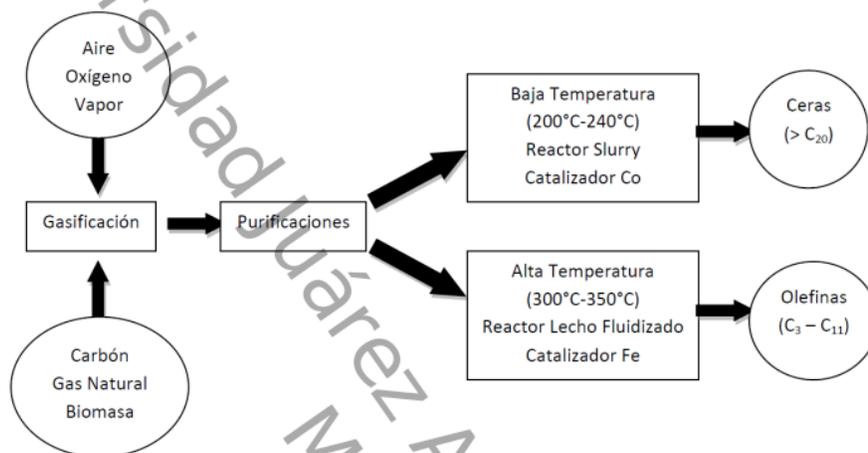


Figura 1.2 Diagrama del proceso de síntesis de Fischer-Tropsch.

Al implantarse industrialmente, las *IG Farben, Ruhrchemie* y entre otras, comenzaron la producción de combustibles líquidos sintéticos a mediados de la década de los 30's y a finales de la Segunda Guerra Mundial varias plantas con FT operaban con una producción anual de 4.1 millones de barriles. No obstante, el conocimiento de la tecnología en el resto del mundo propició su estudio para investigar las posibilidades de esta nueva vía de obtención de hidrocarburos.

El proceso de FT permite la conversión de gas de síntesis (*syngas*) de las mezclas de H<sub>2</sub> y CO haciendo uso de un catalizador metálico. Los catalizadores conocidos para llevarlo a cabo son de Ni para hidrogenación de grasas y productos químicos, Fe y Co para obtención de hidrocarburos y de Cu para la síntesis de alcoholes (Araujo-Ferrer, 2013).

A continuación, se muestra la relación de países y compañías que están involucrados en la Síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) (Pérez-Alonso, 2006):

Tabla 1.1 Principales compañías involucradas en la SFT para producción de combustibles.

Compañía	País	Capacidad (barriles/día)	Fuente syngas	Estado
Sasol	Sudáfrica	150,000	Carbón	Operativo
	China	2 x 80,000	Carbón	Estudio
	Australia	30,000	Gas Natural	Estudio
	Nigeria	34,000	Gas Natural	Construcción
	Qatar	34,000	Gas Natural	Estudio
Shell	Malasia	12,500	Gas Natural	Operativo
	Qatar	140,000	Gas Natural	Estudio
	Indonesia	75,000	Gas Natural	Estudio
	Irán	70,000	Gas Natural	Estudio
	Egipto	75,000	Gas Natural	Estudio
	Argentina	75,000	Gas Natural	Estudio
	Australia	75,000	Gas Natural	Estudio
Shell, Choren	Alemania	300	Biomasa	Estudio
Mossgas	Sudáfrica	22,500	Gas Natural	Operativo
EniTechnologie	Italia	20	Gas Natural	Operativo
BP	EUA	300	Gas Natural	Construcción
Rentech	EUA	1,000	Gas Natural	Construcción
	Sudáfrica	10,000	Gas Natural	Estudio
	Bolivia	10,000	Gas Natural	Estudio
Rentech, Pertamina	Indonesia	15,000	Gas Natural	Estudio
Syntroleum	EUA	70	Gas Natural	Construcción
	Australia	11,500	Gas Natural	Construcción
	Chile	10,000	Gas Natural	Estudio
	Perú	5,000	Gas Natural	Estudio
Gazprom, Syntroleum	Rusia	13,500	Gas Natural	Estudio
Repsol-YPF, Syntroleum	Bolivia	13,500	Gas Natural	Estudio
		90,000	Gas Natural	Estudio
ExxonMobil	Qatar	90,000	Gas Natural	Estudio
Conoco	Qatar	60,000	Gas Natural	Estudio
	EUA	400	Gas Natural	Construcción

La gasificación del carbón es un proceso que data de 1850, cuando los gases derivados de dicho proceso se empleaban en la calefacción e iluminación en diversas ciudades británicas y estadounidenses. Sin embargo, fue a principios del siglo pasado con el descubrimiento de la conversión de gas de síntesis a hidrocarburos líquidos cuando el carbón se convirtió en la primera materia prima empleada en la obtención de combustibles sintéticos a gran escala (González Carballo, 2012). La gasificación del carbón resulta en un gas de síntesis con una relación  $H_2/CO$  en torno a 0.8.

La Síntesis de FT de hidrocarburos líquidos es un proceso de cuatro pasos (Figura 1.3):

- 1) La generación del gas de síntesis
- 2) El tratamiento gas de síntesis
- 3) La conversión de gas de síntesis
- 4) Separación y mejora de los productos (Higman, 2003)

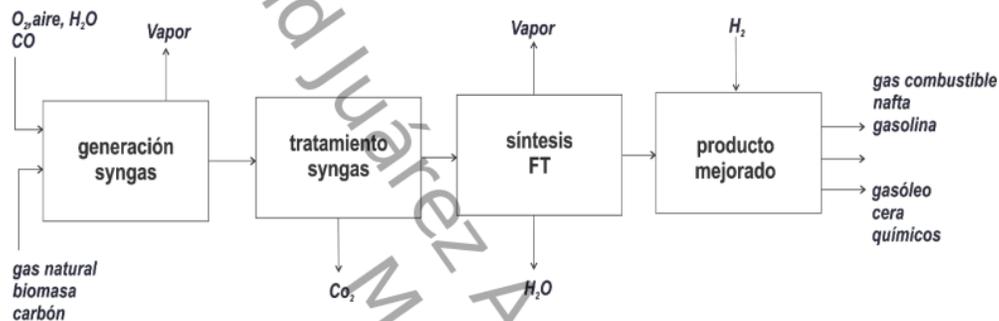


Figura 1.3. Esquema de la producción de hidrocarburos líquidos a partir de diversas materias primas a través de Síntesis de FT.

13 La Síntesis de FT es una reacción de polimerización exotérmica, que hace uso de un catalizador heterogéneo. La reacción clave es la hidrogenación de CO hacia una amplia gama de hidrocarburos lineales y ramificados, además de H<sub>2</sub>O:



13 Los metales típicos activos utilizados en los catalizadores de FT son Fe, Co, y Ru, aunque otros metales, tales como Ni y Rh, también presentan actividad para las reacciones de este tipo.

La Figura 1.4 muestra que el CH<sub>4</sub> se forma a partir de catalizadores de Ni y Ru, especialmente a bajas presiones (de la atmosférica hasta 1 MPa) y a elevadas temperaturas. Las parafinas y olefinas son producto de catalizadores de Ni y Co a temperaturas medias,

aproximadas a 200 °C y presiones que oscilan entre 0.1 y 1 MPa. En cambio, con catalizadores de Fe, las olefinas, parafinas y pequeñas cantidades de alcohol son producidas a presiones medias de entre 1 y 10 MPa y temperaturas de 210 – 340 °C. Los catalizadores de Ru forman a elevadas presiones (15 – 100 MPa) y bajas temperaturas (100 – 180 °C), polimetileno con peso molecular de hasta 1 millón (Röper, 1993).

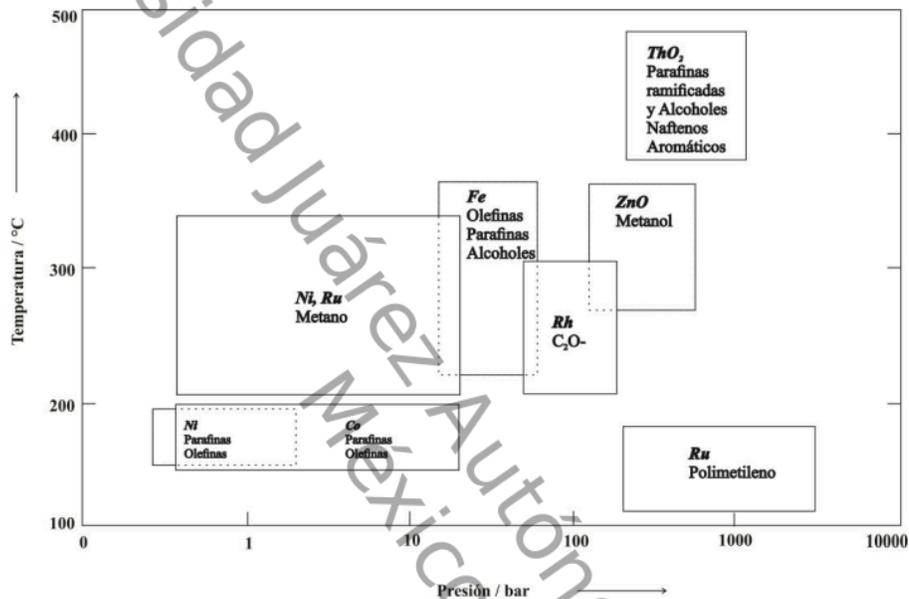


Figura 1.4. Catalizadores y condiciones de reacción para la conversión de gas de síntesis catalizada heterogéneamente (Röper, 1993).

Generalmente, no se considera en FT procesos de síntesis de metanol con catalizadores de Cr o Zn o la síntesis de alcoholes a altas presiones y temperaturas entre otras. Los catalizadores a base de Fe son capaces de obtener una alta selectividad a olefinas que actualmente son muy importantes en la industria petroquímica, debido al Fe metálico ( $\alpha$ -Fe), capaz de quimisorber CO más rápido que el H<sub>2</sub> provocando una relación H/C baja en la superficie del catalizador y por lo tanto, propicia una baja capacidad hidrogenante. Este metal junto con el Co son los únicos usados comercialmente en la síntesis de FT, con la ventaja de que los catalizadores de Fe tienen actividad en la reacción de desplazamiento con vapor de agua (por sus siglas en inglés, WGS). Los catalizadores de Co producen

hidrocarburos y agua durante la síntesis de FT mientras que los de Fe producen hidrocarburos y CO<sub>2</sub>, debido a la reacción de WGS (Pérez-Alonso, 2006). La Tabla 1.2 presenta un análisis con las ventajas y desventajas de algunos metales al utilizarlos para esta reacción.

Tabla 1.2 Ventajas y desventajas de algunos metales en la reacción de FT (De Clerk, 2011).

Metal	Ventaja	Desventaja
<b>Hierro</b>	Mínima producción de hidrocarburos ligeros, amplio intervalo de fracciones H <sub>2</sub> /CO en el gas de síntesis, a altas temperaturas (340 °C) es ideal para la producción de olefinas ligeras con una baja selectividad hacia el metano.	Limitado para la producción de ceras pesadas, tiene a tomar carbón, causando 22 activación del catalizador, se produce una gran cantidad de agua, lo que produce una inhibición en la actividad del catalizador, disminuyendo el crecimiento de la cadena.
<b>Cobalto</b>	Mayor tiempo de vida del catalizador, baja tendencia a formar carburos a 200 - 300 °C y 2.5 - 4 MPa, gran selectividad a la formación de ceras, menos costo operativo en el proceso. Se adicionan promotores (Ru, Re, Pt) para prevenir la desactivación del catalizador.	Menor tolerancia al azufre y el amoníaco que el catalizador de hierro, intervalo de fracciones de H <sub>2</sub> /CO muy reducido, alto precio, por lo cual es soportado sobre dióxidos del metal. Pero estos a su vez maximizan la selectividad y la actividad del catalizador.
<b>Níquel</b>	Posee una mayor actividad que el Co puro, menos tolerancia a la producción de carbón.	Forma fácilmente carbonilo metálico volátil, en condiciones industriales, se produce principalmente metano.
<b>Rutenio</b>	Catalizadores FT más activos, se obtienen ceras de alto peso molecular a temperaturas bajas (150 °C), activado en su forma metálica sin necesidad de promotores para estabilizar su actividad.	Su alto precio lo excluye en aplicación a escala industrial y es limitado para estudios académicos debido a la dificultad de controlar la reacción.

De acuerdo a Dry (Dry M. , 2001), un mecanismo de reacción propuesto y con amplia aceptación para la síntesis de FT se aprecia en la Figura 1.5, donde los 5 hidrocarburos se producen por inserción de -CH<sub>2</sub>- en cadenas alquílicas y la inserción de CO produce compuestos oxigenados.

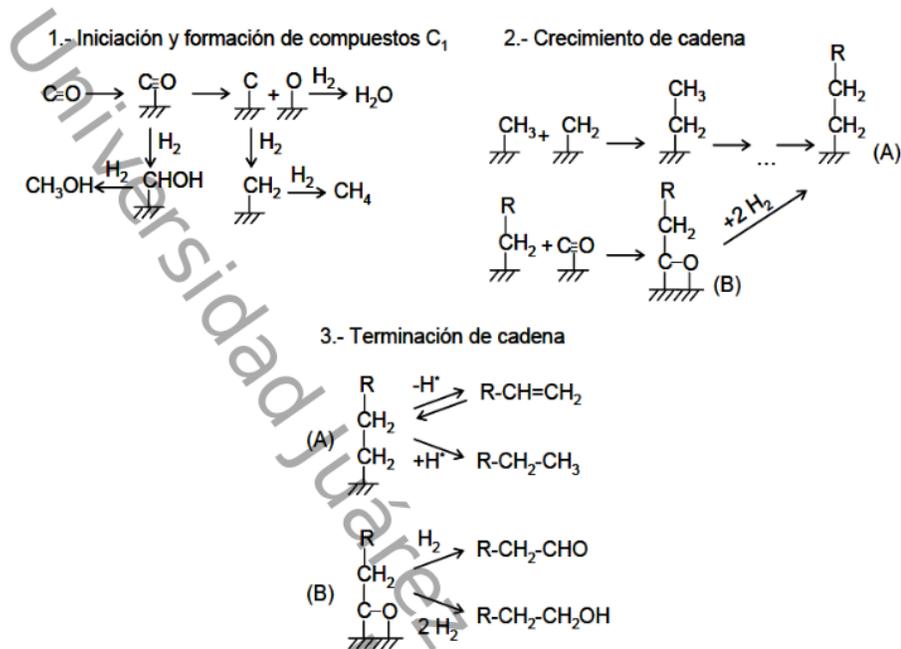


Figura 1.5 Mecanismo propuesto para la Síntesis de Fischer-Tropsch.

Los soportes son tan importantes como los metales activos, influencia en la adsorción del reactante y/o fase activa, así como la dispersión y el tamaño de partícula, la reducción y la actividad del metal que interactúa. Los soportes más utilizados son el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ , los cuales han permitido tener una alta dispersión del metal, maximizando el área superficial disponible y disminuyendo la cantidad requerida, características muy importantes si el metal presenta un costo elevado (Dry M. , 2002).

En los catalizadores preparados con metales del grupo VIII, la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a presión atmosférica dirigen a la formación de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  y otros hidrocarburos, pero a presiones más elevadas existe un cambio en la selectividad hacia la formación de metanol. Generalmente, la formación de metano ocurre más rápido y a temperaturas más bajas si se hace uso de la relación  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  que de  $\text{H}_2/\text{CO}$ , así mismo, presenta una energía de activación menor, por esta razón a continuación se presentan algunas diferencias entre el uso de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  (Román-Martínez, 1995):

1. La hidrogenación de  $\text{CO}_2$  es mucho más selectiva hacia la formación de productos que la hidrogenación de  $\text{CO}$ .
2. La energía de activación para la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  es, generalmente más baja que la hidrogenación de  $\text{CO}$  en condiciones análogas.
3. La velocidad aparente de formación de metano a partir de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  es, generalmente, mayor que la correspondiente a la hidrogenación de  $\text{CO}$  en condiciones similares. El metano se forma a temperatura más baja en la reacción con  $\text{CO}_2$ .
4. La hidrogenación de  $\text{CO}_2$  es inhibida por la presencia de pequeñas cantidades de  $\text{CO}$  en fase gas.
5. En general, se considera que la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  transcurre vía disociación de esta especie para dar alguna forma de  $\text{CO}$  adsorbido y posteriormente se sigue el mismo camino de reacción que la hidrogenación de  $\text{CO}$ .

De este modo, la catálisis juega un rol primordial en la reacción de conversión de  $\text{CO}_2$  (Behr, 1983), y como se muestra en la Figura 1.6a, existen posibles rutas de interacción de este gas con los sustratos (S) en metales de transición; la formación de  $\text{S-CO}_2$  puede proceder vía inserción del sustrato seguida de inserción de  $\text{CO}_2$  y viceversa, debido a la coordinación de los centros activos, en este caso del metal de transición, pudiendo disminuir la energía de activación para la reacción. Hay tres tipos de enlaces posibles para el  $\text{CO}_2$  (Figura 1.6b): la coordinación de carbono puro (I), la coordinación de oxígeno puro (II) y la coordinación mixta oxígeno-carbono (III). De las cuales el  $\text{CO}_2$  prefiere adoptar esta última coordinación o una coordinación de oxígeno puro con el centro del metal.



Figura 1.6. a) Rutas de interacción de  $\text{CO}_2$  y un sustrato (S) en un metal de transición (M), b)

Modos de coordinación entre metal y  $\text{CO}_2$ .

Se sabe que la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  procede vía hidrogenación de  $\text{CO}$ , es decir, el  $\text{CO}_2$  primero se convierte a  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  a través de la reacción de *reverse water gas shift* (RWGS), luego el  $\text{CO}$  reacciona con  $\text{H}_2$  por vía FT para formar hidrocarburos, tal como se presenta en el esquema (Figura 1.7):

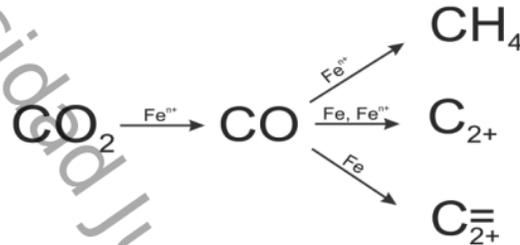


Figura 1.7 Hidrogenación de  $\text{CO}_2$  con catalizadores de  $\text{Fe}$ .

La investigación en hidrogenación de  $\text{CO}_2$  continua vigente. Peng Gao y colaboradores haciendo uso de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y zeolitas obtuvieron alta selectividad a gasolinas en un 78.6 % con una baja selectividad hacia metano (1 %), donde las vacancias de oxígeno en la superficie del  $\text{In}_2\text{O}_3$  activan al  $\text{CO}_2$  y el hidrógeno para formar metanol, y el acoplamiento C-C que se produce posteriormente dentro de los poros de la zeolita producen hidrocarburos de la gama de la gasolina con un alto octanaje (Gao, 2017). Por otra parte, Tri Van Tran con catalizadores  $\text{CuO-ZnO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y un reactor con membrana de  $\text{NaA}$  con presiones entre 3 y 7 bar y una mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  entre 3 y 6, logró también obtener selectividad a metanol cercanas al 100% a temperaturas entre 200 y 250 °C, observándose claramente que la selectividad de metanol decremanta a altas temperaturas (Tran, 2017). En cambio, Siwei Li y colaboradores, también por vía hidrogenación de  $\text{CO}_2$  para catalizadores de  $\text{Ir/CeO}_2$ , obtienen alta selectividad a metano (88%) y  $\text{CO}$  como otro de los principales productos, indicando básicamente que resulta en metanación catalítica (Li S. X., 2017). Medina investigó las consecuencias del Ga promovido en catalizadores de  $\text{Cu}$  preparados por microemulsión para la obtención de metanol a 800 kPa y temperaturas entre 200 y 280 °C, donde constató que la adición de Ga en  $\text{Cu/SiO}_2$  incrementa la tasa de formación de metanol, probablemente creando nuevos sitios activos para la formación de éste, sin modificar su estado de oxidación, el cual bajo condiciones de reacción permanece mayormente metálico (Medina, 2017). Entre otros trabajos recientes se pueden mencionar

los de Bahruji con catalizadores de PdZn para la obtención de metanol (Bahruji, 2016), de Shuxing Bai con nanopartículas ordenadas de Pd-Cu para la obtención de etanol (Bai, 2017), de Shyam Kattel para la obtención de metanol con catalizadores de Cu/ZnO (Kattel, 2017), de Obid Tursunov para la obtención de metanol con catalizadores de hierro y cobre (Tursunov, O., 2017), de Thanaree Phongamwong para la obtención de igual manera de metanol con catalizadores de CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> y los efectos del contenido de SiO<sub>2</sub> (Phongamwong, 2017), de Shoei Tada con catalizadores de CuO-ZrO<sub>2</sub> preparados por pirólisis (Tada, 2018), de Wensheng Ning con catalizadores de hierro (Ning, 2017), de Eun Gyoung Choi haciendo uso de Cu/ZnO/AlOOH (Choi, 2017), de Hongyu Ge con catalizadores de hierro, cobalto y manganeso para metanol (Ge, 2017), por mencionar a algunos.

## 1.2 Aluminio y óxido de aluminio

El aluminio cuyo símbolo químico es Al, es un metal ligero, blando y resistente, de aspecto plateado con una densidad aproximada a un tercio de la del acero o del cobre; es muy maleable y es apto para el mecanizado y la fundición. Por su elevado calor de oxidación se forma rápidamente al aire una fina capa superficial de óxido de aluminio, denominado también como alúmina y cuya fórmula química es Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, impermeable y adherente que detiene el proceso de oxidación proporcionándole resistencia a la corrosión y durabilidad. El Al tiene características anfóteras, que conlleva a que pueda disolverse tanto en ácidos (formando sales de aluminio) como en bases fuertes (formando aluminatos con el anión [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) liberando hidrógeno. La capa de óxido formada sobre el aluminio se puede disolver en ácido cítrico formando citrato de aluminio (Torres, 2010). A continuación, se presentan las propiedades físicas de este metal (Tabla 1.2):

Tabla 1.2 Propiedades físicas del aluminio

<i>Propiedades</i>	<i>Valor</i>
Número atómico	13
Valencia	3
Estado de oxidación	+3
Electronegatividad	1.5
Radio covalente	1.18 Å
Radio iónico	0.5 Å
Radio atómico	1.43 Å
Configuración electrónica	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
Primer potencial de ionización	6 eV
Masa atómica	26.9815 g/mol
Densidad	2.7 g/mL
Punto de ebullición	2450 °C
Punto de fusión	660 °C

La alúmina (Figura 1.8) posee una fuerte unión iónica interatómica que da lugar a las características deseables del material y puede encontrarse en distintas fases cristalinas donde la  $\alpha$ -hexagonal es la más estable a altas temperaturas. La  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es la fase más fuerte y rígida del óxido, por tanto, su alta dureza, sus propiedades dieléctricas, su refractariedad y sus propiedades térmicas lo convierten en el material de elección para muchas aplicaciones (Accuratus, 2013).

