



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**SÍNTESIS DE CARBUROS, SULFUROS Y BORUROS DE
RENIO Y SU EVALUACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOMASA**

Tesis que presenta:

Mizraim Guillermo Granados Fitch

Para obtener el grado de:

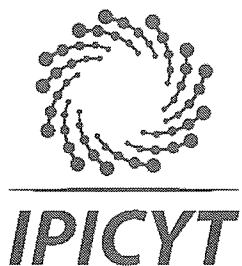
Doctor en Nanociencias y Materiales

Directores de tesis:

Dr. Miguel Ávalos Borja

Dr. Erick Adrián Juárez Arellano

San Luis Potosí, S.L.P., Octubre de 2019



Constancia de aprobación de la tesis

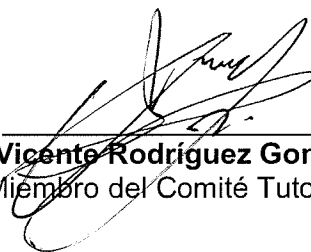
La tesis ***“Síntesis de carburos, sulfuros y boruros de renio y su evaluación en la producción de hidrógeno a partir de biomasa”*** presentada para obtener el Grado de Doctor en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Mizraim Guillermo Granados Fitch** y aprobada el **dieciocho de octubre de dos mil diecinueve** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.



Dr. Miguel Avalos Borja
Codirector de la tesis



Dr. Erick Adrián Juárez Arellano
Codirector de la tesis



Dr. Vicente Rodríguez González
Miembro del Comité Tutorial



Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza
Miembro del Comité Tutorial

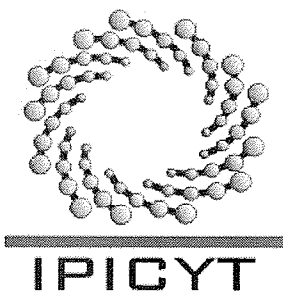


Créditos Institucionales

Esta tesis de doctorado fue elaborada en el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Miguel Ávalos Borja.

La síntesis y caracterización de los materiales se llevó a cabo en el LINAN a cargo del Dr. Miguel Ávalos Borja. Las pruebas catalíticas y la caracterización de los materiales se realizaron en el laboratorio de síntesis orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California campus Tijuana (UABC) bajo la supervisión del Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro 515082) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. Este trabajo de investigación se financio con el apoyo económico del Comité de Becas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. Así como por los proyectos LINAN-0260860, LINAN-0271911 y FC-2015-2-947.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 011 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 18 días del mes de octubre del año 2019, se reunió a las 16:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Erick Adrián Juárez Arellano	Presidente	UNPA
Dr. Vicente Rodríguez González	Secretario	IPICYT
Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus	Sinodal	IPICYT
Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza	Sinodal externo	UABC
Dr. Miguel Avalos Borja	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

DOCTOR EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Mizraim Guillermo Granados Fitch

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis de carburos, sulfuros y boruros de renio y su evaluación en la producción de hidrógeno a partir de biomasa

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Miguel Avalos Borja
Dr. Erick Adrián Juárez Arellano (UNPA)

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 18:10 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 18 días del mes de octubre de 2019.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Este trabajo de investigación está dedicado a:

A mi madre Consolación Fitch Macías, a mis hermanas(os) Betsy, Brenda, Misael y Paola por todo su cariño, apoyo y amor que me han brindado durante toda mi vida y ha servido de aliciente para alcanzar mis metas. A mi esposa Diana Agüero Valdez por todo su amor y cariño incondicional que ha servido para que hoy termine esta maravillosa parte de nuestra vida.

Agradecimientos

Manifiesto mi sincero agradecimiento a las siguientes personas e instituciones

A mi madre Sra. Consolación Fitch Macías por darme la vida, amor, cariño y consejos aportados durante toda la vida, además de ser una fuente inagotable de inspiración y el pilar más importante que me ha permitido culminar una etapa más en mi vida profesional.

A mis hermanos y hermanas: Betsy Dessire Fitch Macías, Brenda Yamilet Vargas Fitch, Misael Alfonso Granados Fitch y Paola Berenice Granados Fitch por todo su apoyo a lo largo de todo este camino.