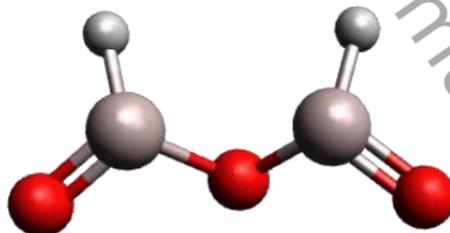


Figura 1.8 Modelo de la fórmula molecular de la alúmina.

Durante el proceso de obtención de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también se obtienen una serie de estructuras metaestables, denominadas alúminas de transición, entre las que se encuentran las fases  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\eta$ -,  $\theta$ -,  $\kappa$ -, y  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Levine, 1998); siendo la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la de mayor uso como soporte y catalizador (Song, 1996); descrita como una espinela (véase Figura 1.9) con

simetría Fd-3m, esto es que en la celda cúbica contiene  $AB_2O_4$  unidades, tiene un sitio catiónico tetraédrico A y otro octaédrico B (Liu Y., 2014).

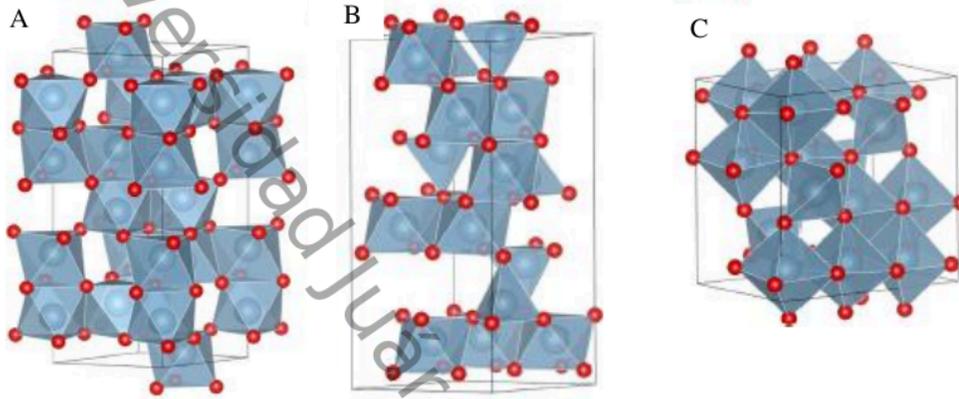


Figura 1.9. A)  $\alpha$ - $Al_2O_3$  B)  $\gamma$ - $Al_2O_3$  espinela y C)  $\gamma$ - $Al_2O_3$  no espinela. (Al, gris; O, rojo).

### 1.3 Zirconio y óxido de zirconio

El zirconio es uno de los elementos con más abundancia y está largamente distribuido en la Tierra, siendo muy reactivo químicamente y sólo se halla combinado. En la mayoría de las reacciones se enlaza con el oxígeno preferentemente, encontrándose en la corteza terrestre sólo como óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), baddeleyita, o como parte de los complejos de óxido, como el zircón, la elpidita y la eudialita.

Las propiedades físicas del zirconio pueden apreciarse a continuación (Tabla 1.3):

Tabla 1.3 Propiedades físicas del zirconio

<i>Propiedades</i>	<i>Valor</i>
Número atómico	40
Valencia	2, 3, 4
Estado de oxidación	+4
Electronegatividad	1.4
Radio covalente	1.48 Å
Radio iónico	0.8 Å
Radio atómico	1.60 Å
Configuración electrónica	[Kr]4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>
Primer potencial de ionización	6.98 eV
Masa atómica	91.22 g/mol
Densidad	6.49 g/mL
Punto de ebullición	3580 °C
Punto de fusión	1852 °C

El mayor empleo del zirconio corresponde a sus compuestos para la industria cerámica: refractarios, vidriados, barnizados, moldes fundidos y arenas abrasivas, componentes de cerámica eléctrica. Las energías libres de formación de sus compuestos indican que el zirconio reaccionaría sólo con cualquiera de los no metales, excepto los gases inertes, a temperaturas comunes. En la práctica, se ha comprobado que el metal no es reactivo a la temperatura ambiente, porque se forma una capa de óxido invisible en la superficie que hace que el metal sea pasivo, y permanezca con brillo al aire indefinidamente (Lenntech, Zirconio, s.f.).

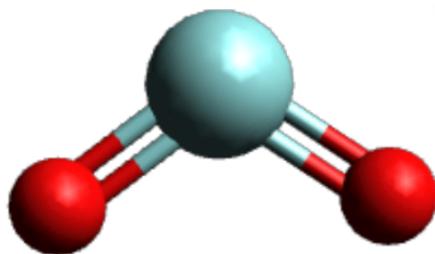


Figura 1.10. Modelo de la fórmula molecular de la zirconia.

Por otra parte, entre los usos y aplicaciones del óxido de zirconio o zirconia, se enuncian los siguientes (QuimiNet, 2012):

- Útil para la fabricación de crisoles de laboratorio
- Para el recubrimiento de hornos de la industria de cerámica y de vidrio
- Junto con el Itrio se emplea en aplicaciones odontológicas para el diseño de prótesis y pilares de implantes
- Sirve como remplazo de las articulaciones por ser un material bioinerte
- Para la fabricación de tubos de vacío, intercambiadores de calor y filamentos de bombil
- Útil como agente incendiario
- Material para joyería
- Aditivo para la producción de arenas sintéticas

A bajas temperaturas la fase más estable de este óxido (Figura 1.10), es la forma monoclínica (baddeleyita) y a temperatura de aproximadamente 1,205 °C y presión atmosférica la forma tetragonal se convierte en la más estable (Materials Design, 2009). El  $ZrO_2$  ha sido considerado como un fotocatalizador en algunas reacciones debido a su amplio intervalo de valor de energía (band gap) y a su alto valor negativo de potencial de conducción; tal brecha oscila entre 3.35 y 5.1 eV, dependiendo del método de síntesis (sol-gel, hidrotermal, solvotermal, precipitación, descomposición térmica) (Basahel, 2015).

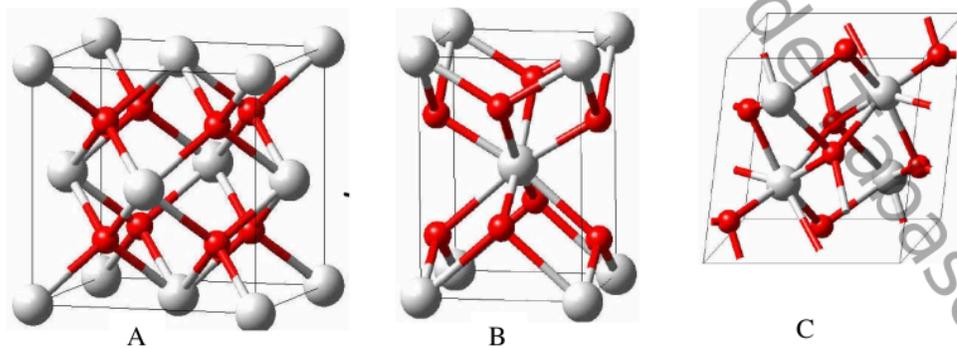


Figura 1.11. Estructuras de  $ZrO_2$  A) Cúbica B) Tetragonal y C) Monoclínica.

Las etapas de las fases cristalinas (Figura 1.11) de este óxido, se presentan en la Figura 1.12.

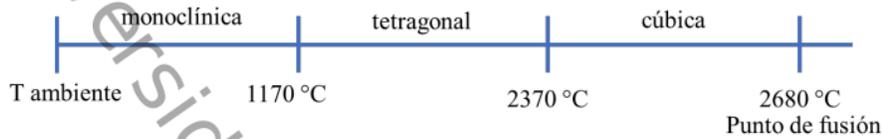


Figura 1.12 Esquema de formación de fases  $ZrO_2$  respecto a la temperatura.

#### 1.4 Hierro y óxido de hierro

El óxido de hierro (Figura 1.13) es un cristal color negro o un polvo marrón rojizo y se usa en compuestos pulidores, pigmentos y en metalurgia. El humo del óxido de hierro se produce cuando los materiales que contienen hierro se calientan. El óxido ferroso ( $FeO$ ) puede formarse en atmósferas con niveles limitados de oxígeno, en el gas de combustión y en la purificación del gas de hulla. El óxido de hierro (gastado) o el hierro esponjoso se produce cuando se calienta el mineral de hierro por debajo del punto de fusión del hierro.

De acuerdo al Instituto Geológico y Minero de España (Instituto Geológico y Minero de España), los minerales más habituales que se pueden encontrar en relación a óxido de hierro, son los siguientes:

- **Oligisto** ( $Fe_2O_3$ ), especularita, hematita, hierro especular o *MIO* (*micaceous iron oxide*), se presenta en cristales o agregados bastante cristalinos, con fuerte brillo metálico y estructura lamelar, o hematita roja (óxido de hierro rojo) si aparece en agregados más o menos terrosos, de color rojizo.
- **Goethita** ( $\alpha-FeO \cdot OH$ ) o hierro acicular, de color pardo amarillento a pardo oscuro.
- **Lepidocroíta** ( $\gamma-FeO \cdot OH$ ), polimorfo del anterior, al que va generalmente asociado.

- **Magnetita** ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), óxido de hierro negro o piedra imán, de color negro y brillo metálico.
- **Limonita** (hierro pardo) es un nombre genérico aplicado a los óxidos de hierro hidratados de identidad incierta ( $\text{FeO}\cdot\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

El hierro es un catalizador usado industrialmente en la hidrogenación de CO y por tal motivo y teniéndose el conocimiento que la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  transcurre vía CO, este metal junto con los de su grupo se han considerado como potenciales para la conversión de  $\text{CO}_2$ .

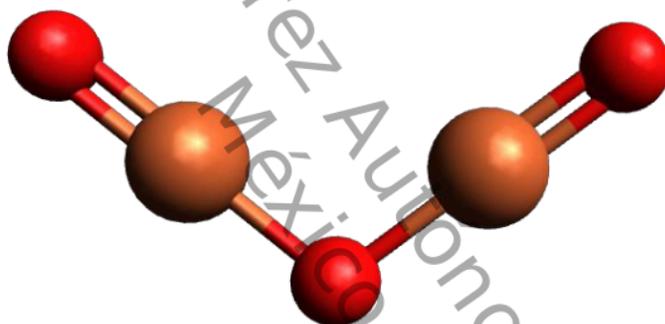


Figura 1.13. Modelo de la fórmula molecular de la hematita

El óxido de hierro es un metal de transición el cual tiene diferentes estructuras cristalinas y estequiométricas, entre las que se encuentran la wursita ( $\text{FeO}$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). De todas ellas, la hematita es la más estable (Figura 1.14) y cuenta con un sistema cristalino hexagonal y consta de átomos de hierro rodeados por seis átomos de oxígeno.

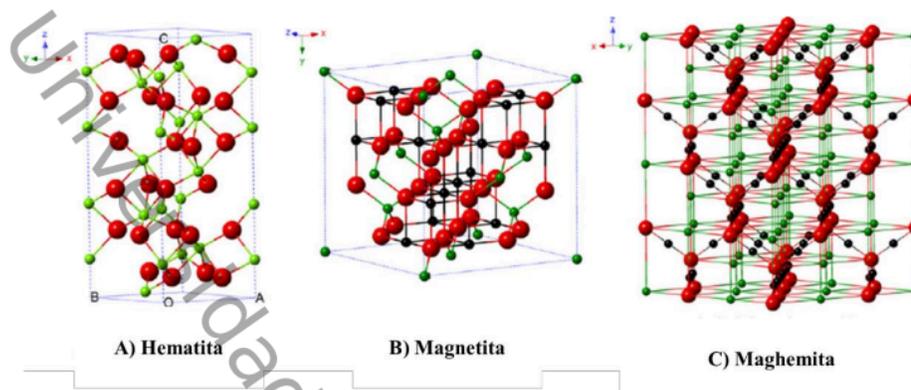


Figura 1.14. Estructuras cristalinas del óxido de hierro. A)  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , B)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y C)  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

El hierro presenta las siguientes propiedades (Winkler, 2007) (Tabla 1.4):

Tabla 1.3 Propiedades físicas del hierro

Propiedades	Valor
Estado físico	Sólido
Apariencia	Limadura gris oscuro
Número atómico	26
Valencia	2, 3
Estado de oxidación	+3
Electronegatividad	1.83 <sup>3</sup>
Radio covalente	1.25 Å
Radio iónico	0.64 Å
Radio atómico	1.26 Å
Configuración electrónica	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
Primer potencial de ionización	7.94 eV
Masa atómica	55.85 g/mol
Densidad	7.87 g/mL
Punto de ebullición	2872 °C
Punto de fusión	1535 °C

<sup>4</sup> Los catalizadores convencionales de Fe empleados en la síntesis de FT necesitan de un promotor básico. La basicidad de la superficie es vital para alcanzar altas probabilidades de crecimiento de cadena, actividad catalítica y estabilidad. Como promotores básicos se han usado elementos alcalinos y alcalinotérreos, entre los que destaca el potasio (Li S. L., 2001). El catalizador activo de hierro solo se obtiene después de la reducción con hidrógeno, debido que al principio de la síntesis se forman varias fases de carburo de hierro

y de carbón elemental (Storch, 1951; Schulz, 1999) mientras que especies de óxidos de hierro están presentes y partículas de hierro metálico.

Los catalizadores de Fe han dado dos posibles direcciones de estudio en cuanto a la selectividad que se busca, ya que se puede perseguir la obtención de olefinas de bajo peso molecular sin formación de fase líquida en los productos a altas temperaturas o bien, usando temperaturas de reacción bajas donde la mayor parte del producto está en fase líquida (Pérez-Alonso, 2006).

## 1.5 Carbono y dióxido de carbono

La característica principal que tiene el átomo de carbono a diferencia de los demás elementos químicos, es la concatenación, es decir, formando cadenas o anillos muy estables que conducen a un vasto número de compuestos de carbono al poder enlazarse consigo mismo, siendo los más comunes los que contienen carbono e hidrógeno.

Los hidrocarburos son derivados de esa facultad de enlace y pueden estar unidos por enlaces sencillos o enlaces dobles o triples (alifáticos), pudiendo ser de cadena abierta o cadena cerrada, de acuerdo a su estructura. Los de cadena abierta son átomos lineales de carbono mientras que los de cadena cerrada forman cadenas cíclicas.

<sup>3</sup> El carbono elemental existe en dos formas alotrópicas cristalinas bien definidas: el diamante y el grafito. Otras formas con poca cristalinidad son el carbón vegetal y el coque. El carbono químicamente puro se prepara por descomposición térmica de la sacarosa en ausencia de aire. Las propiedades físicas y químicas del carbono dependen de la estructura cristalina del elemento (Tabla 1.5), y <sup>18</sup> es una sustancia inerte, insoluble en agua, ácidos y bases diluidas, así como disolventes orgánicos. A temperaturas elevadas se combina con el

oxígeno para formar CO o CO<sub>2</sub>. Con agentes oxidantes calientes, como ácido nítrico y nitrato de potasio, se obtiene ácido melítico C<sub>6</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>6</sub>.

De los halógenos sólo el flúor reacciona con el carbono elemental y un gran número de metales se combinan con este elemento a temperaturas elevadas para formar carburos (Lenntech, Propiedades químicas del carbono, 2016).

Tabla 1.5. Propiedades físicas del carbono

<b>Nombre</b>	Carbono
<b>Número atómico</b>	6
<b>Valencia</b>	2,+4,-4
<b>Estado de oxidación</b>	+4
<b>Electronegatividad</b>	2.5
<b>Radio covalente (Å)</b>	0.77
<b>Radio iónico (Å)</b>	0.15
<b>Radio atómico (Å)</b>	0.914
<b>Configuración electrónica</b>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
<b>Masa atómica (g/mol)</b>	12.01115
<b>Densidad (g/ml)</b>	2.26
<b>Punto de ebullición (°C)</b>	4830
<b>Punto de fusión (°C)</b>	3727

<sup>2</sup> El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es un gas incoloro, denso, de baja reactividad y es parte de la composición de la tropósfera en una proporción de 350 ppm. La sustancia se descompone al calentarla a altas temperaturas, por encima de 2000 °C, produciendo humos tóxicos de CO, y reaccionando violentamente con bases fuertes y metales alcalinos. Algunos polvos metálicos formados por magnesio, circonio, titanio, aluminio, cromo y manganeso, pueden ignitar y explotar cuando se calientan en presencia de CO<sub>2</sub>. (Ministerio de agricultura y pesca, 2016)

El balance del dióxido de carbono es sumamente complejo por las interacciones que existen entre la reserva atmosférica de este gas, las plantas que lo consumen en la fotosíntesis y el transferido desde la tropósfera a los mares, y a consecuencias del cambio climático global ha habido un aumento de 80 ppm (Raynaud, 1993).

Se estima que este aumento es causado por una concurrencia de factores entre los cuales el uso de combustibles fósiles (carbón, petróleo y derivados) y las quemaduras agrícolas pueden señalarse como los más significativos. Se prevé que este aumento del nivel de dióxido de carbono ocasione cambios climáticos considerables. El año 2015 fue un año histórico debido a que además de haber sido el año más caliente desde 1880, varios de los grandes países emisores de este gas, disminuyeron su cantidad, dando como resultado una reducción del 0.1% respecto al año anterior. La Figura 1.15 muestra gráficamente las emisiones registradas desde el año 1970 al año 2015 en las diferentes regiones del planeta.

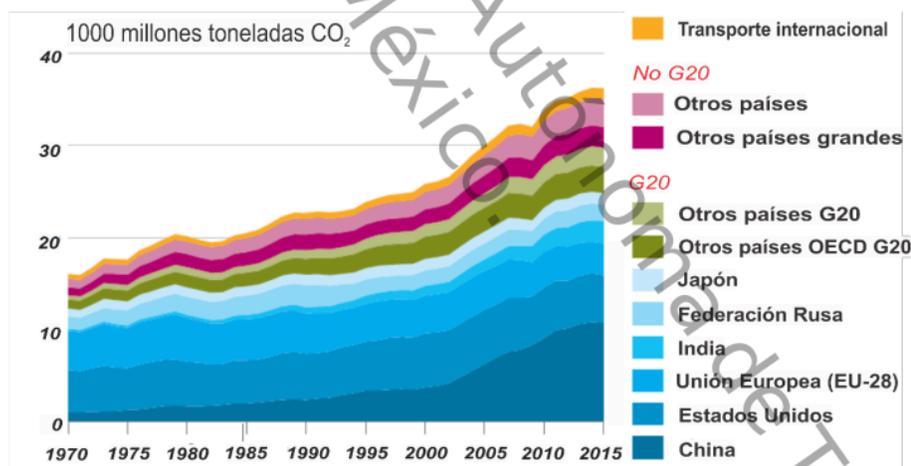


Figura 1.15.- Emisiones mundiales por región de CO<sub>2</sub> de combustibles fósiles y de producción de cemento (Olivier, 2016).

De lo anterior, México se ubica en el apartado *Otros países OECD G20* junto con Australia, Canadá, Corea del Sur y Turquía (Olivier, 2016) y puede observarse un considerable crecimiento de emisiones en esta región a diferencia de otras regiones industrializadas que tienden a disminuir sus contaminantes.