Al Dr. Miguel Ávalos Borja por ser mi director de tesis, brindarme la oportunidad de colaborar con él, por el tiempo invertido durante la realización de esta investigación, además, por ser un ejemplo a seguir en la investigación en México y a nivel internacional.

Al Dr. Erick Adrián Juárez Arellano por la codirección de esta tesis y por los consejos emitidos durante esta etapa de investigación, así como todo el tiempo y apoyo invertido.

Al Comité Tutoral (Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza, Dr. Vicente Rodríguez González y Dr. Haret-Codratan Rosu Barbus) por su participación en este trabajo de investigación.

Al Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza por sus consejos e importante aportación de su conocimiento a este trabajo de investigación.

A los técnicos de LINAN Gladis, Beatriz, Ana Iris y Héctor por su apoyo técnico en la caracterización de materiales.

A la M.C. Dulce Isela de Fátima Partida Gutiérrez por el soporte técnico en análisis BET.

A Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez por su apoyo técnico en la caracterización de catalizadores.

A Dr. Roberto Camposeco Solís por su apoyo en la caracterización TPR y FTIR de los catalizadores.

A Dra. Mariana Hinojosa Reyes por su apoyo en la caracterización de los catalizadores por el método BET.

Al Dr. Luis Enrique Palafox Maestre “Director de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería” por su contribución a esta investigación.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) por el acceso a sus instalaciones para la caracterización de los materiales.

A la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) campus Tijuana por el acceso a sus instalaciones para la caracterización de los materiales y las pruebas catalíticas de producción de hidrógeno.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por el acceso a sus instalaciones para la caracterización de los materiales.

A la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería por el acceso a sus instalaciones para la caracterización de los materiales y las pruebas catalíticas de los mismos.

Al Laboratorio de Síntesis Orgánica en la UABC por las facilidades para la medición de actividad catalítica de los materiales.

Al laboratorio de nuevos materiales nanoestructurados y catálisis heterogénea por el acceso a sus instalaciones para la caracterización TPR, FTIR y BET.

Al posgrado Doctorado en Nanociencias y Materiales por permitirme el crecimiento profesional y personal.

Al CONACYT por la beca de doctorado otorgada hacia mi persona para mi manutención durante este trabajo de investigación.

A la División de Materiales Avanzados por la beca otorgada para mis estancias de investigación en la Universidad Autónoma de Baja California campus Tijuana.

	Contenido	Página
	Constancia de aprobación de tesis	ii
	Acta de examen	iii
	Créditos institucionales	iv
	Dedicatorias	v
	Agradecimientos	vi
	Contenido	viii
	Lista de tablas	x
	Lista de figuras	xi
	Acrónimos	xv
	Resumen	xvii
	Abstract	xviii
I	INTRODUCCIÓN	1
I.1	Carburos, sulfuros y boruros de metales de transición	1
I.1.1	Síntesis de carburos de renio	1
I.1.2	Síntesis de sulfuros de renio	2
I.1.3	Síntesis de boruros de renio	3
I.2	Residuos sólidos	5
I.3	Producción de hidrógeno y biomasa	7
II.1	Hipótesis	13
II.2	Objetivo general	13
II.3	Objetivos específicos	13
II.4	Metas	13
III	EXPERIMENTAL	14
III.1	Síntesis mecanoquímica y caracterización de catalizadores	14
III.1.1	Reactivos químicos	14
III.1.2	Síntesis de carburo de renio (Re_2C)	14
III.1.3	Síntesis de disulfuro de renio (ReS_2)	15
III.1.4	Síntesis de boruros de renio	16
III.1.5	Caracterización de catalizadores	17
III.1.5.1	Difracción de rayos-X (XRD)	17
III.1.5.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	18
III.1.5.3	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	19
III.1.5.4	Área superficial (BET)	20
III.2	Pirólisis catalítica de endocarpo de coco	21
III.2.1	Materias primas, catalizadores comerciales y consumibles	21
III.2.2	Procedimiento para la pirólisis catalítica de endocarpo de coco	22
III.2.3	Determinación de la producción de H_2 , CH_4 , CO y generación de carbón	23
IV	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26