## Referencias

- Accuratus. (2013). *Aluminium oxide, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic properties*. Recuperado el 23 de Noviembre de 2016, de Accuratus: <http://accuratus.com/alumox.html>
- Araujo-Ferrer, S. e. (2013). Use of catalyst in Fischer-Tropsch process. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12, 257-269.
- Bahruji, H. B. (2016). PdZn catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol using chemical vapour impregnation (CVI). *Faraday discussion*, 1-12.
- Bai, S. S. (2017). Highly Active and Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Ethanol by Ordered Pd-Cu Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 6827-6830.
- Basahel, e. a. (2015). Influence of crystal structure of nanosized ZrO<sub>2</sub> on photocatalytic degradation of methyl orange. *Nanoscale Research Letters*, 13.
- Behr, A. (1983). Carbon dioxide activation by metal complexes. En *Catalysis in C 1 Chemistry* (págs. 169-217). D. Reidel Publishing Co.
- BP, B. P. (Junio de 2015). *Energy, BP Statical Review of World Energy*. Recuperado el 15 de Noviembre de 2015, de [www.bp.com/staticalreview](http://www.bp.com/staticalreview)
- Chen, W. e. (2008). Effect of confinement in carbon nanotubes on the activity of Fischer-Tropsch iron catalyst. *Journal of American Chemical Society*(130), 9414-9419.
- Choi, E. S. (2017). Cu/ZnO/AlOOH catalyst for methanol synthesis through CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 1-9.
- De Clerk, A. (2011). *Fischer-Tropsch refining*. Alemania: Wiley VCH verlag & Co.
- Dry, M. (2001). High quality diesel via the Fischer-Tropsch process - a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 43-50.
- Dry, M. (2002). The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. *Catalysis Today*(71), 227-241.
- Erdöhelyi, A. P. (1986). Catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> over supported palladium. *Journal of Catalysis*, 166-177.
- F. Fischer, H. T. (1923). The preparation of sythetic oil mixture (synthol) from carbon monoxide and hydrogen. *Brennstoff-Chemie*, 4, 276-285.
- Fischer, F. (1923). The preparation of sythetic oil mixture (synthol) from carbon monoxide and hydrogen. *Brennstoff-Chemie*, 4, 276-285.
- Gao, P. S. (2017). Direct conversion of CO<sub>2</sub> into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst. *Nature Chemistry*, 1-6.
- Ge, H. C. (2017). Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol Catalyzed by Iron, Cobalt, and Manganese Cyclopentadienone Complexes: Mechanistic Insights and Computational Design. *Chemistry a European Journal*, 8850-8856.
- González Carballo, J. (2012). Diseño de catalizadores de rutenio para la síntesis de Fischer-Tropsch. Madrid, España: Instituto de catálisis y petroleoquímica (CSIC).
- Hedrick, S. C. (2000). Activity and selectivity of Group VIII, alkali-promoted Mn-Ni, and Mo-based catalysts for C+2 oxygenate synthesis from the CO hydrogenation and CO/H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> reactions. *Catalysis Today*, 55, 247-257.
- Higman, C. v. (2003). *Gasification*. Amsterdam: Gulf Professional Publishing.
- Instituto Geológico y Minero de España. (s.f.). *Instituto Geológico y Minero de España*. Recuperado el 09 de Noviembre de 2016, de [http://www.igme.es/PanoramaMinero/Historico/1994\\_95/OX\\_HIERR.pdf](http://www.igme.es/PanoramaMinero/Historico/1994_95/OX_HIERR.pdf)

- Kattel, S. R. (2017). Active sites for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts. *Science*, 1296–1299.
- Khodakov, A. (2009). Enhancing cobalt dispersion in supported Fischer-Tropsch catalyst via controlled decomposition of cobalt precursors. *Brazilian Journal of Physics*(39), 171-175.
- Lenntech. (2016). *Propiedades químicas del carbono*. Obtenido de Lenntech - Water treatment solutions: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/c.htm>
- Lenntech. (s.f.). *Zirconio*. Recuperado el 12 de Febrero de 2016, de Lenntech, water treatment solutions: Lenntech, water treatment solutions
- Levine, I. B. (1998). Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995-2012.
- Li, S. L. (2001). Effects of Zn, Cu, and K promoters on the structure and on the reduction, carburization, and catalytic behavior of iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Catalysis Letters*, 197-205.
- Li, S. X. (2017). Tuning the selectivity of the catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction by strong metal-support interaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 1-10.
- Liu Y., e. a. (2014). Study of Raman spectra for  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> models. *Slid Stete Communications*, 16-22.
- Materials Design, I. (2009). Phase transitions in ZrO<sub>2</sub>. Estados Unidos.
- Medina, J. F.-S. (2017). Catalytic consequences of Ga promotion on Cu for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Catalysis Sciece and Technology*, 1-14.
- Mikkelsen, M. J. (2010). The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy and environmental science*, 43-81.
- Ministerio de agricultura y pesca, a. y. (2016). CO<sub>2</sub>. Obtenido de PRTR España: <http://www.prtr-es.es/CO2-Dioxido-de-carbono,15590,11,2007.html>
- Mondragón, A. (1994). *Refinación del petroleo*. Recuperado el 2017, de UNAM: <http://asesorias.cuautitlan2.unam.mx/organica/directorio/jaime/petroleo.pdf>
- Ning, W. C. (2017). An Introductive Study about CO<sub>2</sub> Hydrogenation into Hydrocarbons Using Iron Catalysts. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 1-9.
- Olivier, J. J.-M. (2016). *Trends in Global CO<sub>2</sub> emissions: 2016 report*. Países Bajos: PBL Netherlands Environmental Assessment Agency.
- Pérez-Alonso, F. (2006). Efecto de la incorporación del óxido de cerio en la estructura y reactividad de catalizadores de hierro en la síntesis de Fischer-Tropsch. Madrid, España.
- Phongamwong, T. C.-a. (2017). CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts: Effects of SiO<sub>2</sub> contents. *Chemical Engineering Journal*, 50.
- QuimiNet. (10 de Septiembre de 2012). *Todo lo que querías saber sobre el óxido de zirconio*. Obtenido de QuimiNet: <https://www.quiminet.com/articulos/todo-lo-que-queria-saber-sobre-el-oxido-de-zirconio-2847461.htm>
- Raynaud, D. J. (1993). The ice core record of greenhouse gases. *Science*, 926-934.
- Rojas, S. O.-A. (2011). Producción de combustibles líquidos sintéticos. *Química y Medio Ambiente*, 69-75.
- Román-Martínez, M. (Mayo de 1995). Catalizadores Platino/Carbon. Estructura y propiedades catalíticas para la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Alicante, España.
- Röper, M. (1993). Fischer-Tropsch synthesis. En *Catalysts in C1 chemistry* (Vol. 4, págs. 41-88). Germany: Springer Netherlands.

- Sabatier, J. (1902). New synthesis of methane. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Sceacies de l'Academie des Sciencies*, 134, 514-516.
- Saeldi, S. (2014). Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to value-added products - A review and potential future developments. *Journal of CO<sub>2</sub> utilization*, 66-81.
- Schulz, H. (1999). *Appl. Catal. A: General*, 186, 3.
- Soltanieh, M. A. (2012). Development of a zero emission integrated system for co-production of electricity and methanol through hydrogen and CO<sub>2</sub> capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 145-152.
- Song, X. S. (1996). *Catalysis Reviews - Science and Engineering*.
- Storch, H. G. (1951). *The Fischer-Tropsch and related synthesis*. Nueva York: Wiley and son.
- Tada, S. L. (2018). Methanol synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation over CuO-ZrO<sub>2</sub> prepared by Two-Nozzle Flame Spray Pyrolysis. *Catalysis Science and Technology*, 1-3.
- Torres, J. (Agosto de 2010). Materiales avanzados para la industria: técnicas de preparación y análisis. México. Recuperado el 16 de Junio de 2016, de [http://www.ingenieria.unam.mx/herescas/papime/alumnos\\_herecas/Materiales/PO-Tema4.5-Aluminio%20\\_S2006-2\\_Texto.pdf](http://www.ingenieria.unam.mx/herescas/papime/alumnos_herecas/Materiales/PO-Tema4.5-Aluminio%20_S2006-2_Texto.pdf)
- Tran, T. L.-P. (2017). Application of NaA Membrane Reactor for Methanol Synthesis in CO<sub>2</sub> Hydrogenation at Low Pressure. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 1-7.
- Tursunov, O., K. L. (2017). A Brief Review of Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol over Copper and Iron Based Catalysts. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Energies nouvelles*, 30.
- Winkler. (22 de 1 de 2007). Ficha de seguridad. Hierro en limaduras. Obtenido de <http://iio.ens.uabc.mx/hojas-seguridad/hierro.pdf>
- Xiaoding, X. M. (1996). Mitigation of CO<sub>2</sub> by chemical cnnversion: Plausible chemical reactions and promising products. *Energy and fuels*, 305-325.



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

# Capítulo 2

## Hipótesis y Objetivos

En la actualidad existe un gran interés en la producción de combustibles limpios y por medio de gas de síntesis y la síntesis de Fischer-Tropsch se tiene una de las alternativas. Los catalizadores de Fe son uno de los más usados debido a su reactividad y por su factibilidad económica, además de ser los únicos capaces de trabajar con relaciones de  $H_2/CO$  menores a la estequiométrica y son los más adecuados para hidrogenar  $CO_2$ , ya que son activos en la reacción WGS lo que permite producir  $H_2$  adicional en el caso del gas de síntesis con relación  $H_2/CO < 2$ , asimismo de catalizar en la reacción de hidrogenación de  $CO_2$ , la etapa intermedia de transformación de  $CO_2$  en  $CO$  sin dejar fuera que son capaces de inducir una alta selectividad a olefinas (Pérez Alonso, 2006). Hay reportes que catalizadores de  $ZrO_2$  suelen ser muy selectivos y estables para la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de  $CO_2$  (Amenomiya, 1987) por su alta estabilidad térmica (Li, 2008) y alta basicidad superficial (Xiao, 2015) que es uno de los sitios activos para la adsorción de  $CO_2$  (Aena, 2008). Por otra parte, el  $Al_2O_3$ , como catalizador para la reacción de hidrogenación de  $CO_2$  se usa a menudo debido a sus propiedades mecánicas favorables (Jalama, 2011), por su excelente estabilidad térmica, gran área superficial y tamaño de poro (Liu, 2014).

A raíz de lo anterior, para esta tesis se ha determinado proponer la siguiente hipótesis:

### 2.1 Hipótesis

El uso de óxidos mixtos de  $Fe_2O_3-(Al_2O_3 \text{ y } ZrO_2)$  permite obtener aumentos en la actividad catalítica en comparación con los óxidos puros.

El objetivo general y los específicos para este trabajo son los siguientes:

## 2.2 Objetivos

### 2.2.1 Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y evaluar óxidos mixtos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  catalíticamente en reacciones de hidrogenación de  $\text{CO}_2$ .

### 2.2.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar óxidos mixtos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Me}_x\text{O}_y$  considerando  $\text{Me} = \text{Al}$  y  $\text{Zr}$  al 5%, 10% y 20% en peso.
2. Caracterizar las propiedades texturales, estructurales y morfológicas de los soportes mixtos.
3. Evaluar los materiales de óxidos mixtos en la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  en un reactor de flujo continuo de cama empacada, como base del proceso Fischer-Tropsch.

**Referencias**

- Aena, f. I. (2008). Solid-state interaction, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the CO<sub>2</sub> hydrogenation to CH<sub>3</sub>OH. *Applied catalysis*, 16-23.
- Amenomiya, Y. (1987). Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> II. Copper-based binary and ternary catalysts. *Applied Catalysis*, 57-68.
- Jalama, K. C. (2011). A comparison of Au/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/Co/SiO<sub>2</sub> catalysts in the Fischer-Tropsch reaction. *Applied catalysis*, 1-9.
- Li, W. H. (2008). Facile synthesis of pure monoclinic and tetragonal zirconia nanoparticles and their phase effects on the behavior of supported molybdena catalysis for methanol-selectivity oxidation. *Langmuir*, 8358-8366.
- Liu, Y. G. (2014). Fischer-Tropsch synthesis over Alumina-supported cobalt-based catalysts: Effect of support variables. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 19-27.
- Pérez Alonso, F. (2006). Efecto de la incorporación del óxido de cerio en la estructura y reactividad de catalizadores de hierro en la síntesis de Fischer-Tropsch. Madrid, España.
- Xiao, J. M. (2015). Effect of TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> on the performance of CuO-ZnO catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Appl. Surf. Sci.*, 146-153.



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

# Capítulo 3

# Metodología

Para la obtención de los materiales mixtos  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-ZrO}_2$ , que desde este momento se manejarán como  $\text{FeAl}_n$  y  $\text{FeZr}_n$ , donde  $n$  es 5, 10 o 20% del material hierro, se llevó a efecto la metodología planteada en este capítulo. La siguiente tabla (Tabla 3.1) muestra la relación de porcentajes.

Tabla 3.1 Relación porcentual de los catalizadores.

	RELACIÓN %	DENOMINACIÓN
Fe-Al	5-95	AlFe5
	10-90	AlFe10
	20-80	AlFe20
Fe-Zr	5-95	ZrFe5
	10-90	ZrFe10
	20-80	ZrFe20

### 3.1 Preparación de los catalizadores

El método de sol-gel fue empleado para preparar los catalizadores utilizados en este trabajo debido a la sencillez con la que se pueden obtener los materiales deseados. Los reactivos usados (Tabla 3.2) para lograr las síntesis de los materiales catalíticos fueron los precursores isobutóxido de aluminio ( $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$ ), butóxido de zirconio en 1-butanol ( $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ) y nitrato de hierro nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) y el agente director de estructura, el surfactante Pluronic P123 ( $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ ).

Tabla 3.2 Reactivos utilizados en la síntesis de los óxidos binarios AlFe y ZrFe.

Reactivos	Marca	Pureza (%)	Uso
Isobutóxido de aluminio $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$	Sigma-Aldrich	98	Precursor
Butóxido de zirconio en 1-butanol $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$		80	Precursor
Nitrato de hierro nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		98	Precursor
Pluronic P123 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$			Surfactante

Las relaciones de precursores y soluciones utilizados para la obtención de los catalizadores a sus respectivos porcentajes son mostradas en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Cantidades de reactivos utilizados para la síntesis de los materiales.

Material	% $Fe_2O_3$	P123 g	Isopropanol mL	Solución de hidrólisis		Solución precursora de hierro		Precursor mL
				Agua desionizada mL	HNO <sub>3</sub> mL	Isopropanol mL	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ g	
$Fe_2O_3-Al_2O_3$	5	1.0005	168	14	0.74	80	0.5062	9.8
$Fe_2O_3-ZrO_2$		1.0035	84	7	0.4	80	0.5090	7
$Fe_2O_3-Al_2O_3$	10	1.0003	160	13.2	0.7052	80	1.0116	9.2
$Fe_2O_3-ZrO_2$		1.0013	80	6.6	0.36	80	1.0139	6.6
$Fe_2O_3-Al_2O_3$	20	1.0025	142	12	0.62	160	2.0219	8.2
$Fe_2O_3-ZrO_2$		1.0024	72.24	6	0.32	160	2.0221	6
$Al_2O_3$		1.0000	89	7.313	0.4	-	-	7.2
$ZrO_2$		1.0000	177.5	14.6	0.78	-	-	10.4

El surfactante Pluronic P123 se disuelve con la cantidad mencionada de isopropanol de acuerdo a cada muestra, durante 15 minutos a una temperatura de 60 °C y con agitación constante a 260 rpm. Posteriormente, se adiciona el precursor y la solución de hierro previamente preparada a una temperatura de 60 °C, con agitación de 260 rpm durante 5 minutos. Después de 15 minutos, se agrega gota a gota, la solución de hidrólisis y transcurrido el goteo, se mantiene la nueva solución durante 3 h y 15 min a una temperatura de 60 °C y con agitación vigorosa a 260 rpm (Díaz de León, 2015).

El sol-gel obtenido se deja en reposo por un lapso de 24 h a temperatura ambiente. Para la obtención de un xerogel, se seca a una temperatura de 75 °C por 40 h. Seguidamente, se realizan cuatro lavados para poder separar el surfactante del material, los cuales consisten en agregar el xerogel con 15 mL de 2-butanol a un matraz Erlenmeyer aplicando agitación a 260 rpm durante 15 min. Luego, se decanta el recipiente y el xerogel se deposita en un cristizador, dejando que el alcohol se volatilice por un periodo de 3 h a temperatura ambiente. Por último, el material se calienta en una mufla con una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta alcanzar 500 °C para garantizar que no se modifica la estructura obtenida debido a los procesos térmicos posteriores, durante un tiempo de 4 h.

Para mejor comprensión de la metodología empleada, se resume con un diagrama de pasos (Figura 3.1).

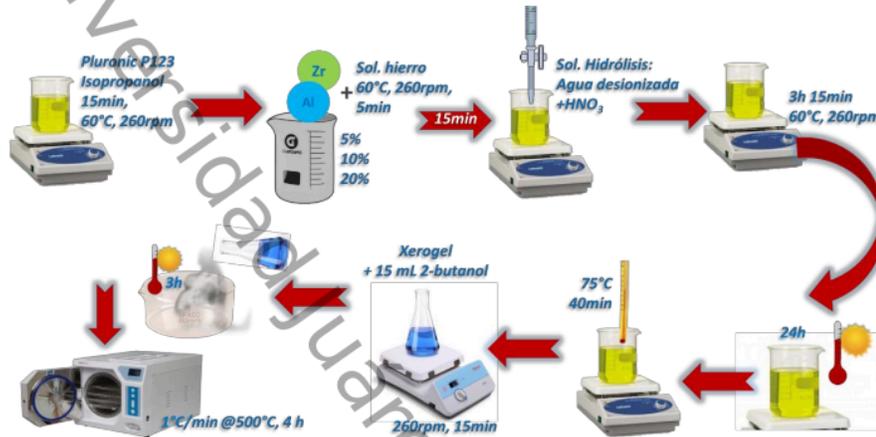


Figura 3.1 Diagrama de metodología empleada.

### 3.2 Caracterización

Los materiales calcinados se caracterizaron usando difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrometría Raman y fisiorción de nitrógeno. Una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizadas se encuentra en el anexo de esta tesis.

### 3.3 Evaluación catalítica

La reacción de hidrogenación se llevó a efecto en un reactor de flujo continuo descendente donde se emplearon los materiales mixtos de acuerdo a las cantidades que se señalan en la Tabla 3.4. El empaquetado del material se lleva a efecto con una mezcla del catalizador y carburo de silicio (SiC) con el fin de evitar la presencia de puntos calientes en su interior (Pérez Alonso, 2006), sobre un lecho de fibra de vidrio y SiC.

Tabla 3.4 Cantidades en gramos utilizadas en la reacción de  $H_2:CO_2=3$ .

Material mixto	Mezcla de catalizador para empacado en reactor	
	g <sub>catalizador</sub>	g <sub>SiC</sub>
AlFe5	0.1033	1 g
AlFe10	0.1005	
AlFe20	0.1016	
ZrFe5	0.1019	
ZrFe10	0.1014	
ZrFe20	0.1012	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1004	
ZrO <sub>2</sub>	0.1025	

### 3.3.1 Activación del catalizador (hidrogenación)

La activación del catalizador (Figura 3.2) se llevó a cabo in-situ en un reactor tubular con 0.10 g aproximadamente de muestra en su forma de óxido, tamizado entre mallas 120 y 180 unidad de medida con la finalidad de descartar problemas de difusión interna. Posteriormente, se aplicó tratamiento térmico con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar los 400 °C e iniciar la activación del material con un flujo de 60 mL/min de H<sub>2</sub> (Cano, 2011) durante 2 h, para reemplazar los átomos de oxígeno por hidrógeno en la red. Este paso es fundamental debido a que es necesario que la superficie del catalizador esté recubierta con sitios de Fe<sup>0</sup>, pero ante la exposición del gas de síntesis se podrán obtener carburos de hierro e inclusive, debido a las altas conversiones del gas, la mezcla de reacción será más oxidante dando lugar a otra de las fases de hierro, la magnetita, es decir, el hierro podrá estar distribuido en carburos, óxidos y hierro metálico (Anderson, 1984).

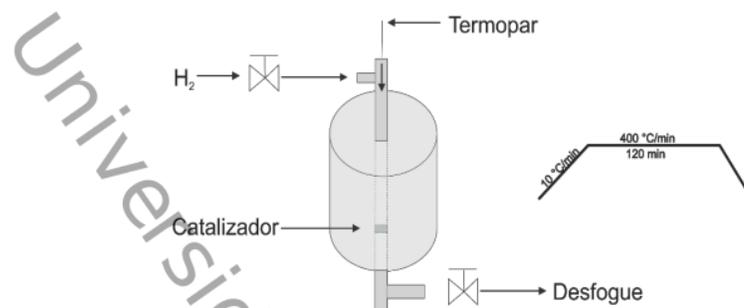


Figura 3.2 Reducción del catalizador por hidrogenación en reactor de flujo continuo descendente.

### 3.3.2 Evaluación del catalizador en un reactor de flujo continuo

Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$ . La reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$  se llevó a efecto una vez activados los catalizadores en un reactor de flujo continuo en las instalaciones del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM (Figura 3.3 y 3.4). El análisis de los productos de reacción se realizó por medio de cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo Agilent Technologies modelo 7890A GC system, que dispone de un aditamento especial para el análisis de gases de refinería (GC-SP1 7890-107), equipada con 4 válvulas de 6 puertos y una válvula de 10 puertos, además cuenta con una columna capilar y cuatro columnas empacadas (Figura 3.5). Este equipo también cuenta con dos detectores TCD-FID (TCD es el detector de conductividad térmica y el FID es el de ionización de llama) y un programa especial de cómputo para el análisis de muestras de gases de refinería.



Figura 3.3 Reactor de flujo continuo y sistema de cromatografía de gases del CNyN.

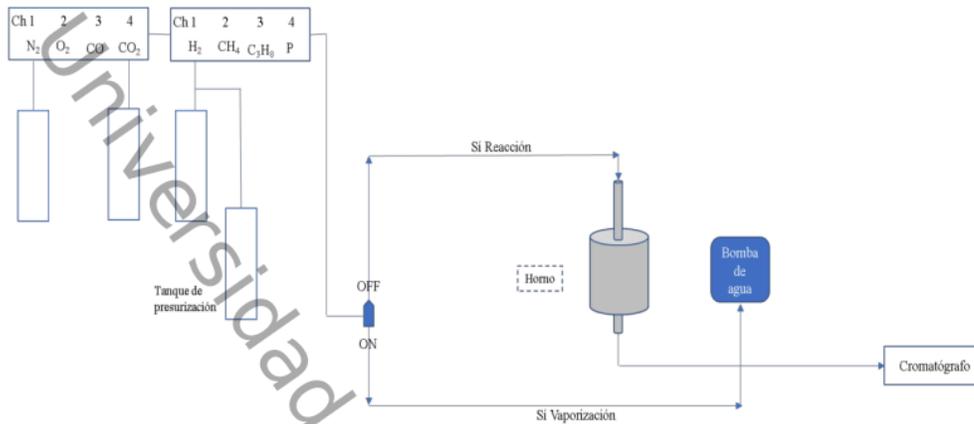


Figura 3.4 Diagrama del reactor de flujo continuo



Figura 3.5 Cromatógrafo Agilent 7890a.

Las condiciones de operación fueron: alimentación de  $H_2/CO_2=3$ , con presión de 2 MPa, desde una temperatura de 280 °C a 340 °C con una rampa inicial de 28 °C/min para estabilizar la temperatura de inicio y mantenerla por un tiempo de 320 min con muestreos cada 40 min aproximadamente. Las rampas siguientes consisten en ascensos de temperatura de 0.5 °C/min hasta completar 20 °C, permaneciendo así por un tiempo de 240 min cada una.

7

El desempeño de los catalizadores fue evaluado, en primera instancia, determinando las curvas de conversión de  $CO_2$  y selectividad hacia los diferentes productos obtenidos a distintas temperaturas, utilizando el reactor antes mencionado.

El proceso de reacción (Figura 3.5) se realiza paso a paso de la siguiente manera:

1. El reactor se monta con la mezcla de materiales con las cantidades indicadas en la Tabla 3.4.
2. Una vez conectado todo el sistema, éste se presuriza con 200 cm<sup>3</sup>/min de nitrógeno y 290 psi (2 MPa) de presión (P) y se verifica que no existan fugas en las conexiones
3. Cuando la P se estabiliza, se procede a disminuir el flujo de nitrógeno a 10 cm<sup>3</sup>/min y se espera a que se estabilice el sistema nuevamente, este paso también nos permitirá saber si existe alguna fuga en el reactor
4. Debido a que la activación del catalizador se realiza a presión atmosférica el sistema debe despresurizarse, es decir, la presión debe descender a 14.70 psi
5. En el proceso de activación se aplica una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta lograr una temperatura (T) de 400 °C
6. Cuando la T sea 400°C, se aplica un flujo de H<sub>2</sub> de 60 cm<sup>3</sup>/min durante un tiempo de 2 h. Esto con el objetivo de reducir el catalizador como ya se ha mencionado en otros capítulos de esta tesis
7. Transcurrido el tiempo, se cierra el flujo del gas y se hace descender la temperatura. En este lapso, cuando la T llegue a 280 °C se estabiliza a ésta y se presuriza el sistema de la misma forma que en los puntos 2 y 3
8. Por último se procede a realizar la reacción con una mezcla de H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=3 (7.5 cm<sup>3</sup>/min y 2.5 cm<sup>3</sup>/min) con las siguientes rampas (tabla 3.5):

Tabla 3.5 Rampas de reacción

	1	2	3	4	5
<i>rt (min)</i>	10	40	40	40	40
<i>sL (°C)</i>	280	300	320	340	25
<i>st (min)</i>	320	240	240	240	240

Donde **rt** es el tiempo en el que debe alcanzar la temperatura (**sL**) y mantenerse constante en el tiempo (**st**).

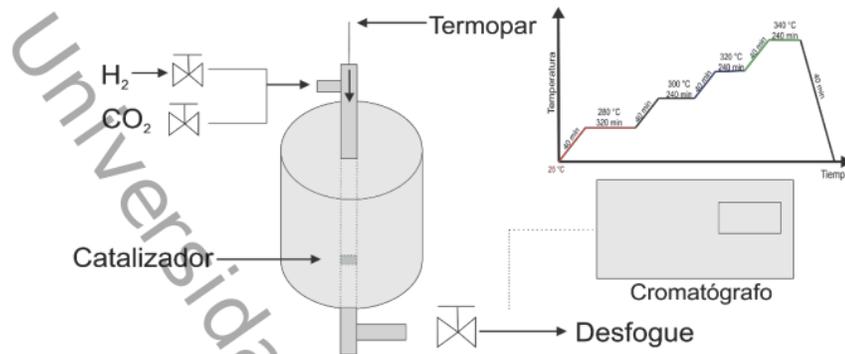


Figura 3.5 Reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> para los catalizadores binarios AlFe y ZrFe al 5, 10 y 20% de Fe.

El cálculo de conversión se realiza de la siguiente manera:

$$X_{CO_2} = \frac{CO_{2i} - CO_{2f}}{CO_{2i}}$$

Donde:

$X_{CO_2}$  = conversión de dióxido de carbono,

$CO_{2i}$  = cantidad de CO<sub>2</sub> de entrada,

$CO_{2f}$  = cantidad de CO<sub>2</sub> de salida.

## Referencias

- Anderson, R. (1984). *The Fischer-Tropsch Synthesis*. Nueva York: Academic Press.
- Cano, L. (2011). Preparación y caracterización de catalizadores de hierro soportados sobre sólidos mesoporosos ordenados para ser utilizados en la obtención de olefinas C5 y superiores a partir de la síntesis de Fischer-Tropsch. Buenos Aires, Argentina.
- Díaz de León, J. (2015). Insight of 1D  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods decoration by NiWS nanoslab in ultra-deep hydrodesulfurization catalyst. *Journal of Catalyst*, 51-61.
- Pérez Alonso, F. (2006). Efecto de la incorporación del óxido de cerio en la estructura y reactividad de catalizadores de hierro en la síntesis de Fischer-Tropsch. Madrid, España.



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

# **Capítulo 4**

## **Resultados y discusiones de caracterización fisicoquímica**

Este capítulo muestra los resultados y discusiones de las diferentes caracterizaciones físicoquímicas realizadas a las series de materiales mixtos, los cuales se dividen en dos secciones, la primera sección hace referencia a las caracterizaciones de la serie de óxidos binarios AlFe y la segunda a las caracterizaciones aplicadas a la serie de óxidos mixtos ZrFe.

## 4.1 Caracterizaciones realizadas al óxido binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

27

### 4.1.1 Difracción de rayos X

En la Figura 4.1 se muestran los difractogramas asociados a la serie AlFe, observándose señales de baja intensidad que indican poca cristalinidad, atribuida a la fase amorfa de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Hay que mencionar que otras fases de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no serían posibles, dado que por ejemplo, para la formación de  $\alpha$ -alúmina, ésta se presenta en muestras con tratamientos térmicos superiores a los  $1,000\text{ }^\circ\text{C}$  (López-Delgado, 2012; Meor, 2007; Bell, 1998), por lo tanto, se descarta la presencia de esta fase considerando la metodología aplicada a las muestras.

Al observar el difractograma del óxido puro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se puede distinguir que entre  $2\theta = 60\text{-}70^\circ$  existe una señal de mayor intensidad que hace referencia al pico característico de este óxido (JCPDS 37-1462) y que entre  $30^\circ$  y  $60^\circ$  se localizan otras señales débiles que se pierden con el ruido experimental, comportamiento similar al reportado por Kiyohara (Kiyohara, 2000). Por otro lado, el óxido binario con 5% de hierro (AlFe5) reduce las intensidades de la alúmina dentro del intervalo señalado, debido a su condición de mixto. El óxido mixto FeAl10 continua con la misma tendencia, ya que al tener más cantidad de hierro en la mezcla, las señales se vuelven menos intensas. Por último, con el material binario con menos concentración de alúmina, se sigue presentando la tendencia observada anteriormente, a diferencia que se observa la presencia de un pico característico de la fase hematita del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Al compararse los tres mixtos con la alúmina se distingue que la presencia del Fe ensancha el pico característico del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es decir, éste se vuelve menos pronunciado. Los resultados anteriores indican la formación de fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en

coexistencia con la matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es decir la formación del óxido mixto  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . No se descarta la formación de otros compuestos entre el aluminio y el hierro, como son el  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ,  $\text{Al}_5\text{Fe}_2$ ,  $\text{AlFeO}_3$ , entre otros, pero que no se observan debido a las limitaciones de detección de la técnica de DRX (Al-Daous, Manda, & Hattori, 2012).

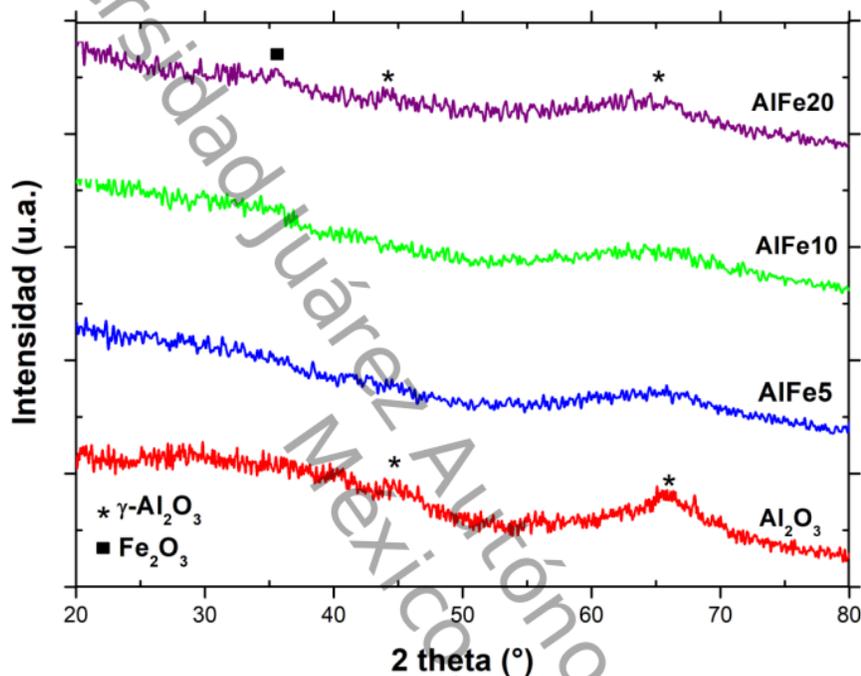


Figura 4.1 DRX de las muestras AlFe a 5, 10 y 20% Fe.

#### 4.1.2 Espectrometría Raman

La figura 4.2 hace referencia a las señales de espectrometría Raman para la serie AlFe. Al comparar la serie con el espectro Raman del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Adar, 2014) en su forma cristalina, no se aprecian señales que coincidan. El espectro presenta señales muy anchas que pueden deberse a la posible existencia de fluorescencia ocasionada a que la polarizabilidad no varió durante la vibración, distorsionando así la forma normal de distribución de cargas, por la existencia de un campo eléctrico externo o también, porque

las fuentes de longitud de onda corta tienen la capacidad de ocasionarla, así como la fotodescomposición de la muestra.

Por otra parte, se ha mostrado que la fase gamma de la alúmina no presenta vibraciones activas en Raman, así como la  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Kingley, 1988). Algunos autores han publicado espectros Raman de diferentes fases del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados por Sol-Gel, de los cuales la boehmita presenta vibraciones en 359, 497 y 677  $\text{cm}^{-1}$ , y que las fases  $\gamma$  y  $\delta$  no exhiben vibraciones, mientras que en la fase  $\alpha$ , las vibraciones se presentan en 379, 418, 430, 448, 576, 646 y 753  $\text{cm}^{-1}$  (Roy, 1995). De igual manera, Deo también describió la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Deo, 1990) junto con otras fases, la cual no presentó bandas en la región 150-1200  $\text{cm}^{-1}$  y su espectro tiene el mismo comportamiento que la alúmina que se estudia en este trabajo de tesis. En cambio, Mortensen (Mortensen A. , 1991) argumenta que la fluorescencia se debe a la presencia de hierro que debe dar lugar a transiciones electrónicas alrededor de las frecuencias de excitación. Sin embargo, en otros trabajos posteriores (Mortensen A. C., 1993) menciona que las longitudes de onda en donde vibran ligeramente los enlaces de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  son 458, 488, 514, 647 y 1064  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente con posibles desplazamientos por factores diversos, sobre todo, la presencia de otro metal puede causar modificaciones en el espectro, alterando la vibración de algún enlace. En cuanto a los óxidos binarios se puede apreciar que el AlFe5 muestra la presencia de bandas Raman (345, 425  $\text{cm}^{-1}$ ) asociados a la fase hematita con desplazamientos hacia el rojo, posiblemente debido a la formación de enlaces con la alúmina. Sin embargo, las muestras AlFe10 y AlFe20 presentan una banda de Raman que podrían estar relacionados con la formación de compuestos de Fe y Al, tal como  $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , entre otros (Zoppi, 2006).

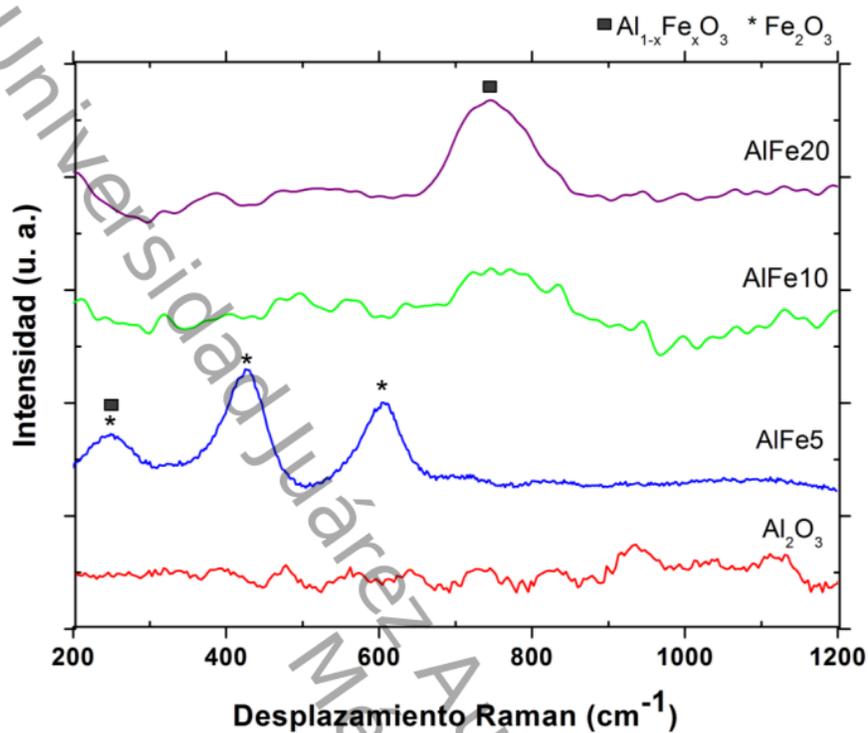


Figura 4.2 Espectrometría Raman de los materiales AlFe.

### 4.1.3 Fisorción de N<sub>2</sub>

En la figura 4.3 se muestra la serie de isotermas de los materiales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlFe5, AlFe10 y AlFe20 de los resultados de fisorción de N<sub>2</sub>. La serie presenta isotermas tipo IV, las cuales son características de materiales mesoporosos, donde se reconocen tres regiones definidas, la adsorción de la monocapa y formación de la multicapa, la condensación capilar y la adsorción multicapa en la superficie externa, con claros lazos de histéresis. El tipo de histéresis es de tipo H1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Thommes, 2015), que confirma la mesoporocidad de estos sólidos y las isotermas presentan poros cilíndricos abiertos. La tabla 4.1 muestra los valores del área superficial (SBET), volumen de poro (VP) y tamaño de poros (T<sub>p</sub>) de la serie AlFe, observándose que la isoterma AlFe10 es la que presenta mayor tamaño de poro (60%) por encima del óxido puro. La mayor adsorción de N<sub>2</sub> se exhibe en P/P<sub>0</sub>= 0.45 - 0.7. Se puede apreciar que el área superficial y el

volumen de poros de las muestras disminuyen en comparación con la alúmina pura, debido a la adición de las partículas de hierro, visualizándose a la vez que el potencial de adsorción disminuye conforme aumenta el tamaño de poro. El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al interactuar con las diferentes concentraciones de hierro presenta un decremento en su área superficial y volumen de poro, siendo AlFe10 la que presenta menor volumen de poro.

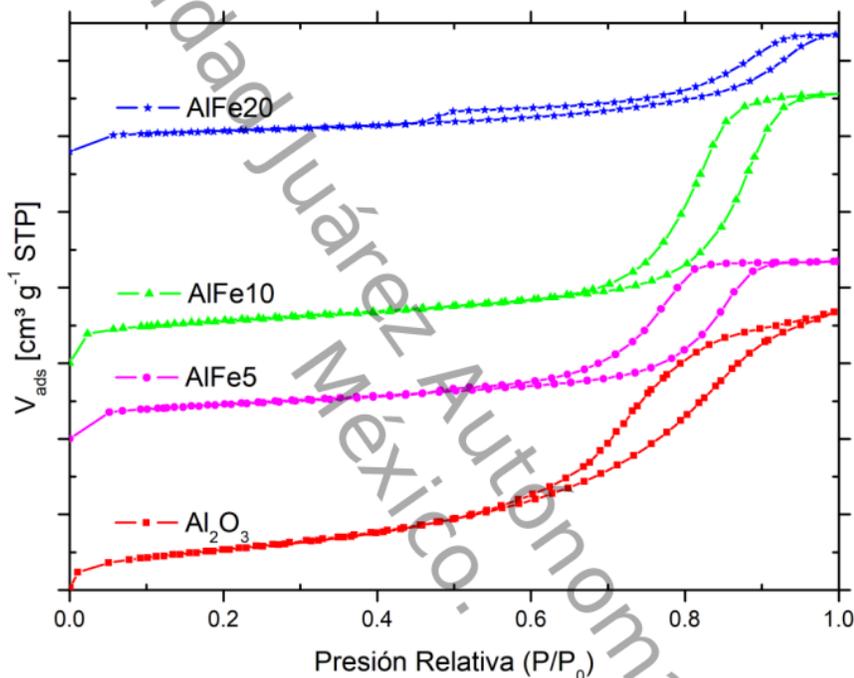


Figura 4.3 Propiedades texturales de la serie AlFe.

De las áreas superficiales y de acuerdo a la tabla antes mencionada, se puede observar que la alúmina es la que presentó mayor superficie ( $319 \text{ m}^2/\text{g}$ ), superando en 75% al material con mayor contenido de hierro (AlFe20). Por otro lado, de los óxidos binarios, el que presenta mayor superficie es AlFe10, pero con menor volumen de poro, en forma contraria, el que presenta mayor volumen de poro es el AlFe5 con  $0.181 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Tabla 4.1 Resultados de fisisorción de N<sub>2</sub> de las muestras Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y serie AlFe.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> (nm)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	319	0.728	10.6
AlFe5	78	0.181	14.2
AlFe10	95	0.010	16.3
AlFe20	47	0.117	19.7

La figura 4.4 nos muestra la distribución de tamaños de poro por el método JBH de los materiales sintetizados, de la cual se puede tener una mejor idea de la textura de los materiales. También se puede apreciar que sus tamaños de poro promedio tienen valores distintos y que los tamaños de mayor incidencia se localizan en 10.6, 14.2, 16.3 y en 19.7 nm para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlFe5, AlFe10 y AlFe20 respectivamente. Por lo tanto, estos resultados indican que los materiales sintetizados son mesoporosos (con valores de 2-50 nm).

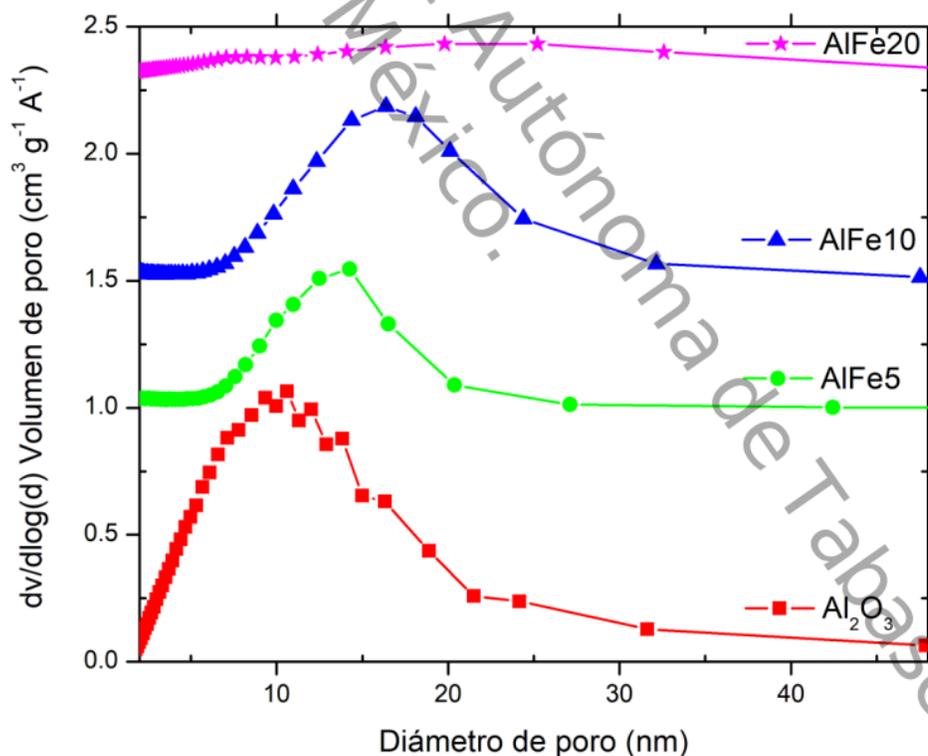


Figura 4.4 Distribución y tamaño de poro de la serie AlFe.

#### 4.1.4 Microscopia Electrónica de Barrido

A continuación, se presentan las micrografías de MEB de los óxidos mixtos correspondientes a la serie AlFe. La Figura 4.5 presenta la micrografía obtenida de material denominado AlFe5, el cual presenta una morfología general sin rugosidad en una partícula de aproximadamente  $625 \mu\text{m}^2$ . El análisis químico cualitativo muestra que el O y el Al se encuentran en cantidades mucho mayores que el Fe, lo cual coincide con las concentraciones iniciales de la síntesis. En este sentido, la cantidad de Fe para la síntesis de este material se encuentra distribuida en toda la partícula con excepción en la zona central donde aparecen ciertos huecos relacionados con la ausencia de Fe.

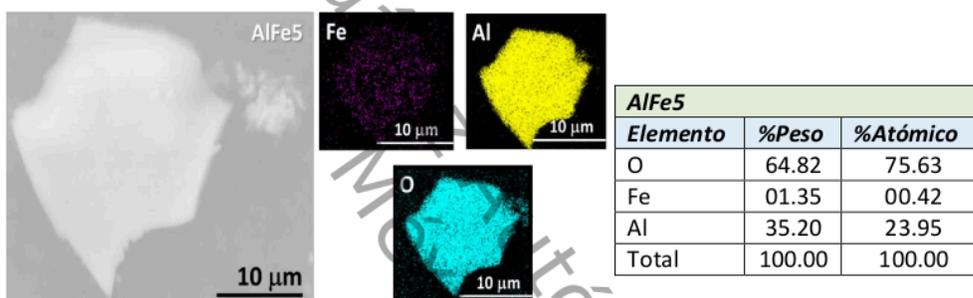


Figura 4.5 Micrografía MEB del óxido binario AlFe5 y composición química.

Con respecto al óxido mixto AlFe10 (Figura 4.6) en la que también se logran apreciar las imágenes de distribución del Fe, O y Al, se observa que el Fe se encuentra en menor abundancia en comparación con el O y el Al, formando islas que se exhiben muy dispersas en toda la partícula con algunos sitios que pueden tener ausencia de este metal. El material mixto AlFe10 en su partícula muestra una superficie lisa con una morfología irregular.

## Resultados y discusiones de caracterización físicoquímica

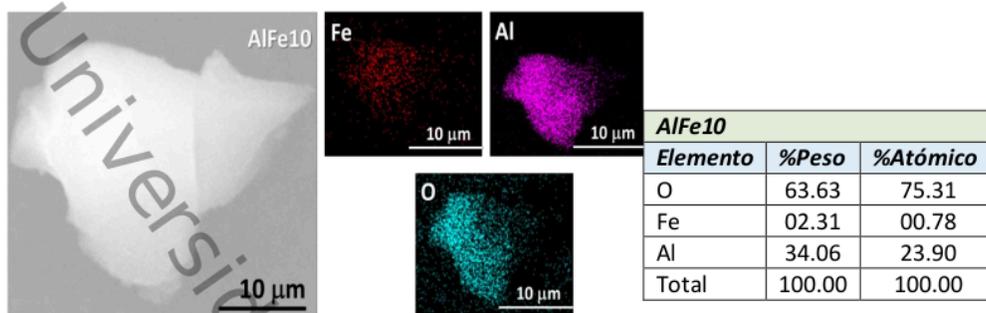


Figura 4.6 Micrografía MEB del óxido binario AlFe10 y composición química.