Contenido (Continúa)

	Página	
IV.1	Caracterización de catalizadores	26
IV.1.1	Síntesis de carburo de renio	26
IV.1.1.1	Estequiometría Re:C 1:1	26
IV.1.1.2	Estequiometría Re:C 1:2	32
IV.1.1.3	Estequiometría Re:C 2:1	35
IV.1.2	Disulfuro de renio	40
IV.1.2.1	Estequiometría Re:S 1:2	40
IV.1.2.2	Estequiometría Re:S 2:7	44
IV.1.3	Síntesis de boruros de renio	48
IV.1.3.1	Monoboruro de trirenio (Re ₃ B)	48
IV.1.3.2	Diboruro de renio (ReB ₂)	53
IV.1.4	Catalizadores comerciales	57
IV.1.4.1	NiO/SiO ₂	57
IV.1.4.2	Carburo de tungsteno (WC)	61
IV.2	Pirólisis catalítica de EC, celulosa y lignina	65
IV.2.1	Pirólisis catalítica de EC	65
IV.2.2	Pirólisis catalítica de celulosa	73
IV.2.3	Pirólisis catalítica de lignina	79
IV.3	Elucidación del mecanismo para la producción catalítica de H ₂	85
V	CONCLUSIONES	94
VI	PERSPECTIVAS	95
VII	BIBLIOGRAFÍA	96
VIII	APÉNDICES	101
VIII.1	Valores de producción de H ₂ , CH ₄ y CO y generación de carbón a partir de la pirólisis de EC	101
VIII.2	Valores de producción de H ₂ , CH ₄ y CO y generación de carbón a partir de la pirólisis de celulosa	103
VIII.3	Valores de producción de H ₂ , CH ₄ y CO y generación de carbón a partir de la pirólisis de lignina	104
VIII.4	Artículo 1	105
VIII.5	Artículo 2	106
VIII.6	Artículo 3	107
VIII.7	Artículo 4	108
VIII.8	Congresos	109

Lista de tablas

Tabla		Página
I	Generación bruta de energía eléctrica a partir de fuentes renovables en México en 2018 (GWh)	6
II	Expectativa de la participación de energías renovables en el sistema eléctrico nacional	6
III	Calor de combustión de H ₂ en comparación con los combustibles fósiles que se utilizan en la actualidad	8
IV	Aspectos económicos de los métodos empleados en la producción de H ₂ .	10
V	Área, desviación estándar y concentración del estándar de gases.	24
VI	Producción de H ₂ a partir de la pirólisis de diferentes biomásas en condiciones catalíticas y no catalíticas a 800 °C (a menos que otra temperatura sea mencionada).	70
VII	Energías de adsorción de hidrógeno monoatómico sobre los sitios activos presentes en los catalizadores probados	87