Por último, la Figura 4.7 hace referencia al óxido binario con 20% de contenido en hierro, donde éste presenta una mayor cantidad comparado con las imágenes de distribución de los materiales AlFe5 y AlFe10 y una dispersión o distribución más homogénea con pocos sitios de Fe. El Al y el O continúan presentando mayor abundancia en toda la partícula que no exhibe porosidad acompañada de algunas pequeñas protuberancias en su superficie.

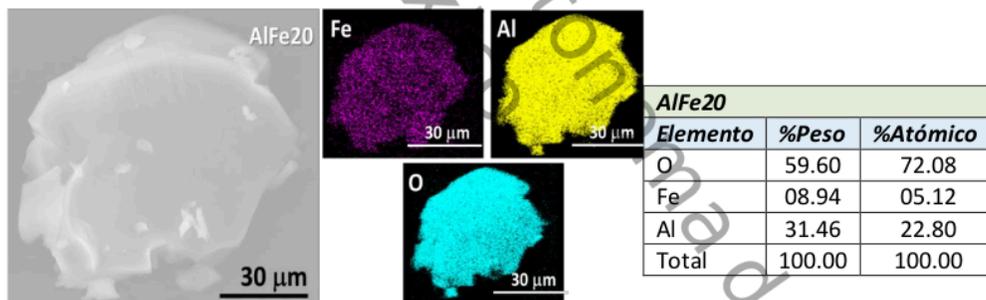


Figura 4.7 Micrografía MEB del óxido binario AlFe20 y composición química.

Estos análisis en resumen indican que las tres muestras de esta serie presentaron diferentes formas, además de exhibir dispersión y composición química acordes a lo esperado para cada uno de los óxidos binarios, principalmente con la presencia de hierro.

### 4.1.5 Microscopia Electrónica de Transmisión

Las siguientes figuras hacen referencia a las micrografías MET de la serie denominada AlFe tomadas con diferentes aumentos y para todos los casos se presenta el patrón de difracción. La micrografía correspondiente al óxido mixto AlFe<sub>5</sub> se presenta en la Figura 4.8. Su distancia interplanar es de 0.28 Å.

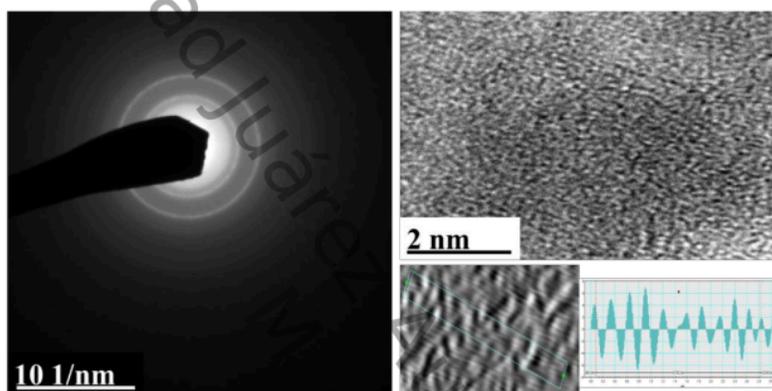


Figura 4.8 Micrografía MET del óxido binario AlFe<sub>5</sub>.

La siguiente micrografía corresponde al óxido mixto con 10% en contenido en hierro que cuenta con una distancia interplanar de 0.43 Å.

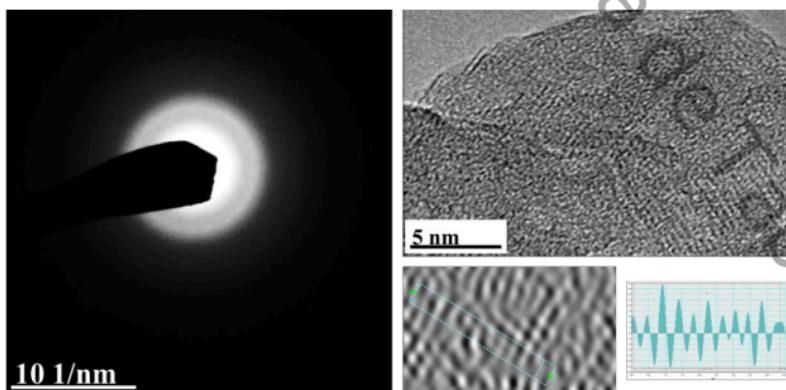


Figura 4.9 Micrografía MET del óxido binario AlFe<sub>10</sub>.

De la muestra AlFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4.10) después de su análisis con el software Digital Micrograph se determinó que cuenta con una distancia interplanar de 34.14 Å de acuerdo a los datos proporcionados en el histograma de la imagen inferior.

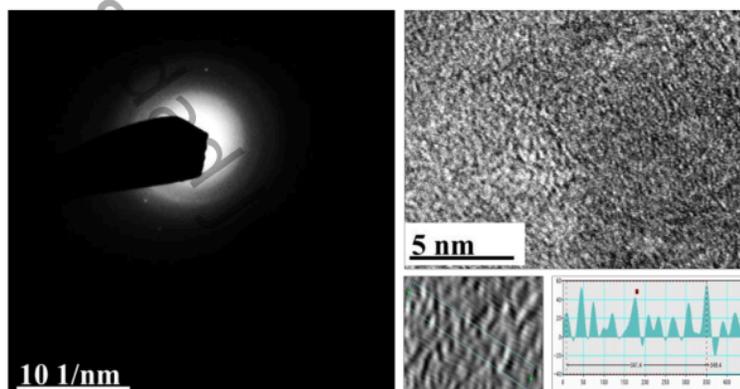


Figura 4.10 Micrografía MET del óxido binario AlFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 4.2 Caracterizaciones realizadas al óxido binario ZrO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 4.2.1 Difracción de Rayos X

El patrón DRX de la serie de ZrFe (Figura 4.11) muestra picos bien definidos para la fase tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>) de ZrO<sub>2</sub> [JCPDS 80-0965] a  $2\theta = 30.2^\circ, 34.6^\circ, 35.3^\circ, 50.3^\circ, 50.7^\circ, 59.3^\circ, 60.2^\circ, 62.9^\circ$  y  $74.5^\circ$ , aunque el óxido simple presenta también señales de la fase monoclinica (m-ZrO<sub>2</sub>) de la zirconia o también denominada como baddeleyita (JCPDS 37-1484), con su pico característico sobre  $28.2^\circ$  (mayor intensidad) y los situados sobre  $2\theta = 24.4^\circ, 31.4^\circ, 34.1^\circ, 34.3^\circ, 35.9^\circ, 38.5^\circ, 41.1^\circ, 45.5^\circ, 50.1^\circ, 54.1^\circ, 55.4^\circ, 60^\circ$  y  $65.7^\circ$ .

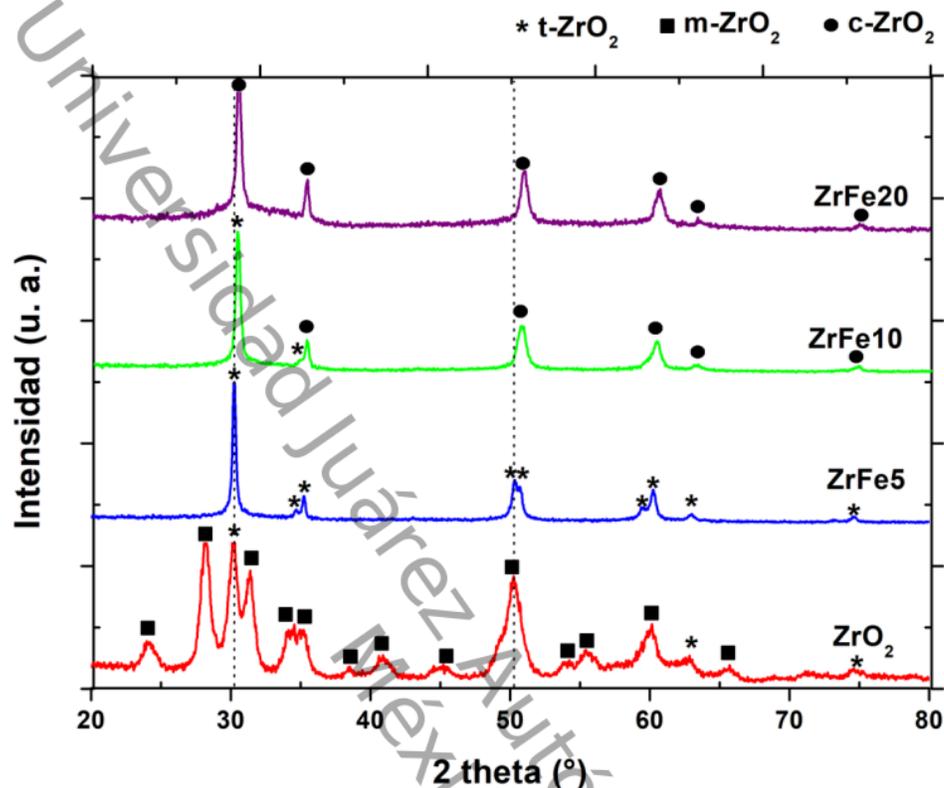


Figura 4.11 DRX de las muestras ZrFe a 5, 10 y 20% Fe.

Se aprecia que para las tres muestras binarias sus señales están situadas aproximadamente sobre los mismos ángulos y es el material ZrFe10 el que presenta mayores intensidades en todos sus picos.

El  $\text{ZrO}_2$  tiene tres fases cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica ( $\text{c-ZrO}_2$ ), que varían al aumentar la temperatura, siendo la tetragonal y la cúbica las que se presentan a mayores temperaturas. Algunos autores (Haman, 1991; Di Gregorio, 2004; Gusev, 1996) han reportado que es posible obtener las fases tetragonal y cúbica a temperaturas más bajas como consecuencia del método de preparación, a efectos paramagnéticos y a las impurezas o a algunos iones metálicos presentes en las sales precursoras que estabilizan las fases, provocando que las reflexiones de éstas puedan ser detectadas por DRX.

Lo anterior justifica que la muestra ZrFe20 presenta fase cúbica (Khitrova, 1985; Garg, 2014) y el pico más intenso coincide en  $30.5^\circ$  junto con los situados en  $35.4^\circ$ ,  $50.9^\circ$ ,  $60.5^\circ$ ,  $63.5^\circ$  y  $74.8^\circ$  como los más representativos, de acuerdo a la carta JCPDS 900-9052. En esta muestra se identifica formación de magnetita y puede existir formación de  $\text{FeZr}_2$  con su señal más intensa localizada en  $35.3^\circ$ . Los otros materiales podrían presentar formación de  $\text{FeZr}_2$ , cuyos picos se traslapan con de la t- $\text{ZrO}_2$ , siendo el principal el localizado a  $35.3^\circ$  y el ZrFe10 también puede exhibir señales de formación de  $\text{FeZr}_4$  con su señal más intensa en  $34.7^\circ$  y se ajusta también en  $37.7^\circ$  y  $41.7^\circ$ , así como también hay coincidencias con los ángulos cercanos en  $34.7^\circ$ ,  $36.5^\circ$  y  $41.8^\circ$  del compuesto  $\text{FeZr}_3$ . Por otra parte, ZrFe10 al igual que el óxido mixto con 20% de hierro también presenta fase cúbica en su estructura mayormente, mostrando coexistencia de la fase tetragonal como se observa en la figura correspondiente.

#### 4.2.2 Espectrometría Raman

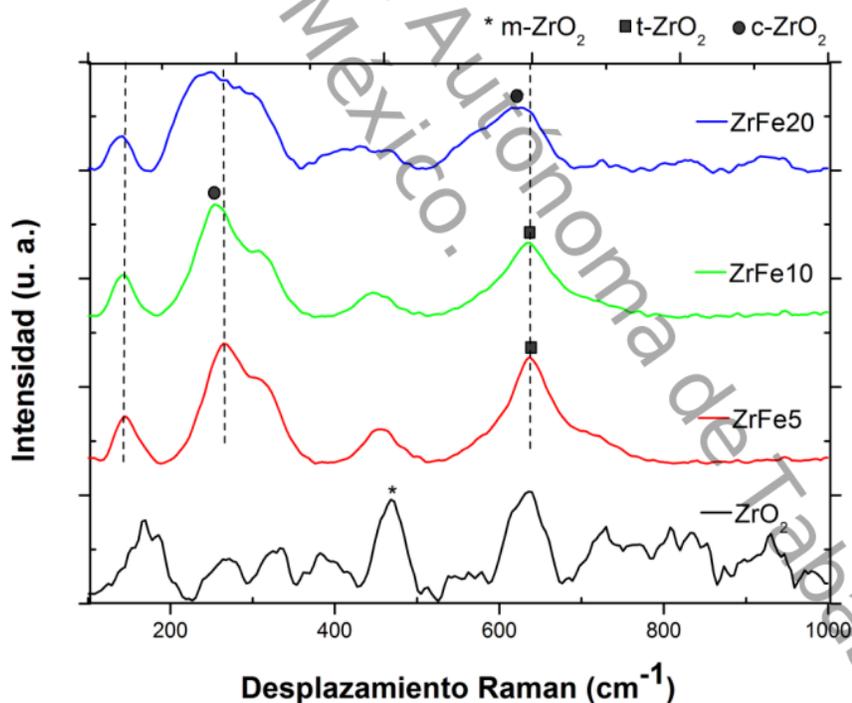


Figura 4.12 Espectrometría Raman de los materiales  $\text{ZrO}_2$  y de la serie ZrFe.

La Figura 4.12 presenta los espectros Raman del  $ZrO_2$  y la serie de materiales  $ZrFe$  mostrando que el  $ZrO_2$  presentan señales asociados con la fase monoclinica (t- $ZrO_2$ ) en concordancia con lo observado por DRX. El óxido mixto de 5 % de hierro exhibe 5 picos bien definidos sobre 149, 267, 329, 476 y 664  $cm^{-1}$  que tienen coincidencia con los desplazamientos del espectro Raman en fase tetragonal (Adar, 2014). Para el material  $ZrFe_{10}$  muestra los mismos picos observados en el óxido  $ZrFe_5$  pero con un corrimiento en dos de los picos, indicando la presencia de una coexistencia de dos fases, la tetragonal y la cúbica. Para el caso del espectro Raman del material  $FeZr_{20}$  se observa los mismo picos pero con ensanchamiento y corrimientos hacia el lado izquierdo del espectro, indicando la presencia de la fase cúbica. Por último, De acuerdo a Adar, también es común que dos fases puedan existir en un cristal continuo debido a que hay planos cristalográficos específicos donde las colocaciones atómicas son las mismas para ambas fases y esto posibilita que una fase pueda cambiar a otra.

Gazzoli et al. (Gazzoli D, 2007) informaron que el pico Raman a  $\sim 149\text{ cm}^{-1}$  es común tanto para las fases tetragonal como cúbica, y  $ZrO_2$  cúbico presenta la banda fuerte entre 607 y 617  $cm^{-1}$ , mientras que  $ZrO_2$  tetragonal exhibe varias bandas afiladas bien definidas debido a la simetría de reducción (Chervin CN, 2005). Además, los picos altamente intensos a  $\sim 292$  y  $\sim 636\text{ cm}^{-1}$  son las bandas características principales de  $ZrO_2$  tetragonal. De esta manera las señales que se presentan están acordes a espectros reportados en otras literaturas. Por otra parte, Yamamoto (Yamamoto, 1999) informó que la fase de  $ZrO_2$  tetragonal muestra una banda fuerte de Raman a 263  $cm^{-1}$  y varias otras bandas a 148, 325, 472, 608 y 640  $cm^{-1}$ .

### 4.2.3 Fisorción de $N_2$

A continuación, se describen las isothermas de adsorción para el grupo de materiales (Figura 4.13), que en su mayoría presentan claramente isothermas tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Thommes, 2015) que indica que los materiales son mesoporosos (2-50 nm) y que puede comprobarse con los resultados de la tabla de fisorción de  $N_2$  (Tabla 4.2). Se observa que el grupo de los óxidos mixtos tienen menor superficie que el óxido puro ( $ZrO_2$ ) y se nota una gran diferencia respecto al volumen de

poro del 99% entre la zirconia y el FeZr10. La muestra FeZr20 presentó una leve disminución aproximada del 5% en su superficie comparada con la del  $ZrO_2$ , pero tanto el volumen de poro y tamaño de poro, descendieron considerablemente. En cambio, el material FeZr10 presenta una baja área superficial, con una diferencia de más del 50% respecto al material mixto FeZr5 con volumen de poro muy pequeño como posible consecuencia de que polvos muy gruesos pueden ocasionar áreas superficiales de pocos centímetros por gramo. Se aprecia igual que la mayor adsorción del gas se inicia en  $P/P_0 = 0.45-0.47$ . El material FeZr5 y FeZr20 presentan inconfundiblemente lazos de histéresis tipo H2 y el óxido puro, H1. La distribución de tamaño se puede apreciar en la Figura 4.14, con los valores de mayor incidencia de 8.1 nm para  $ZrO_2$ , de 5.6, 3.2 y 2.7 nm para FeZr5, FeZr10 y FeZr20 respectivamente. Se puede observar que el mayor tamaño de poro es de la zirconia y conforme crece la concentración de hierro en las muestras de los óxidos binarios, el tamaño de poro fue descendiendo.

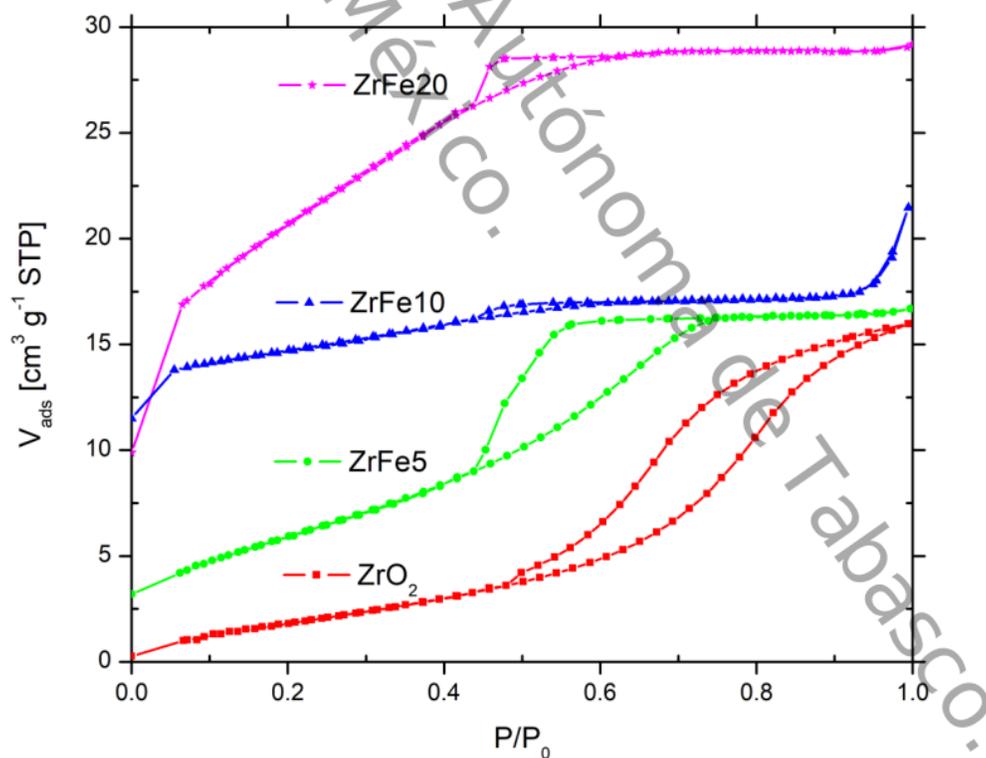


Figura 4.13 Propiedades texturales de la serie ZrFe.

La siguiente tabla muestra los datos obtenidos por fisisorción de nitrógeno de cada una de las muestras de la serie ZrFe.

Tabla 4.2 Resultados BET de las muestras serie FeZr.

Muestra	$S_{BET}(m^2 g^{-1})$	$V_p (cm^3 g^{-1})$	$D_p (nm)$
ZrO <sub>2</sub>	54	0.109	8.1
FeZr5	25	0.027	5.6
FeZr10	12	0.001	3.2
FeZr20	52	0.034	2.7

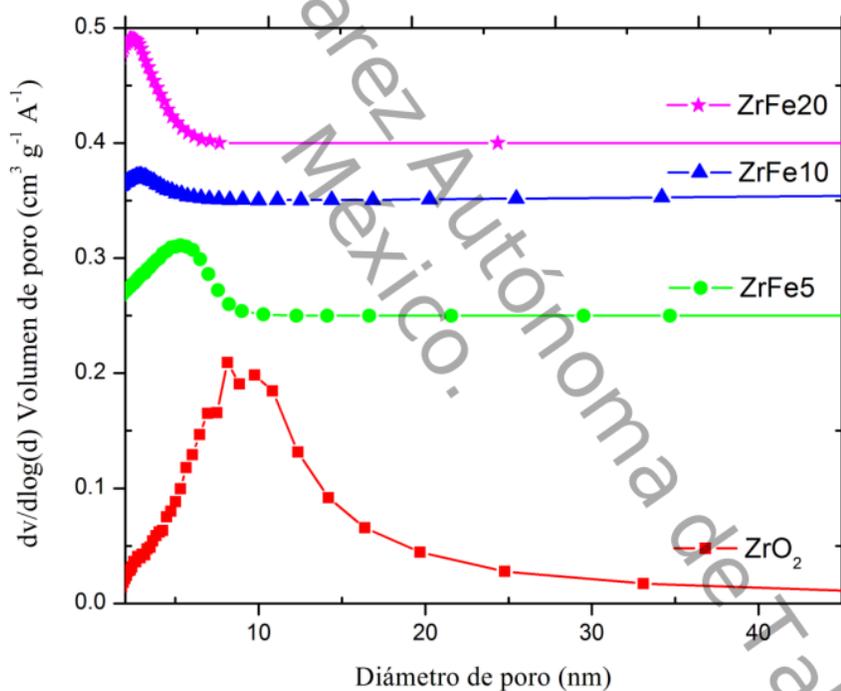


Figura 4.14 Distribución de tamaño de poro de la serie ZrFe.