Lista de figuras

Figura		Página
1	Celda unitaria de los carburos de renio: Re_2C PDF4+ No. 01-080-3301 (a), y ReC PDF4+ No. 04-003-9015 (b)	2
2	Celda unitaria de ReS_2 PDF4+ No. 00-027-0502	3
3	Celda unitaria de los boruros de renio: Re_7B_3 PDF4+ a No. 04-004-2776 (a), Re_3B PDF4+ No. 04-003-6171 (b), y ReB_2 PDF4+ No. 00-011-0581 (c).	4
4	Principales fuentes utilizadas para la producción mundial de H_2 .	8
5	Diagrama esquemático del proceso para la síntesis mecanoquímica de Re_2C a partir de renio y grafito	14
6	Diagrama esquemático del proceso para la síntesis mecanoquímica de ReS_2 a partir de renio y azufre	15
7	Diagrama esquemático del proceso para la síntesis mecanoquímica de ReB_2 y Re_3B a partir de renio y boro	16
8	Difractómetro de rayos-X en polvos Rigaku SmartLab con fuente de radiación de CuK_α de $\lambda=0.15406$ nm	17
9	Microscopios electrónicos de barrido: FEI ESEM Quanta FEG-250 (a) y FEI Dual Beam Helios Nanolab 600 (b)	18
10	Microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai F30	19
11	Analizador de área superficial Micromeritics modelo ASAP 2020	20
12	Endocarpo de coco: entero (a) y polvo de endocarpo de coco (b)	21
13	Imagen del montaje experimental empleado para la pirólisis catalítica de EC, celulosa y lignina. Tanque de He (1), horno eléctrico Lindberg/Blue TF55035C (2), y bolsa Tedlar [®] para la recolección de gases (3)	22
14	Diagrama esquemático de las condiciones utilizadas en la pirólisis catalítica de EC, celulosa y lignina	23
15	Imagen del equipo utilizado para la calibración y cuantificación de H_2 , CH_4 y CO : software PeakSimple (1), He a un flujo de 20 mLmin^{-1} (2), y cromatógrafo de gases 8610C (3)	24
16	Patrones de difracción de rayos-X de los materiales obtenidos en la síntesis de Re_2C (estequiometría $\text{Re}:\text{C}$ 1:1). Tarjetas cristalográficas de renio (\blacktriangle , PDF4+ 01-087-0599), carburo de tungsteno (\blacksquare , PDF4+ 04-007-5192) y carburo de renio (\clubsuit , PDF4+ 00-026-1355)	26
17	Patrón de XRD del catalizador Re_2C (1:1). Diagrama de palillos de Re_2C (PDF4+ 00-026-1355) y WC (PDF4+ 04-007-5192)	27

Lista de figuras (Continúa)

Figura		Página
18	Caracterización morfológica por SEM del catalizador Re_2C (1:1)	28
19	Imágenes de TEM del catalizador Re_2C (1:1)	29
20	Imágenes de HRTEM del catalizador Re_2C (1:1)	30
21	Isoterma de adsorción de nitrógeno del catalizador Re_2C (1:1)	31
22	Patrones de difracción de rayos-X de las muestras obtenidas en la síntesis de Re_2C (Re:C 1:2). Tarjetas cristalográficas de renio (▲, PDF4+ 01-087-0599) y carburo de tungsteno (■, PDF4+ 04-007-5192)	32
23	Caracterización morfológica por SEM del material obtenido a 2000 min de tiempo de molienda (estequiometría Re:C 1:2)	33
24	Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de material obtenido a 2000 min de tiempo de molienda (estequiometría Re:C 1:2)	34
25	Patrones de XRD de las muestras obtenidas en la síntesis de Re_2C (estequiometría Re:C 2:1). Tarjetas cristalográficas de renio (▲, PDF4+ 01-087-0599), carburo de tungsteno (■, PDF4+ 04-007-5192) y carburo de renio (♣, PDF4+ 00-026-1355)	35
26	Patrón de difracción de rayos-X del catalizador Re_2C (2:1)	36
27	Caracterización morfológica por SEM del catalizador Re_2C (2:1)	36
28	Imágenes de HRTEM campo claro del catalizador Re_2C (2:1)	37
29	Imágenes de HRTEM del catalizador Re_2C (2:1)	38
30	Isoterma de adsorción de nitrógeno del catalizador Re_2C (2:1)	39
31	Patrones de difracción de rayos-X de los materiales obtenidos en la síntesis de disulfuro de renio (estequiometría Re:S 1:2). Azufre reactivo (*, PDF4+ 01-074-1465). Tarjetas cristalográficas de renio (▲, PDF4+ 01-087-0599), carburo de tungsteno (■, PDF4+ 04-007-5192) y sulfuro de renio (♣, PDF4+ 04-007-2320).	40
32	Caracterización morfológica por SEM del catalizador ReS_2 (1:2)	41
33	Imágenes de TEM del catalizador ReS_2 (1:2)	42
34	Isoterma de adsorción de nitrógeno del catalizador ReS_2 (1:2)	43
35	Patrones de difracción de rayos-X de los materiales obtenidos en la síntesis de disulfuro de renio (estequiometría Re:S 2:7). Azufre reactivo (*, PDF4+ 01-074-1465). Tarjetas cristalográficas de renio (▲, PDF4+ 01-087-0599), carburo de tungsteno (■, PDF4+ 04-007-5192) y sulfuro de renio (♣, PDF4+ 04-007-2320)	44