#### 4.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido

Las siguientes imágenes corresponden a las micrografías de los materiales ZrFe5, ZrFe10 y ZrFe20 presentando diferentes morfologías de acuerdo a cada uno de los materiales. La primera figura hace referencia a la micrografía del material ZrFe5 y a las

## Resultados y discusiones de caracterización físicoquímica

imágenes de distribución química identificadas con el símbolo del elemento a que se refiere, (Figura 4.15) en la que se puede observar una muy buena dispersión del Fe, Al y O en la partícula, donde el hierro se encuentra en menor cantidad. El material presenta una morfología no porosa acompañada de una especie de pequeños coágulos en su superficie y exhibiendo una forma irregular que se asemeja a la de un capullo.

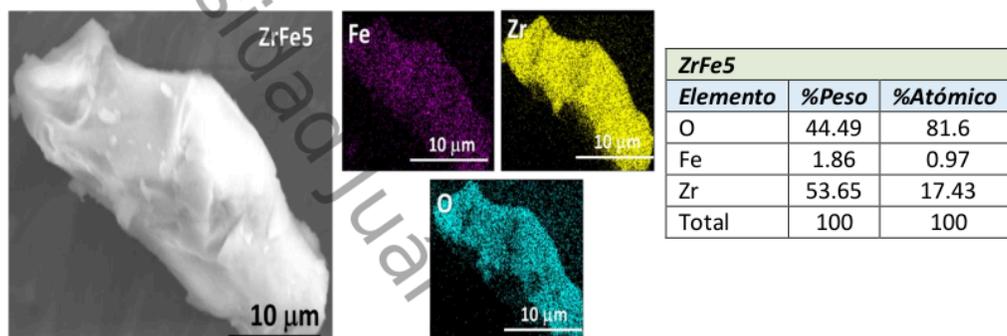


Figura 4.15 Micrografía SEM del óxido binario ZrFe5.

En cambio, el óxido mixto ZrFe10 (Figura 4.16) presenta en su partícula, una morfología más regular, lisa y parecida a un cubo, con una alta distribución de su composición química como se observa en las imágenes de Fe, Zr y O. Partiendo desde el centro a la derecha para el caso del Fe, se puede notar una mayor cantidad de sitios ocupados por este metal que en el lado izquierdo. El Zr y el O además de exhibir una gran dispersión en toda la partícula, también muestra mayor abundancia como se esperaría de acuerdo a la manera en que se sintetizó el material.

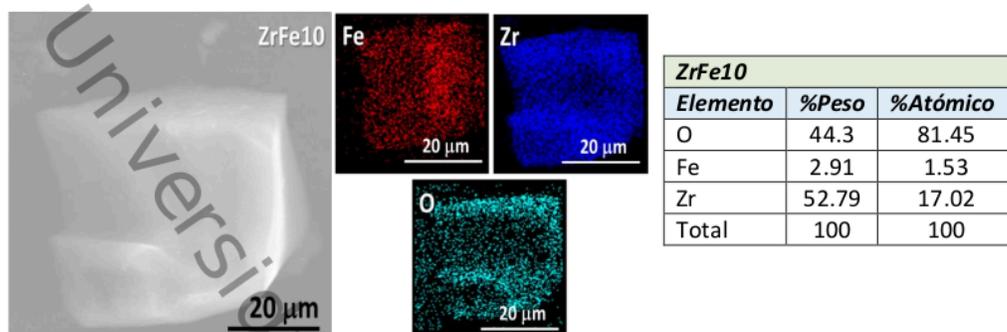


Figura 4.16 Micrografía SEM del óxido binario ZrFe10.

Por último, para el material con mayor cantidad de hierro, en su micrografía (Figura 4.17) se observa una partícula pentagonal con pequeños cúmulos en su superficie y un área aproximada de  $850 \mu\text{m}^2$ . Del lado derecho de la micrografía se encuentran las imágenes de composición química que muestran la distribución del Fe, Zr y O en la partícula del óxido binario, de los cuales se nota que el O está muy disperso dando lugar a pensar que se encuentra en menor cantidad que los otros dos. El Fe y el Zr presentan una distribución más uniforme en la que el Zr se encuentra en mayor afluencia, lo que conlleva a tener menos sitios vacíos.

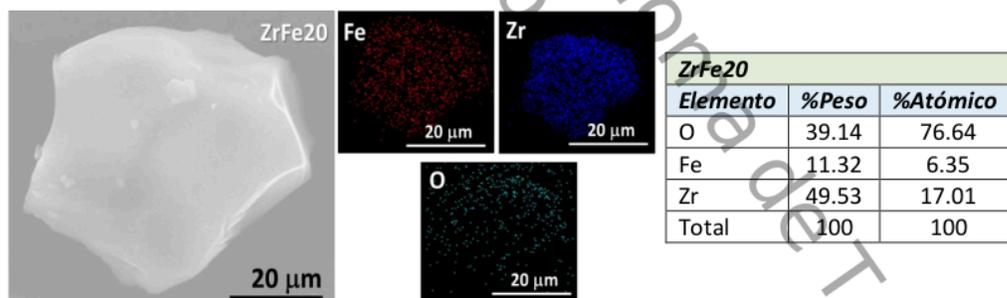


Figura 4.17 Micrografía SEM del óxido binario ZrFe20.

## Microscopia Electrónica de Transmisión

A continuación, se muestran las micrografías TEM correspondiente a la serie de materiales ZrFe5, ZrFe10 y ZrFe20 que se observará que presenta policristalinidad. La Figura 4.18 hace referencia a la micrografía del óxido binario denominado ZrFe5 que

presenta pequeños cristales en su superficie que al parecer están exhibiendo anisotropía, con una distancia interplanar calculada de 2.77 Å.

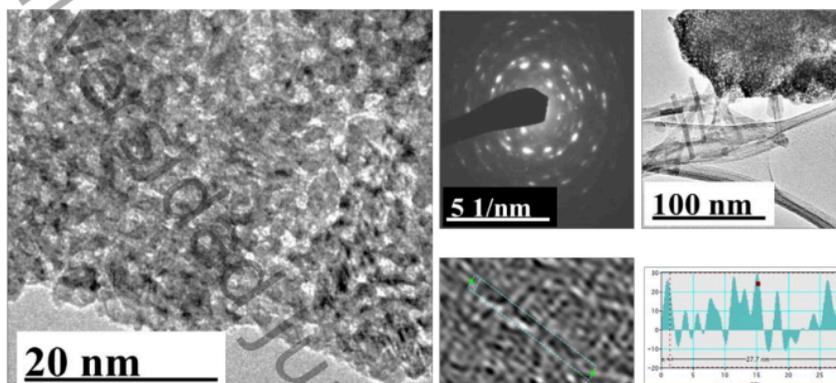


Figura 4.18 Micrografía TEM del óxido binario ZrFe5.

La Figura 4.19 presenta la micrografía del material mixto ZrFe10, al observar la figura de 200 nm se puede decir que la partícula tiene forma de barra con algunas formaciones granulares en su superficie con presencia de cristales sobre todo a las orillas de la partícula. La distancia interplanar calculada es de 4.78 Å. La topografía mostrada es similar a la que presenta Pravin Narwankar (Narwankar, P. et al., 1997) para el material con composición 10:90 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZrO<sub>2</sub> que explica que acorde al área seleccionada de difracción solo la fase metaestable (Zr,Fe)O<sub>2</sub> pudo ser detectada, así como la clara reflexión característica de la fase tetragonal del ZrO<sub>2</sub>.

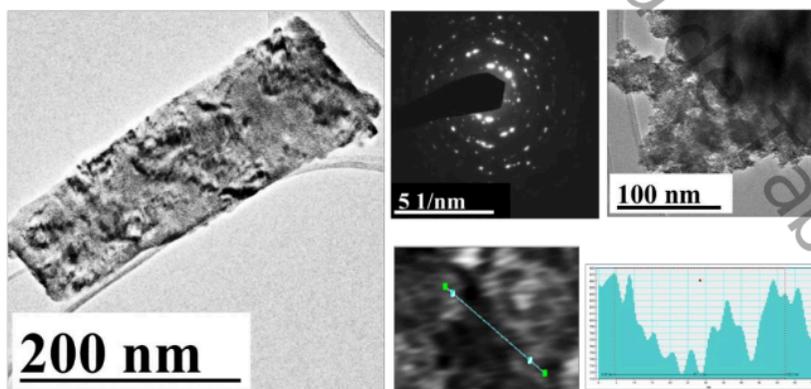


Figura 4.19 Micrografía TEM del óxido binario ZrFe10.

Para finalizar con la serie ZrFe bajo esta técnica de caracterización, a continuación, se muestra la micrografía del material ZrFe con mayor contenido de hierro (Figura 4.20), en la cual se siguen observando algunos granos de cristales. La distancia interplanar calculada es de 0.28 Å.

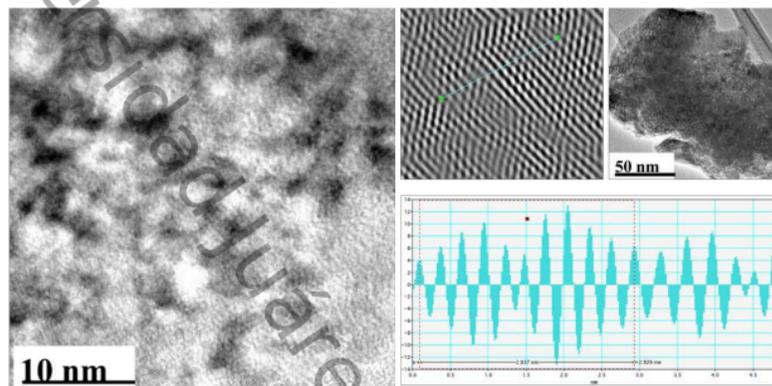


Figura 4.20 Micrografía TEM del óxido binario ZrFe<sub>20</sub>.

Referencias

- Adar, F. (2014, Octubre). Spectroscopy Solution for materials. *Molecular spectroscopy workbench Raman spectra of metal oxides*. New Jersey, E.U.A.
- Al-Daous, M. A., Manda, A. A., & Hattori, H. (2012). Acid–base properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported gold nanoparticles. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 512.
- Bell, N. C. (1998). Size control of  $\alpha$ -alumina particles synthesized in 1,4-butanediol solution by  $\alpha$ -alumina and  $\alpha$ -hematite seeding. *Journal of American Ceramic Society*, 1411-1420.
- Chervin CN, C. B. (2005). Aerogel synthesis of yttria-stabilized zirconia by a non-alkoxide sol-gel route. *Chem Mater*, 17, 3345-3351.
- Davydov, A. (2003). In *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. Chichester: John Wiley & Sons.
- Deo, G. H. (1990). Raman spectroscopy of vanadium oxide supported on alumina. *American Chemical Society*, 317-328.
- Di Gregorio, F. K. (2004). Activation and isomerization of hydrocarbons over WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst I. Preparation, characterization, and X-ray photoelectron spectroscopy studies. *Journal of catalysis*, 45-55.
- Garg, N. B. (2014). Study of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> interface of ZrO<sub>2</sub> coating grown by hydrothermal process on stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, 8.
- Gazzoli D, M. G. (2007). Raman and X-ray investigations of the incorporation of Ca<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> in the ZrO<sub>2</sub> structure. *Raman Spectroscopy*, 38, 824-831.
- Gusev, V. F. (1996). Mechanical Stability of Pure Silica Mesoporous MCM-41 by Nitrogen desorption and Small-Angle X-ray Diffraction Measurements. *J. Phys Chem*, 1985-1988.
- Haman, D. (1991). Tesis doctoral. Lyon, Francia.
- Hernández Enríquez, J. G. (2008). Síntesis y Caracterización de nanopartículas de N-TiO<sub>2</sub>-anatasa. *Superficies y vacío*, 21, 1-5.
- Khitrova, V. K. (1985). *Sov. Phys. Crystallogr.*, 70-73.
- Kingley, J. P. (1988). A novel combustion process for the synthesis of fine particle  $\alpha$ -alumina and related oxide materials. *Material letters*, 427-432.
- Kiyohara, P. S. (2000). Structure, surface area and morphology of aluminas from thermal decomposition of Al(OH)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> crystals. *An. Acad. Bras. Ci.*, 471-495.

- López-Delgado, A. F.-A. (2012). Synthesis of  $\alpha$ -alumina from a less common raw material. *J Sol-Gel Sci Technol*, 162-169.
- Meor, Y. M. (2007). Synthesis of alumina using the solvothermal method. *The malaysian journal of analytical science*, 262-268.
- Mortensen, A. (1991). Raman spectra of amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  obtained by visible and infrared excitation. *Journal of Raman spectroscopy*, 22, 47-49.
- Mortensen, A. C. (1993). Broad background bands in Raman spectra of alumina studied by both visible and near-infrared excitation. *Journal of Raman Spectroscopy*, 667-673.
- Muñoz, H. P. (2001). Síntesis de alúmina a partir de la solución ácida de  $\text{AlCl}_3$  y caracterización por DRX. *Rev.Per.Quim.Ing.Quim*, 68-71.
- Narwankar, P. et al. (1997). Microstructure evolution of  $\text{ZrO}_2$ -( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Material synthesized with solutions precursors. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1684-1690.
- Österlund, L. (2009). Fourier-Transform infrared and Raman spectroscopy of pure and doped  $\text{TiO}_2$  photocatalyst. In L. Vayssieres (Ed.), *On solar hydrogen and nanotechnology*. Joh Wiley and sons.
- Roy, A. S. (1995, Marzo). Phonons and fractons in sol-gel alumina: Raman study. *Pramana: Journal of physics*, 44, 201-209.
- Shibli, S. S. (2013). Development of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  mixed oxide incorporated NiP coating for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *International journal of hydrogen energy*, 2271-2282.
- Thomson, M. K.-R. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 1-19.
- Yamamoto, T. e. (1999). Structural analysis of iron and manganese species in iron- and manganese-promoted sulfated zirconia. *J. Phys. Chem. B*, 103, 2385-2393.
- Zoppi, A. L. (2006). Micro-Raman study of aluminium-bearing hematite from the slip of Gaul sigillata wares. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1131-1138.



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

# Capítulo 5

## Reacción de hidrogenación de $\text{CO}_2$ : Actividad catalítica

Como se mencionó en el capítulo 3, la evaluación de los catalizadores se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo descendente, bajo las mismas condiciones de presión (2 MPa), temperaturas (280, 300, 320 y 340 °C) y relación de alimentación de H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> para todas las muestras. Los valores de las áreas cromatográficas para FID y TCD se obtuvieron con un cromatógrafo Agilent 7890A con un sistema para el análisis de gases de refinería. Una descripción detallada del mecanismo de hidrogenación de CO<sub>2</sub> en el proceso de reacción considerando catalizadores de Fe es explicado por Riedel y colaboradores (Riedel, T. et al., 2003) demostrando que las etapas de síntesis de hidrocarburos con óxidos de hierro pueden dividirse en cinco periodos con diferente cinética. Primero, los reactantes se adsorben sobre el catalizador y la carbonización de éste es una fase predominante. En la segunda y tercera etapas, los productos de la reacción de RWGS dominan durante la deposición del carbono en curso. Posteriormente, la actividad FT se desarrolla hasta el estado estacionario y así se mantiene hasta el quinto período. Las fases de hierro del catalizador que se reducen antes de la reacción consisten principalmente en  $\alpha$ -Fe y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Con el tiempo, se consumen estas fases y se forma una nueva fase de hierro amorfo, probablemente *oxidico*, que parece ser activa para la reacción de RWGS. La actividad FT comienza bajo la formación de carburo de hierro (Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>) por una reacción de hierro con carbono a partir de la disociación de CO. A continuación, se presentan los resultados obtenidos durante la reacción catalítica para las muestras sintetizadas.

### 5.1 Serie AlFe

Los productos detectados bajo las condiciones de presión a 2 MPa fueron alcanos y alquenos. En la Figura 5.1 se pueden apreciar los productos obtenidos en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la serie de materiales AlFe durante el tiempo de reacción, donde el metanol es uno de los productos principales. En la Figura 5.1a hace referencia a la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que conforme aumenta la temperatura de reacción (cada barra representa las temperaturas consideradas de 280, 300, 320 y 340 °C respectivamente), la conversión a metanol disminuye hasta en un 10%. Para el caso del CO la tendencia también es a disminuir un 80%, considerando igual que las cantidades son muy pequeñas. Al analizar el metano, se observa claramente el aumento a través del tiempo y de la temperatura, pasando de 1.7 a 9.9%. Otro de los productos es el etileno, que también

## Reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>: actividad catalítica

asciende de 0.4 a 2.7% y por último para todos los demás productos se aprecia un incremento en su conversión desde 0.1 a 0.9%. Para el material AlFe10 (Figura 5.1b) presenta la misma tendencia observada con la alúmina, es decir, el mismo comportamiento con el metanol, que acorde avanza la reacción éste disminuye su conversión. Para los demás productos que lo integran se observa una menor conversión a CO y un mejor rendimiento hacia los demás productos. Para los casos de las muestras AlFe5 y AlFe20, las tendencias son similares entre ellas, observándose que el metanol incrementa conforme transcurre la reacción de hidrogenación con pequeños descensos para CO, metano, etileno y las cadenas C<sub>2+</sub>.

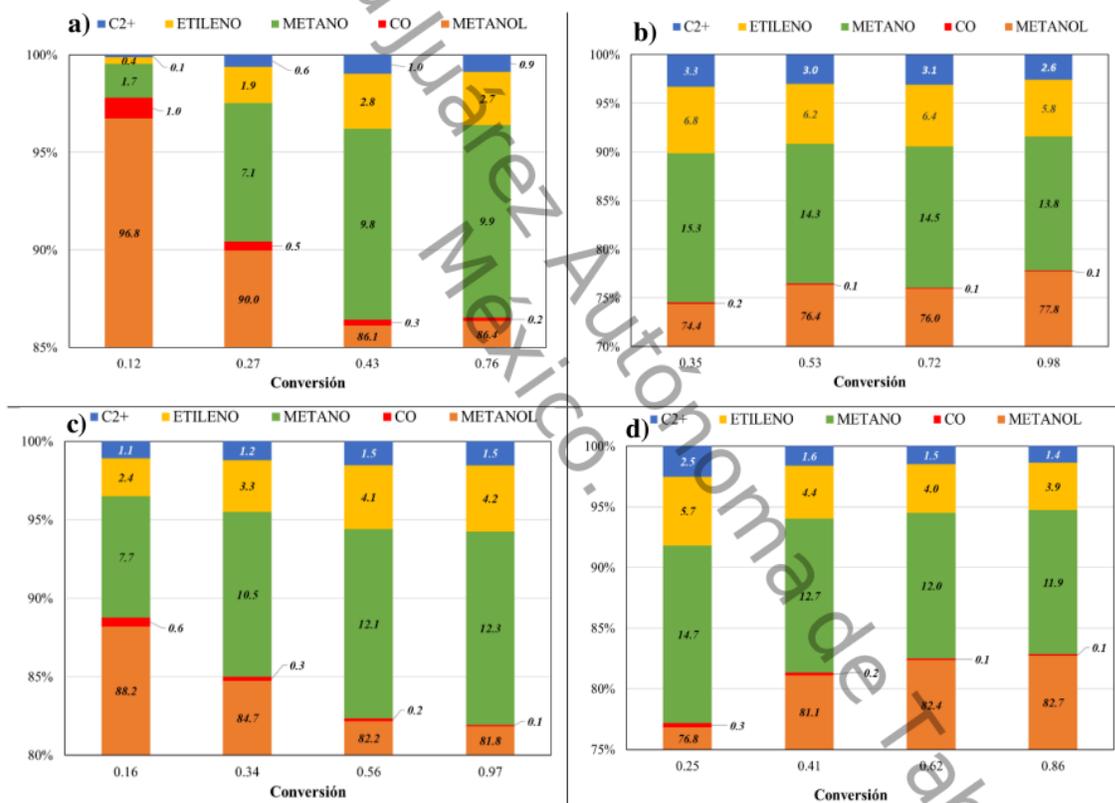


Figura 5.1 Productos obtenidos en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> para el material AlFe: a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) AlFe5, c) AlFe10 y d) AlFe20.

De esta serie, el material que presentó mayores conversiones a C<sub>2+</sub>, metano y etileno es el AlFe5 probablemente a la alta dispersión observada por MEB, que dio como resultado un tamaño de partícula más pequeña de hierro, lo que posiblemente contribuyó a la

## Reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>: actividad catalítica

formación de partículas de carburo de hierro más pequeñas que exhiben mayor actividad en la conversión del CO<sub>2</sub> (Ding, 2014). Por otro lado, la muestra AlFe20 presentó mayor conversión a metanol al finalizar la reacción (82.7%), aunque AlFe10 presentó mayores porcentajes al inicio de la reacción (entre 280 y 300 °C).

### 5.2 Serie ZrFe

La figura 5.1a muestra al sistema ZrO<sub>2</sub> con una alta conversión a metanol con la diferencia que, durante la reacción de hidrogenación como función de la temperatura y el tiempo, los niveles de conversión de éste se mantienen casi constante. Por otro lado, se observa una alta conversión a C<sub>2+</sub> en comparación con la alúmina como óxidos simples.

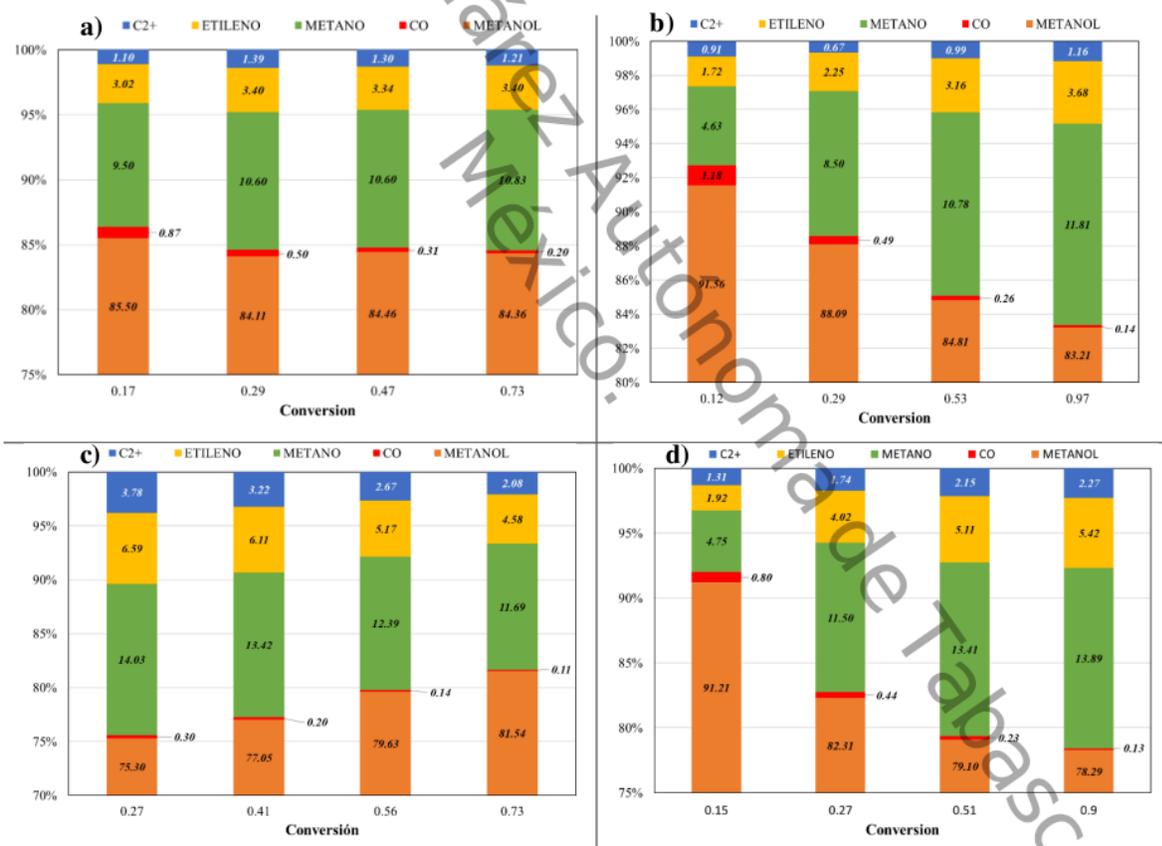


Figura 5.2 Productos obtenidos en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> para el material ZrFe: a) ZrO<sub>2</sub>, b) ZrFe5, c) ZrFe10 y d) ZrFe20.

Ahora bien, para los casos de las muestras mixtas de la serie ZrFe se puede apreciar que el material que presentó mayores conversiones a C<sub>2+</sub> durante el tiempo de reacción fue la muestra ZrFe10 (Figura 5.2c), excepto cuando ésta se desarrolló a 340 °C que mostró un desempeño menor que para el material ZrFe20 a la misma temperatura. La mayor conversión a metanol la obtuvo el material ZrFe5 como se puede apreciar en la Figura 5.2b iniciando con 91.56% y finalizando con 83.21%. Algo notorio es que el material ZrFe10 a diferencia del resto de la serie e incluso del ZrO<sub>2</sub>, su conversión a metanol incrementa conforme se desarrolla la reacción, caso contrario de los demás materiales, además de ser el material que presentó menores porcentajes de CO, esto posiblemente a que las propiedades físicoquímicas del hierro y a actividad catalítica en la síntesis de metanol está estrechamente influenciada por la fase de zirconia como lo demostró Witoon (Witoon & Chareonpanich, 2016). Con respecto al etileno, ZrO<sub>2</sub> presenta entre 3.02 y 3.40% de conversión, ZrFe5 entre 1.72 y 3.68%, ZrFe20 entre 1.92 y 5.42%, y por último ZrFe10 que presenta un decremento entre 6.59 y 4.58%.

Como se puede apreciar, el metanol fue uno de los principales productos obtenidos en ambas series de catalizadores. Ning (Ning, 2017) bajo las siguientes condiciones H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 2, 1.6 MPa, haciendo uso de hierro y promotores de Zn, K, Cu y SiO<sub>2</sub> logró obtener conversiones de 27.6% y 35.8% de CO<sub>2</sub> y selectividades de 22.2 y 27.3% para metano, resultados ligeramente por encima de los obtenidos en este trabajo de tesis. Además, de acuerdo al método de preparación de los catalizadores, Ning (Ning, 2017) obtuvo 27.5 y 31.7% para C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y de 9.03 y 8.77% para C<sub>5+</sub>, muy por encima de los porcentajes obtenidos en este trabajo. Por otra parte, Bahruji (Bahruji, 2016) trabajó con catalizadores de 5% Pd/ZnO por dos métodos de preparación para obtención de metanol, mediante el método de impregnación por lo que las conversiones de CO<sub>2</sub> no alcanzaron el 10%. De las 5 temperaturas de reacción manejadas en dicho trabajo, tres no lograron conversión a CH<sub>3</sub>OH, una alcanzó el 2% y la última 26%, el resto fue CO (74 – 100%). El segundo método brindó mejores resultados alcanzando conversiones de 48 - 72% de CH<sub>3</sub>OH y la diferencia corresponde a CO. Mientras tanto, con Xie (Xie, 2017), la selectividad C<sub>2+</sub> varía del 6.9% al 12.4% y la selectividad C<sub>5+</sub> entre 2.6% y 7.4%, con mayores porcentajes hacia CH<sub>4</sub> (19.8 – 30.7%) haciendo uso de catalizadores de hierro con alúmina. En cambio,

Phongamwong (Phongamwong, 2017) con catalizadores de CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> para los seis catalizadores sintetizados, sólo tres productos fueron encontrados, el metanol, el monóxido de carbono y el agua, de acuerdo con sus condiciones de estudio, obteniendo selectividades de metanol entre 10 y 70% dependiendo de la temperatura de reacción (200 – 280° C). Por lo que, en este trabajo, con materiales mixtos se pudieron obtener una variedad de productos que otros trabajos logran convertir usando diferentes métodos de síntesis.

### 5.3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la figura 5.3 se muestran los productos obtenidos durante la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> para el óxido de hierro preparado bajo la misma técnica, con la finalidad de hacer una comparativa de resultados con respecto a los óxidos mixtos ya mostrados. Se puede observar fácilmente que la conversión al gas CO disminuyó significativamente al término de la reacción. La mayor conversión para este caso también fue a metanol, situándose sobre 81% en todos los casos, aunque a mayor temperatura presentó menor porcentaje. La conversión a metano aumentó aproximadamente en 6% en la última rampa de reacción. El etileno también presentó un incremento conforme se llevaba a cabo la reacción de hidrogenación situándose en 3.93% al finalizar. Con respecto a los demás productos (C<sub>2+</sub>) su tendencia igual fue a crecer, donde se registró una leve disminución entre los 300 y 320 °C como se observa en la figura.

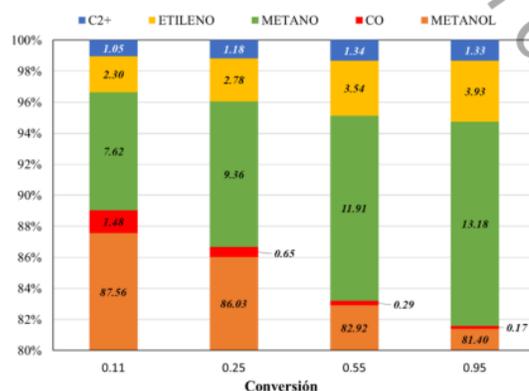


Figura 5.3 Productos obtenidos en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> para el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Albrecht (Albrecht, 2017) demostró que, dependiendo de la técnica de preparación de este óxido, se obtendrán mejores resultados, argumentando que el método de preparación tiene un efecto decisivo sobre la selectividad para los productos deseados donde hace una comparativa de sus materiales Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_CT600 y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_CT900 con resultados de otras literaturas cuando el óxido está dopado.

### Referencias

- Albrecht, M. (2017). Unexpectedly efficient CO<sub>2</sub> hydrogenation to higher hydrocarbons over non-doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 119-126.
- Bahruji, H. B. (2016). Pd/ZnO catalysts for direct CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Journal of Catalysis*, 14.
- Ding, F. e. (2014). CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over iron-based catalyst: Effects of physicochemical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 17563–17569.
- Ning, W. W. (2017). The effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal phases on CO<sub>2</sub> hydrogenation. *PLoS ONE*, 12.
- Phongamwong, T. C. a. (2017). CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over CuO–ZnO–ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> catalysts: Effects of SiO<sub>2</sub> contents. *Chemical Engineering Journal*, 692-703.
- Riedel, T. et al. (2003). *Top catal.*, 41-54.
- Witton, T. C., & Chareonpanich, M. L. (2016). CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZrO<sub>2</sub> catalyst: Effects of zirconia phases. *Chemical Engineering Journal*, 327-336.
- Xie, T. W. (2017). CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over alumina-supported iron catalyst: Effect of support pore size. *Journal of CO<sub>2</sub> utilization*, 202-208.



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis conllevan a las siguientes conclusiones:

- Las series de materiales sintetizados por vía sol gel, después de sus caracterizaciones fisicoquímicas mostraron que la serie AlFe presentaba mayormente fase gamma alúmina con cristalinidad de corto alcance y la coexistencia de fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y posiblemente algunas de las fases de  $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , mientras que la serie ZrFe presentaban la fase tetragonal a baja concentración de Fe y a medida que se incrementaba la concentración de Fe se observaba la fase cúbica de la zirconia. Ambas series también mostraron similitudes en su composición química en relación a los contenidos de oxígeno y hierro.
- De la reacción de hidrogenación de los óxidos binarios se logró determinar que para la serie ZrFe, el óxido mixto ZrFe5 es quien presentó mayor conversión a metanol. El material ZrFe20 presentó mejor conversión a metano en el transcurso de la reacción, mostrando siempre una tendencia de aumento y el material ZrFe10 es quien obtuvo mejores resultados a CO, etileno y  $\text{C}_{2+}$ . Para el caso de la serie AlFe, la muestra AlFe10 proporcionó mejores resultados hacia metanol, y AlFe5 hacia monóxido de carbono, metano, etileno y productos  $\text{C}_{2+}$ . Por otro lado, el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentó niveles mayores de metanol, pero cantidades más pequeñas para los demás productos.
- De manera comparativa, la muestra ZrFe5 es quien tuvo mejores resultados hacia metanol. AlFe5 presentó menores cantidades de CO y los mayores resultados para metano, etileno y  $\text{C}_{2+}$ . Aunque el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se desempeñó muy bien en la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}_2$ , presenta menores cantidades que los óxidos binarios, aunque mayor comparado con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ . Por lo tanto, los óxidos mixtos con hierro presentan mejor actividad que los óxidos puros.



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

# **Anexos**

## Caracterizaciones

### Fisorción de N<sub>2</sub>: Áreas BET

*Equipo utilizado: Micromeritics TriStar II 3020*

El método Brunauer-Emmett-Teller (BET) es uno de los más usados para la determinación del área superficial de catalizadores y soportes, y está basado en el fenómeno de fisorción (Figura 1), un tipo adsorción donde un sólido poroso hace contacto con un gas que se adsorbe en él, generalmente a causa de interacciones moleculares no específicas sin formar enlaces químicos a diferencia de la quimisorción. La cantidad de gas adsorbido depende de la presión de equilibrio, la temperatura y las características del sistema en estudio. Si el gas está bajo su temperatura crítica y esta última se mantiene constante es posible construir una isoterma de adsorción que relacione directamente la presión de equilibrio con la cantidad de gas adsorbido (Carrillo del C., 2013).

La adsorción es el proceso de unión de una molécula procedente de otra fase sobre la superficie de un sólido y la desorción, es el proceso inverso. En la fisorción las moléculas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas débiles de tipo Van der Waals; este hecho define todas las características propias de la difusión:

- ✓ Es una interacción débil
- ✓ Es un proceso exotérmico en el que los calores liberados  $\Delta H_{ads}$  (20-40 KJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida
- ✓ La molécula fisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace, aunque su geometría puede estar distorsionada
- ✓ La fisorción es un proceso no específico, ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y

---

**Hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre materiales mixtos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>)**

adsorbente. En general, los gases muy polarizados son adsorbidos más fácilmente

- ✓ La fisisorción (Figura 1) se produce en múltiples capas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra, de tal manera que la  $\Delta H_{ads}$  para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente y adsorbato, mientras que la  $\Delta H_{ads}$  para las siguientes depende de las interacciones adsorbato-adsorbato y, por lo tanto, es similar a la entalpía de condensación (Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea)

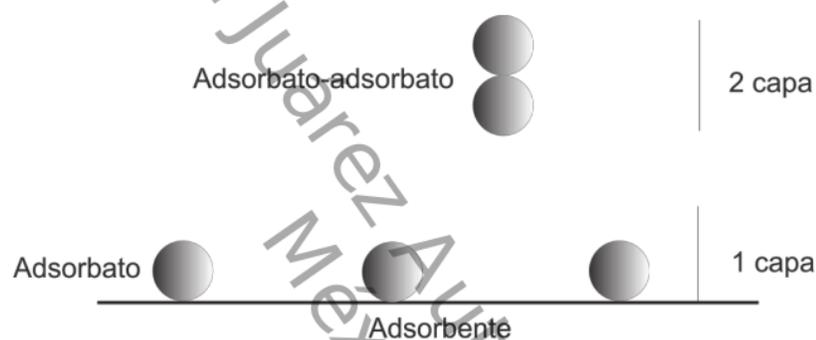


Figura 1. Esquema de fisisorción. Interacción adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato.

A diferencia de la fisisorción, en 1916, Langmuir propuso la adsorción química o quimisorción, donde la molécula de gas se mantiene unida a la superficie formando un enlace químico fuerte.

Un concepto que no se debe dejar pasar para comprender la técnica de fisisorción de  $N_2$  es el de material poroso, que como la mayoría de las sustancias naturales y sintéticas presentan espacios ocupados por materia y otros huecos que se denominan poros y de tamaño microscópico, así, es como a esta propiedad hueca se le conoce como porosidad.

En particular, a partir de los procesos de fisisorción de gases sobre sólidos porosos<sup>1</sup> se pueden determinar parámetros referentes con el espacio hueco que definen la textura, y estos son:

1. El volumen poroso,  $V_p$  o volumen hueco total por unidad de masa del sólido
2. La porosidad,  $\epsilon$  o relación entre volumen hueco y volumen total
3. La densidad real,  $\rho_r$  o masa por unidad de volumen total
4. La densidad aparente,  $\rho_a$  o masa por unidad de volumen total
5. La superficie específica,  $A_s$  o área de interfase sólido/vapor por unidad de masa
6. El radio medio de poros  $r_p$  que se puede calcular a partir del volumen específico de poros  $V_p$  en  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  y la superficie específica  $A_s$  en  $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$
7. La distribución de tamaño de poros en función del volumen hueco (Esparza Schulz, 2015)

De lo antes citado, hay parámetros que pueden determinarse a partir de la forma de las isotermas de adsorción, que se agrupan en seis principales tipos (Figura 2) de acuerdo a la IUPAC y con la finalidad de obtener información sobre la forma y topología de la estructura porosa del sólido:

- a) Isotherma Tipo I, característica de sólidos microporosos y corresponde a una adsorción monocapa, distintivo de un proceso de quimisorción
- b) Isotherma Tipo II, es indicativa de una adsorción física en multicapa. La rapidez de su ascenso corresponde a la formación de la primera capa con una constante de formación mayor que para el resto de capas. Al continuar aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas y así sucesivamente
- c) Isotherma Tipo III, su característica más importante es que las interacciones entre adsorbente y adsorbato son muy débiles y también corresponde a una adsorción en

<sup>1</sup> Un material poroso se clasifica de acuerdo al tamaño de sus poros: microporoso cuando su tamaño es menor a 2 nm; mesoporoso cuando su tamaño ronda entre 2nm y 50 nm y macroporoso cuando es mayor a 50 nm

- multicapas donde no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y las siguientes
- Isoterma Tipo IV, se asocia a materiales mesoporosos y con la característica de la presencia de un ciclo de histéresis
  - Isoterma Tipo V, es poco frecuente y tiene parecido a la Tipo III en la debilidad de sus interacciones (Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea)
  - Isoterma Tipo VI, aparecen escalones causados por sistemas de adsorción constituidos por superficies energéticamente homogéneas y adsorbibles del tipo gas noble

Estas isotermas se pueden apreciar en la Figura:

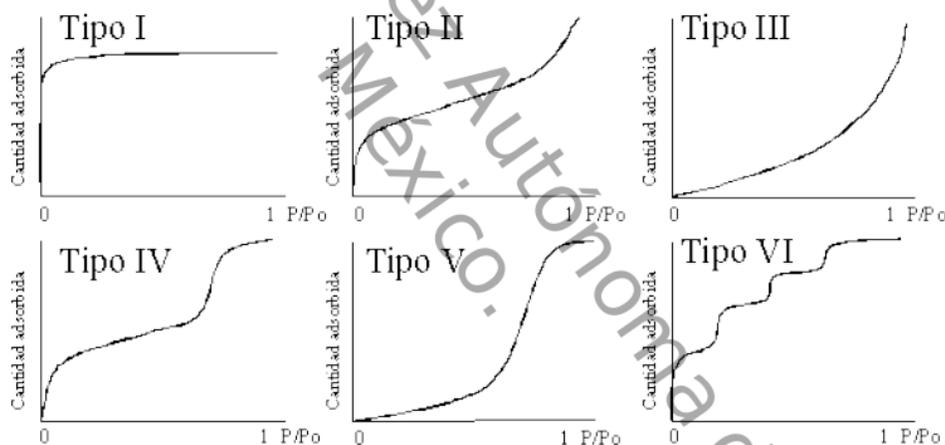


Figura 2. Clasificación de las isotermas de adsorción (García Martínez).

En la explicación anterior se hizo mención al ciclo de histéresis, que es está asociado al fenómeno de condensación y evaporación, y existen 5 tipos, propuestos por Boer (Figura 3), delimitados por dos tipos de curvas: **Curva Límite Ascendente (CLA)** y **Curva Límite Descendente (CLD)** y dentro de cada ciclo es posible trazar curvas conocidas como Curvas de Barrido.

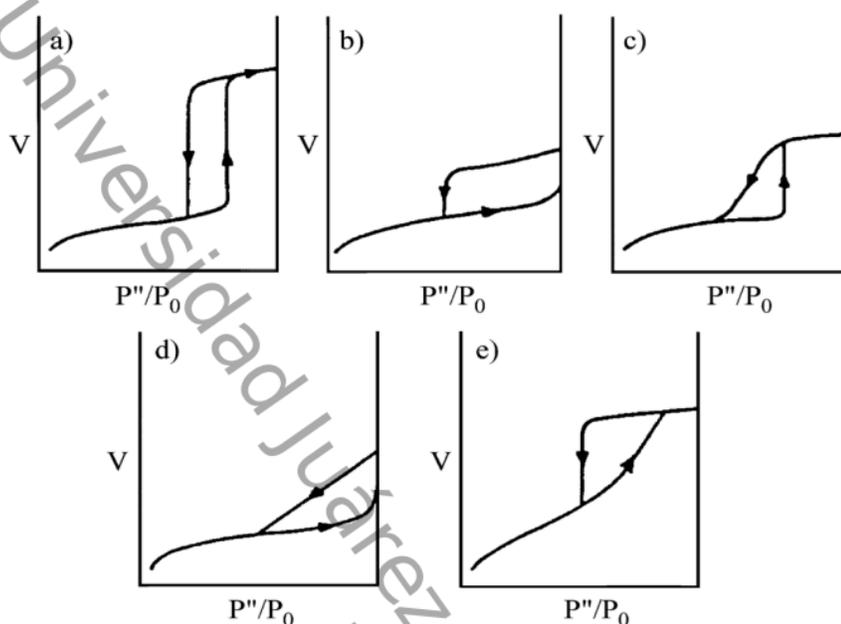


Figura 3. Tipos de ciclos de histeresis propuestos por Boer (M. Santos, 1999).

Como se mencionó anteriormente, uno de los parámetros que se puede determinar es la distribución de tamaño de poros, siendo el método clásico de BJH el más popular y de mayor uso, también basado como otros métodos en la ecuación de Kelvin y se asume que:

- 3 1. La ecuación de Kelvin es completamente aplicable en todo el rango de los mesoporos
- 3 2. La curvatura del menisco es controlada por la forma del poro y  $\theta=0$
- 3 3. Las paredes de los poros son rígidas y de una geometría ben definida
- 4 4. La distribución del tamaño de poros está confinada en el rango de los mesoporos
- 5 5. El llenado de un poro es independiente de su ubicación de su ubicación en la red porosa (López, 2015)

### Difracción de Rayos X (DRX)

*Equipo utilizado: Philip X'pert MPD*

Los métodos de difracción son un conjunto de técnicas que permiten obtener información estructural de un material sólido cristalino con el objetivo de comprender sus propiedades fisicoquímicas. La DRX consiste en hacer pasar un haz de rayos X (RX) a

### Hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre materiales mixtos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>)

través de un sólido con las características antes citadas, así cuando este haz se dispersa en el material, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la Ley de Bragg<sup>2</sup> (Figura 4), siendo posible trabajar con monocristales o con policristales, donde se obtendrán datos distintos para cada caso (Rivera De la Rosa, 2015).

Su funcionamiento se basa en el principio de focalización de Bragg-Brentano que establece que para cualquier posición del sistema de detección de RX, el diafragma receptor del sistema detector y el diafragma de entrada están siempre localizados sobre el denominado círculo difractométrico (UNAC, 2012). En la DRX se produce un bombardeo de electrones a un blanco metálico (Mo o Cu) provenientes de un filamento incandescente acelerados por un campo eléctrico que oscila entre 30 y 40 kV (Kayser, 2014).

La información que se puede obtener principalmente de un patrón de DRX es: la distancia interplanar, índices de Miller de las reflexiones, las dimensiones de la celda y del tipo de red, la intensidad relativa de las difracciones, la identificación cualitativa de los compuestos cristalinos, el análisis cuantitativo de mezclas cristalinas, la determinación del tamaño de cristalito promedio a partir de la anchura de un pico de difracción.

De esta manera, si el patrón de DRX presenta picos definidos, significa que se trata de un material cristalino y que puede ser comparado con una serie de patrones de DRX de una base de datos o ficha JCPDS publicadas por el International Centre for Diffraction Data (ICDD) para determinar su fase cristalina (Serra, 2002).

<sup>2</sup> Ley de Bragg.- Permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que estos rayos son difractados por un material con estructura atómica periódica:  $n\lambda = 2d \sin(\theta)$ .