Lista de figuras (Continúa)

Figura		Página
36	Caracterización morfológica por SEM del catalizador ReS_2 (2:7)	45
37	Imágenes de TEM del catalizador ReS_2 (2:7)	46
38	Isoterma de adsorción de nitrógeno del catalizador ReS_2 (2:7)	47
39	Difractogramas de las muestras obtenidas en la síntesis de Re_3B a partir de la estequiometría Re:B 7:3. Diagrama de palillos de renio (\blacktriangle , PDF4+ 01-087-0599) y carburo de tungsteno (\blacksquare , PDF4+ 04-007-5192)	48
40	Difractogramas de los materiales obtenidos a 700 y 800 min de tiempo de molienda para la síntesis de Re_3B a partir de una estequiometría Re:B 7:6. Y diagrama de palillos de Re_3B (PDF4+ 04-003-6171) y WC (PDF4+ 04-007-5192)	49
41	Caracterización morfológica por SEM del catalizador Re_3B	50
42	Imágenes de HRTEM del catalizador Re_3B	51
43	Isoterma de adsorción de nitrógeno del catalizador Re_3B	52
44	Difractogramas de los materiales obtenidos a 100 y 200 min de tiempo de molienda en la síntesis de ReB_2 a partir de una estequiometría Re:B 1:2. Y diagrama de palillos de ReB_2 (PDF4+00-011-0581), WC (PDF4+ 04-007-5192) y Re (PDF4+ 01-087-0599)	53
45	Morfología por SEM del catalizador ReB_2	54
46	Imágenes de TEM del catalizador ReB_2	55
47	Isoterma de adsorción de nitrógeno del catalizador ReB_2	56
48	Patrón de difracción de rayos-X del catalizador comercial NiO/SiO_2 . Diagrama de palillos de NiO , PDF4+ 00-004-0835	57
49	Caracterización morfológica por SEM del catalizador NiO/SiO_2	58
50	Caracterización TEM del catalizador comercial NiO/SiO_2	59
51	Isoterma de adsorción de nitrógeno del catalizador NiO/SiO_2	60
52	Patrón de difracción de rayos-X del catalizador comercial WC. Diagrama de palillos de WC, PDF4+ 01-072-0097	61
53	Caracterización morfológica por SEM del catalizador comercial WC	62
54	Caracterización TEM del catalizador comercial WC	63
55	Isoterma de adsorción de nitrógeno del catalizador comercial WC	64
56	Producción de H_2 (a), CH_4 (b), CO (c) y generación de carbón (d) de 500 a 800 °C a partir de la pirólisis catalítica de EC utilizando 10% m/m de catalizador	65
57	Producción de H_2 (a), CH_4 (b), CO (c) y generación de carbón (d) de 500 a 800 °C a partir de la pirólisis catalítica de EC utilizando 20% m/m de catalizador	69

Lista de figuras (Continúa)

Figura		Página
58	Producción de H ₂ (a), CH ₄ (b), CO (c) y generación de carbón (d) de 500 a 800 °C a partir de la pirólisis catalítica de celulosa utilizando 10% m/m de catalizador	73
59	Producción de H ₂ (a), CH ₄ (b), CO (c) y generación de carbón (d) de 500 a 800 °C a partir de la pirólisis catalítica de celulosa utilizando 20% m/m de catalizador	75
60	Mecanismo de reacción propuesto para la producción de H ₂ a partir de la pirólisis catalítica de celulosa	77
61	Producción de H ₂ (a), CH ₄ (b), CO (c) y generación de carbón (d) de 500 a 800 °C a partir de la pirólisis catalítica de lignina utilizando 10% m/m de catalizador	79
62	Producción de H ₂ (a), CH ₄ (b), CO (c) y generación de carbón (d) de 500 a 800 °C a partir de la pirólisis catalítica de lignina utilizando 20% m/m de catalizador	82
63	Mecanismo de reacción propuesto para la pirólisis catalítica de lignina	84
64	Caracterización TPR de Re ₃ B (a), ReB ₂ (b), y Re ₂ C (2:1) (c)	88
65	Caracterización FTIR de los catalizadores: Re ₃ B (a,b), ReB ₂ (c, d) y Re ₂ C (2:1) (e)	90
66	Mecanismo de reacción para la producción de H ₂ a partir de la pirólisis catalítica de endocarpo de coco	91