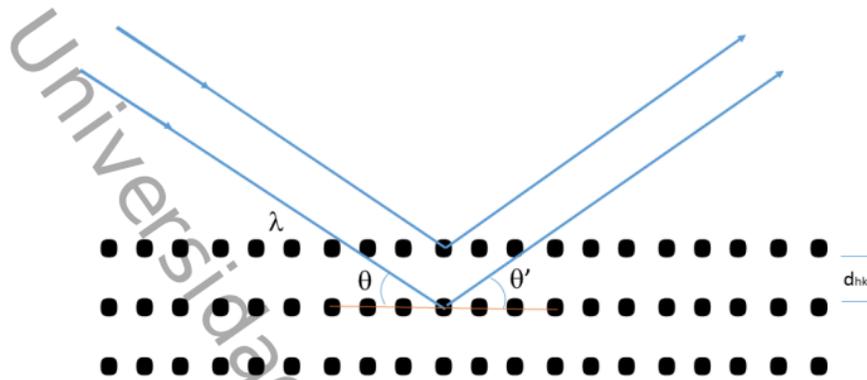


Figura 4. Esquema de difracción de un haz de rayos x que incide en un arreglo cristalino con distancia interplanar  $d_{hkl}$ .

Para determinar el tamaño de cristal se hace uso de la ecuación de Debye-Scherrer:

$$\beta = \frac{k\lambda}{FWHM(S)\cos\theta}$$

Donde,

$\beta$  es el tamaño promedio de cristal

$K$  es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0

$\lambda$  es la Longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda_{Cu}$ )

$\theta$  es la posición del pico de difracción.

$FWHM(S)$  es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

Y para calcular las distancias interplanares se hace uso de la Ley de Bragg con la siguiente ecuación:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

## Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

*Equipo utilizado: JEOL JEM-2010*

Actualmente es una eficaz herramienta que permite la caracterización de materiales haciendo uso de un haz de electrones de alta energía que interactúa con una muestra delgada previamente preparada. Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en una imagen mediante lentes magnéticas, es decir, proyecta la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones (Muñoz, 2016). Además, si la muestra cumple con una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos satisfagan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente, que da lugar a un diagrama de difracción (UPV, 2012).

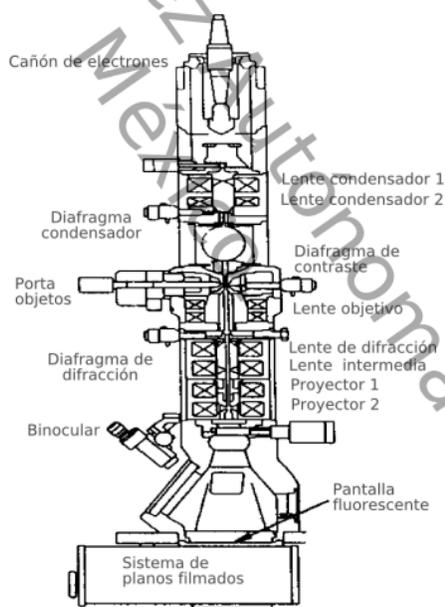


Figura 5. Esquema de un MET (Wikipedia, La enciclopedia libre, 2016).

Tanto el difractograma como la imagen reconstruida se puede observar en una pantalla. El esquema del equipo MET se muestra en la figura 5. Contar con un buen

## Hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre materiales mixtos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>)

microscopio electrónico, posibilita obtener imágenes con resolución atómica permitiendo que el número adecuado de haces difractados contribuyan a la imagen y su poder de resolución dependerá de la longitud de onda y de la calidad de las lentes del objetivo, pudiéndose obtener resoluciones aproximadas 1.5 Å.

21 Así, la heterogénea distribución de densidad electrónica presente en la muestra provoca en la radiación transmitida la formación de imágenes de interferencia que, al interpretarlas, revelan las características morfológicas y estructurales de la misma. Los electrones que se transmiten a través de una muestra sobre la que se hecho incidir un haz electrónico coherente se clasifica en tres tipos (Muñoz Guerra, 1991):

- 1) *Electrones no desviados con cinética idéntica a la de los incidentes*
- 2) *Electrones desviados elásticamente*
- 3) *Electrones inelásticos, que son desviados cediendo parte de su energía a la muestra*

De estos, los tipos de los incisos 1 y 2, son los únicos que contribuyen efectivamente a la construcción de la imagen, ya que el último solo ocasiona ruido de fondo en ella. 15 Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados.

De acuerdo a la teoría de Ernst Abbe - quien observó que la formación de la imagen de un objeto iluminado por una lente puede ser considerado como un proceso de difracción doble: difracción del rayo de luz incidente por el objeto, y difracción de los rayos de luz difractados por la lente objetivo (Rossi, 1978) -, 17 las interferencias que se producen en un frente de onda transmitido por una muestra que se ha hecho refractar en una lente, 10 originan en el plano focal posterior una imagen de difracción y una imagen secundaria que representa al objeto y que define el plano de imagen de la citada lente. El microscopio

**Hydrogenación de CO<sub>2</sub> sobre materiales mixtos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>)**

electrónico permite visualizar cualquiera de estas dos imágenes y analizar simultáneamente la difracción de electrones y la apreciación morfológica de la muestra.

### **Espectrometría Raman**

*Equipo utilizado: Xplora horiba olympus BX41*

Es una técnica fotónica de alta resolución con la que se obtiene información química y estructural de los materiales permitiendo su identificación y se realiza directamente sobre ellos sin la necesidad de un tratamiento previo no trayendo consigo alguna alteración sobre la superficie de lo que se está analizando, es decir, es una técnica no destructiva. El fenómeno fue descrito por Chandrasekhara Venkata Raman en 1928. Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja donde se registra el espectro de radiación dispersada a un cierto ángulo, frecuentemente de 90°, con el uso de un espectrómetro adecuado. Para evitar la fluorescencia, las longitudes de onda de la excitación se eliminan de una banda de absorción del analito. La fluorescencia podría interferir de manera importante en la observación del desplazamiento Stokes pero no así en el Anti-Stokes, por ese motivo en muestras fluorescentes, estas últimas señales a veces son más útiles a pesar de su menor intensidad.

Cuando la radiación que procede de la fuente incide en una muestra ocasiona dispersión en todas direcciones. Esta radiación ocasiona excitación hasta un nivel virtual y una reemisión posterior de un fotón de energía baja o alta. Las emisiones de frecuencias más altas se denominan *difusión anti-stokes* y las emisiones de baja frecuencia se conocen como *difusión Stokes*. Generalmente, el nivel vibracional fundamental está más altamente poblado que los niveles de vibración excitada, de modo tal que las líneas Stokes son más intensas. La radiación difundida elásticamente que tiene la misma frecuencia que el haz de excitación es nombrada *difusión Rayleigh*.

---

**Hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre materiales mixtos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>)**

Con el siguiente esquema (Figura 6) se trata de explicar lo antes mencionado.

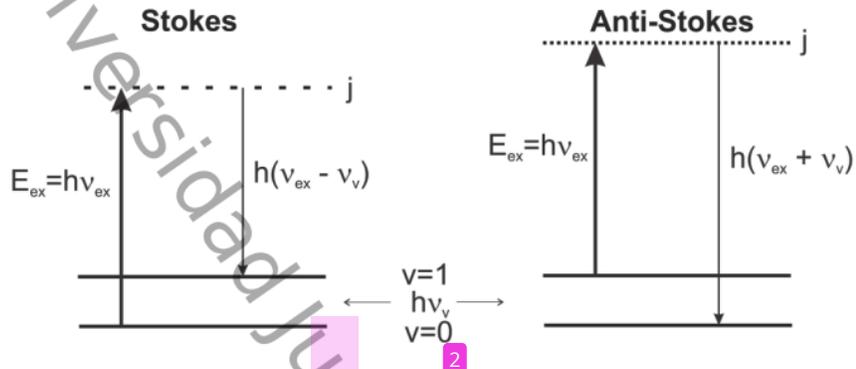


Figura 6. Origen de los espectros Raman. La radiación incidente causa excitación hasta un nivel virtual  $j$  y una reemisión de baja (derecha) o alta (izquierda) energía.

En el fenómeno Raman lo que sucede es que el láser que ilumina la muestra excita las moléculas desde los estados de vibración en que se encuentren hasta ciertos *estados virtuales*, después, las moléculas se relajan y pueden hacerlo de las tres maneras que se han mencionado:

- I. La molécula puede retornar al mismo estado vibracional en el que se encontraba antes de la excitación. Los fotones emitidos tendrán entonces, la misma energía que los del láser excitador. En la relajación se ha producido dispersión Rayleigh, la cual es elástica debido a que no hay vibración de energía
- II. La molécula puede volver a un estado superior al de inicio, en ese caso, los fotones emitidos tendrán menos energía que los del láser, que son los llamados Stokes. La diferencia de energía entre los fotones excitados y los fotones emitidos coincide con la diferencia de energía entre los estados de vibración 0 y 1; en el espectro Raman esa diferencia representa el *Desplazamiento Raman*
- III. La molécula puede regresar con un estado de energía menor que del estado de partida. Los fotones emitidos tienen energía mayor que las del láser, los llamados

Anti-Stokes. La diferencia de energías coincide también con la diferencia de energía de los estados de vibración 0 y 1.

Como las líneas Anti-Stokes son apreciablemente menos intensas que las Stokes correspondientes, solo se usa la parte Stokes de un espectro. Se debe tener en cuenta que la magnitud de los desplazamientos Raman es independiente de la longitud de onda de excitación; pueden observarse desplazamientos idénticos sin importar que la incidencia se realice con un láser ion de Ar (480 nm) o con un láser de He-Ne (632.8 nm) por ejemplo, y que la relación entre las intensidades Anti-Stokes y Stokes aumenta con la temperatura porque en esas circunstancias es mayor la fracción de moléculas que está en el primer estado vibracionalmente excitado.

A continuación, se enumeran 5 de los rayos láseres más utilizados en la espectrometría Raman (Tabla 1). Las fuentes utilizadas son casi siempre rayos laser porque su alta intensidad es necesaria para producir difusión Raman lo suficientemente intensa como para poderse medir con una relación señal-ruido razonable, y como la intensidad de la dispersión varía con la cuarta potencia de la frecuencia de las fuentes de Ar y Kr, que emiten en la región azul y verde del espectro, tienen esta ventaja sobre otras fuentes.

12  
Tabla 1. Fuentes comunes en espectrometría Raman.

TIPO DE LÁSER	LONGITUD DE ONDA, nm
Ion Argón	488 o 514.5
Ion Criptón	530.9 o 647.1
Helio-Neón	632.8
De diodos	785 o 830
Nd-YAG	1064

**Hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre materiales mixtos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>)**

De la tabla anterior, las dos últimas fuentes emiten radiación IR y se usan cada vez más como fuente de excitación, presentando ventajas sobre rayos láser de longitud de onda más corta, que se enuncian a continuación:

1. Pueden funcionar a potencias muy superiores (hasta 50 W) sin ocasionar fotodescomposición de la muestra.
2. Carecen de energía suficiente para poblar una cantidad importante de estados electrónicos energéticos capaces de producir fluorescencia en la mayoría de las moléculas, por lo tanto, la fluorescencia es en general, mucho menos intensa o inexistente.

La línea del ion Ar a 488 nm proporciona líneas Raman que son casi tres veces más intensas que las de He-Ne, para la misma potencia de entrada. Sin embargo, estas fuentes de longitud de onda corta tienen la capacidad de ocasionar fluorescencia importante, así como fotodescomposición de la muestra. Por este motivo, la longitud de onda de excitación se debe escoger con cuidado; no sólo la fotodescomposición y la fluorescencia representan problemas, sino que las muestras con color y algunos solventes son capaces de adsorber la radiación Raman incidente o dispersada, por consiguiente, se requiere de más de una fuente o varias fuentes de longitud de onda múltiples (Skoog, Holler, & Crouch, 2008).

### **Microscopia electrónica de barrido (MEB)**

*Equipo utilizado: JEOL-JIB 4500*

La microscopia electrónica de barrido o también denominada MEB hace uso de un haz de electrones que sustituye el haz de luz como fuente de iluminación pudiendo alcanzar hasta 1 nm de resolución y que interactúa con la muestra a una profundidad de 1  $\mu\text{m}$  y que consiste en hacer incidir sobre ese material sólido un haz fino de electrones con voltajes de aceleración desde 0.1 kV hasta 30 kV realizando un barrido XY que obedece una

---

### **Hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre materiales mixtos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>)**

trayectoria de líneas paralelas y a la vez se crea un barrido similar en la pantalla de observación; estas interacciones generan diversas señales que son recogidas por distintos detectores permitiendo la caracterización morfológica y de composición superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos. La señal recogida es enviada a un centellador/fotomultiplicador y posteriormente un amplificador dirige la señal a una cámara digital (CCD)<sup>3</sup> (Palacios González, 2005).

19

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores:

- El detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución.
- SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie.
- BEI (Backscattered Electron Image), y
- Detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies (CIMAV, 2016). Es decir, es el que recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones y debido a que la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, se puede obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que se desee de la superficie

A continuación, se presenta una ilustración con las señales que se desprenden en esta técnica (Figura 7):

<sup>3</sup> La muestra a menos que sea conductora, debe recubrirse con una película delgada de Au o C, que genera propiedades conductoras en la superficie. Esta técnica de recubrimiento se denomina sputtering o pulverización catódica

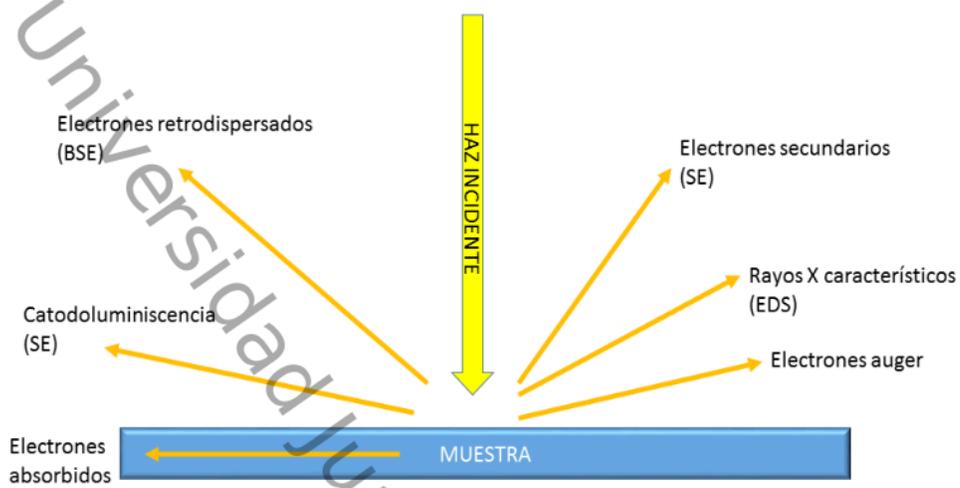


Figura 7. Señales que se desprenden en la interacción haz de electrones con la muestra.

**Referencias**

- Carrillo del C., J. (Mayo de 2013). Estudio de catalizadores soportados en circonia para la reacción de metanación de dióxido de carbono. Chile. Recuperado el 10 de Febrero de 2016, de [http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/113908/cf-carrillo\\_jd.pdf?sequence=1](http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/113908/cf-carrillo_jd.pdf?sequence=1)
- CIMAV. (2016). *Microscopía Electrónica de Barrido*. Recuperado el 24 de Julio de 2016, de CIMAV - Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>
- España Schulz, J. F. (2015). Aspectos mecánicos de la fisisorción de nitrógeno. En M. C. Hernández Pichardo, *Caracterización de catalizadores* (págs. 23-53). México: Ed. CreateSpace.
- García Martínez, J. (s.f.). *Adsorción e intercambio iónico en zeolitas*. Recuperado el 24 de Julio de 2016, de Publicaciones Universidad de Alicante: <http://publicaciones.ua.es/publica/Detalles.aspx?fndCod=LI9788479087227&idet=621>
- Kayser, G. (2014). Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura. Madrid, España.
- López, R. (2015). *Adsorción en sólidos mesoporosos*. Obtenido de Universidad Nacional de San Luis: <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>
- M. Santos, A. L. (1999). Obtention of Nanostructured Silica Glass by Sol-Gel Process with Incorporation of Lead Compounds. *Material Research*, 2.
- Muñoz Guerra, S. (1991). Microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones de polímeros. XI. Catalunya, España. Bull. Soc. Cat. Cien. Recuperado el 28 de Noviembre de 2016, de <http://publicacions.iec.cat/repository/pdf/00000121/00000072.pdf>
- Muñoz, J. (2016). Extrusión de polvo de hidroxiapatita utilizando la técnica SPE. Ciudad de México, México. Recuperado el 28 de Noviembre de 2016, de <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/10956/Tesis.pdf?sequence=1>
- Palacios González, E. D. (2015). Microscopía Electrónica de Barrido. En M. Hernández Pichardo, *Caracterización de catalizadores* (págs. 55-62). México: Ed. CreateSpace.
- Rivera De la Rosa, J. S. (2015). Difracción de Rayos X de polvos. En M. Hernández Pichardo, *Caracterización de catalizadores* (págs. 99-129). México: Editorial CreateSpace.
- Rossi, B. (1978). *Fundamentos de óptica*. Barcelona: Reverté.
- Serra, Q. (Julio de 2002). Estudio de sistemas níquel-magnesia. Aplicación a la hidrogenación de dinitrilos. Tarragona, España. Obtenido de Tesis Doctorales en Red.
- Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (2008). *Principios de análisis instrumental* (6ta. ed.). (C. L. Editores, Ed.) Cd. de México, México: Cengage Learning.
- UNAC. (Septiembre de 2012). *Medidas difractométricas*. Obtenido de [http://www.unac.edu.pe/documentos/organizacion/vri/cdcitra/Informes\\_Finales\\_Inv](http://www.unac.edu.pe/documentos/organizacion/vri/cdcitra/Informes_Finales_Inv).

- estigacion/IF\_SETIEMBRE\_2012/IF\_QUINONES%20MONTEVERDE\_FCNM/Capitulo%201.pdf
- UPV. (2012). *Microscopía Electrónica de Transmisión*. Obtenido de Universitat Politècnica de València:  
<http://www.upv.es/entidades/SME/info/753329normalc.html>
- Wikipedia, La enciclopedia libre. (20 de Octubre de 2016). *Microscopio electrónico de transmisión*. Recuperado el 28 de Noviembre de 2016, de [https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Microscopio\\_electr%C3%B3nico\\_de\\_transmisi%C3%B3n&oldid=94425340](https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Microscopio_electr%C3%B3nico_de_transmisi%C3%B3n&oldid=94425340).

# HIDROGENACIÓN DE CO<sub>2</sub> SOBRE MATERIALES MIXTOS DE Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>)

ORIGINALITY REPORT

# 14%

SIMILARITY INDEX

## PRIMARY SOURCES

1	<a href="#">docplayer.es</a> Internet	264 words — 2%
2	<a href="#">idoc.pub</a> Internet	207 words — 1%
3	<a href="#">documents.mx</a> Internet	146 words — 1%
4	<a href="#">sedici.unlp.edu.ar</a> Internet	127 words — 1%
5	<a href="#">hdl.handle.net</a> Internet	106 words — 1%
6	<a href="#">triplenlace.com</a> Internet	100 words — 1%
7	<a href="#">repositorio.uchile.cl</a> Internet	90 words — 1%
8	<a href="#">1library.co</a> Internet	75 words — < 1%
9	<a href="#">fdocuments.ec</a> Internet	68 words — < 1%
10	<a href="#">eprints.uanl.mx</a> Internet	65 words — < 1%

---

11	<a href="https://repositorio.uam.es">repositorio.uam.es</a> Internet	57 words — < 1%
12	<a href="https://pdfcookie.com">pdfcookie.com</a> Internet	52 words — < 1%
13	<a href="https://biblus.us.es">biblus.us.es</a> Internet	50 words — < 1%
14	<a href="https://repositorio.ug.edu.ec">repositorio.ug.edu.ec</a> Internet	50 words — < 1%
15	<a href="https://tdx.cat">tdx.cat</a> Internet	47 words — < 1%
16	<a href="https://es.scribd.com">es.scribd.com</a> Internet	45 words — < 1%
17	<a href="https://edoc.pub">edoc.pub</a> Internet	44 words — < 1%
18	<a href="https://vdocumento.com">vdocumento.com</a> Internet	44 words — < 1%
19	<a href="https://cicese.repositorioinstitucional.mx">cicese.repositorioinstitucional.mx</a> Internet	43 words — < 1%
20	<a href="https://www.slideshare.net">www.slideshare.net</a> Internet	43 words — < 1%
21	<a href="https://therick10.wixsite.com">therick10.wixsite.com</a> Internet	41 words — < 1%
22	<a href="https://tesis.ipn.mx">tesis.ipn.mx</a> Internet	40 words — < 1%
23	<a href="https://www.coursehero.com">www.coursehero.com</a> Internet	39 words — < 1%

---

---

24	<a href="http://doczz.es">doczz.es</a> Internet	37 words — < 1%
25	<a href="http://eprints.ucm.es">eprints.ucm.es</a> Internet	32 words — < 1%
26	<a href="http://www.quiminet.com">www.quiminet.com</a> Internet	32 words — < 1%
27	<a href="http://ria.utn.edu.ar">ria.utn.edu.ar</a> Internet	31 words — < 1%
28	<a href="http://www.buenastareas.com">www.buenastareas.com</a> Internet	29 words — < 1%
29	<a href="http://es.slideshare.net">es.slideshare.net</a> Internet	26 words — < 1%
30	<a href="http://www.clubensayos.com">www.clubensayos.com</a> Internet	22 words — < 1%
31	<a href="http://www.scielo.org.mx">www.scielo.org.mx</a> Internet	21 words — < 1%
32	<a href="http://archive.org">archive.org</a> Internet	20 words — < 1%
33	<a href="http://repository.its.ac.id">repository.its.ac.id</a> Internet	16 words — < 1%
34	<a href="http://digibug.ugr.es">digibug.ugr.es</a> Internet	15 words — < 1%
35	<a href="http://recil.ensinolusofona.pt">recil.ensinolusofona.pt</a> Internet	15 words — < 1%

---

---

EXCLUDE QUOTES ON

EXCLUDE BIBLIOGRAPHY ON

EXCLUDE SOURCES OFF

EXCLUDE MATCHES < 15 WORDS