Acrónimos

μm	Micrómetro	kV	Kilovoltio
λ	Longitud de onda	kJ	Kilojoules
% m/m	Por ciento en masa	KReO₄	Perrenato de potasio
% v/v	Por ciento en volumen	L	Lineo
°C	Grado centígrado	L	Litro
σ	Desviación estándar	LDH	Doble hidróxido en capas
Ar	Argón	MCF	Espuma mesocelular
BET	Brunauer Emmett Teller	mg	Miligramo
B₂O₃	Óxido de boro (III)	min	Minuto
CH₄	Metano	MJ	Megajoules
Cl	Cloruro	mL	Mililitro
cm³	Centímetro cúbico	mm	Milímetro
CO	Monóxido de carbono	N₂	Nitrógeno molecular
CO₂	Dióxido de carbono	Na₂CO₃	Carbonato de sodio
EC	Endocarpo de coco	Na₂S₂O₃	Tiosulfato de sodio
EDS	Espectroscopia de dispersión de energía	NaCl	Cloruro de sodio
FAO	Organización para la agricultura y la alimentación	NC	No catalítico
Fe	Hierro	NH₄ReO₄	Perrenato de amonio
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier	Ni	Níquel
g	Gramo	NiO	Óxido de níquel
GPa	Gigapascal	nm	Nanómetro
GWh	Gigavatiohora	NR	No reportado
h	Hora	O	Oxígeno atómico
H	Hidrógeno atómico	O₂	Oxígeno molecular
HReO₄	Ácido perrénico	PDF	Archivo de difracción en polvos
H₂	Hidrógeno molecular	PPM	Partes por millón
H₂S	Sulfuro de hidrógeno	Re	Renio
He	Helio	ReB₂	Diboruro de renio
HRTEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	Re₂C	Carburo de renio
J	joule	ReO₂	Óxido de renio (IV)
KBr	Bromuro de potasio	Re₂O₇	Óxido de renio (VII)
keV	Kiloelectronvoltio	rpm	Revoluciones por minuto
kg	Kilogramo	RS	Residuo sólido

Abreviaturas (Continua)

RSM	Residuo sólido municipal
SEM	Microscopia electrónica de barrido
SiO₂	Óxido de silicio (IV)
STP	Presión y temperatura estándar
t	Tonelada
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TPR	Reducción de temperatura programada
UA	Unidades arbitrarias
W	Tungsteno
WC	Carburo de tungsteno
XRD	Difracción de rayos-X

Resumen

SÍNTESIS DE CARBUROS, SULFUROS Y BORUROS DE RENIO Y SU EVALUACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOMASA

Palabras clave: carburo, boruro, sulfuro, renio, endocarpo de coco, celulosa, lignina, hidrógeno

En esta tesis de doctorado se llevó a cabo la síntesis mecanoquímica de carburos (Re_2C (2:1) y Re_2C (1:1)), boruros (Re_3B y ReB_2) y sulfuros de renio (ReS_2 (1:2) y ReS_2 (2:7)). Estos materiales fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y adsorción-desorción de N_2 . Estos catalizadores fueron probados en la producción de H_2 a partir de la pirólisis de endocarpo de coco, celulosa y lignina de 500 a 800 °C utilizando 10 y 20% m/m de catalizador. La evaluación de la producción de H_2 fue monitoreada por cromatografía de gases con detector de conductividad térmica. La pirólisis catalítica de endocarpo de coco muestra una máxima producción de H_2 a 800 °C y 10% m/m de catalizador, con los siguientes valores máximos de producción: ReB_2 (53.2%), Re_2C (1:1) (53.8%), Re_2C (2:1) (57.0%) y Re_3B (77.4%). Un análisis exhaustivo de la producción no catalítica y catalítica de H_2 a partir de la pirólisis de biomasa, muestra que la producción con Re_3B (77.4%) es la más alta que ha sido reportada. La producción de H_2 a partir de la pirólisis de endocarpo de coco usando catalizadores de renio puede ser vista como un proceso termocatalítico. La pirólisis catalítica de celulosa muestra también una máxima producción de H_2 a 800 °C y 10% m/m de catalizador utilizando Re_3B . La pirólisis catalítica de lignina muestra de igual manera una máxima producción de H_2 a 800 °C sin catalizador, por lo tanto, la producción de H_2 a partir de la pirólisis de lignina es un proceso no catalítico. Los análisis TPR, FTIR, los valores de energía de adsorción de H monoatómico y los valores de área superficial nos permitieron determinar que tanto el sitio catalítico Re como el B en Re_3B son la causa de su alta actividad catalítica hacia la producción de H_2 a partir de la pirólisis de endocarpo de coco. Finalmente, podemos recomendar el uso de Re_3B como catalizador en la producción de H_2 a partir de la pirólisis de biomasa.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF CARBIDES, SULFIDES AND BORIDES OF RHENIUM AND THEIR EVALUATION IN HYDROGEN PRODUCTION FROM BIOMASS

Keywords: carbide, sulfide, boride, rhenium, coconut shell, cellulose, lignin, hydrogen

In this thesis, we carried out the mechanochemical synthesis of rhenium carbides (Re_2C (2:1) and Re_2C (1:1)), borides (Re_3B and ReB_2) and sulfides (ReS_2 (1:2) and ReS_2 (2:7)). These materials were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and N_2 adsorption-desorption. These catalysts were tested in H_2 production from coconut shell, cellulose and lignin pyrolysis from 500 to 800 °C using 10 and 20 wt % of catalyst. The catalytic pyrolysis of coconut shell shows a maximum H_2 production at 800 °C and 10 wt % of catalyst with the following maximum values for production: ReB_2 (53.2%), Re_2C (1:1) (53.8%), Re_2C (2:1) (57.0%) and Re_3B (77.4%). An exhaustive analysis of H_2 production in catalytic and non-catalytic conditions from biomass pyrolysis shows that H_2 production with Re_3B (77.4%) is the highest that has been reported. H_2 production from coconut shell pyrolysis using rhenium catalysts can be seen as a thermocatalytic process. The catalytic pyrolysis of cellulose also shows a maximum H_2 production at 800 °C and 10 wt % of catalyst using Re_3B . Similarly, the catalytic pyrolysis of lignin shows a maximum H_2 production at 800 °C without catalyst; therefore, H_2 production from lignin pyrolysis is a non-catalytic process. The analysis of TPR, FTIR, the values of adsorption energy of monatomic H and the values of surface area allow us to determine that both Re and B active sites in Re_3B are the cause of its high catalytic activity in H_2 production from coconut shell pyrolysis. Finally, we can recommend the use of Re_3B as catalyst in H_2 production from biomass pyrolysis.

I INTRODUCCIÓN

I.1 Carburos, sulfuros y boruros de metales de transición

Los carburos, sulfuros y boruros de metales transición son materiales de gran interés tecnológico, los cuales tienen destacadas propiedades; como resistencia al desgaste y alto punto de fusión (p. ej. WC), resistencia a la oxidación a alta temperatura (p. ej. SiC), alta dureza (p. ej. B₄C), catalíticas (p. ej. Mo₂C), bajo coeficiente de fricción (p. ej. MoS₂) y resistencia al ataque químico (p. ej. TiB₂). Estos se aplican en componentes de máquinas de calor, componentes de desgaste, quemadores de alta temperatura, crisoles resistentes a la corrosión, procesamiento de semiconductores, conversión de energía, entre otras [1].

I.1.1 Síntesis de carburos de renio

Antiguamente se creía que el renio no formaba carburos estequiométricos a presión ambiente. Sin embargo, la formación de carburo de renio (Re₂C) en condiciones de alta temperatura (800 °C) y presión (6 GPa) fue reportada por primera vez en 1971 por Popova y Boiko [2]. A partir de entonces, varias metodologías para la síntesis de Re₂C han sido publicadas: Juárez-Arellano *et al.* [3], reportaron la síntesis de Re₂C a 12 GPa de presión y 1400 °C a partir de renio y grafito; Juárez-Arellano *et al.* [4], reportaron la síntesis de Re₂C utilizando la técnica de calentamiento láser en celdas de diamante en condiciones de presión (10 a 70 GPa) y temperatura (1000 a 3727 °C) a partir de renio y grafito; Zhao *et al.* [5], reportaron la síntesis de Re₂C en condiciones de presión (2 a 6 GPa) y temperatura (600 a 1600 °C) a partir de renio y negro de carbón; Dyachkova *et al.* [6] reportaron la síntesis de Re₂C a partir de renio y carbono en condiciones de presión (6 a 10 GPa) y temperatura (1800 °C); finalmente, Yasui *et al.* [7], reportaron la síntesis de Re₂C a partir de renio y nitruro de carbono en condiciones de alta temperatura y alta presión. En 1972 Popova *et al.* [8] reportaron la formación de una fase de carburo de renio con estequiometría Re:C 1:1 con estructura cristalina tipo NaCl a partir de la aplicación de alta presión (16 a 18 GPa) y alta temperatura (1000 °C) a una mezcla de renio y grafito, aunque desde entonces no se ha reportado alguna metodología que valide la existencia de esta fase cristalina de carburo de renio. Por otro lado, la síntesis de Re₂C

en condiciones de baja temperatura y presión ambiental ya ha sido reportada por Matteazzi *et al.* [9] y Granados-Fitch *et al.* [10], utilizando la versátil técnica de la molienda mecánica a partir de renio y grafito.

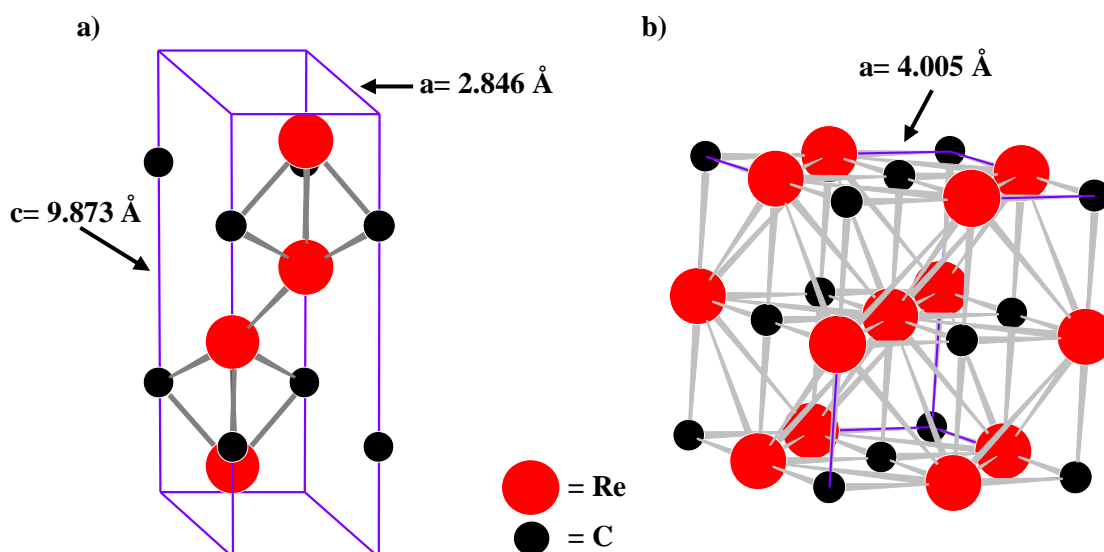


Figura 1. Celda unitaria de los carburos de renio: Re_2C PDF4+ No. 01-080-3301 (a), y ReC PDF4+ No. 04-003-9015 (b).

I.1.2 Síntesis de sulfuros de renio

El renio forma dos sulfuros, el sulfuro de renio (IV) (ReS_2) y el sulfuro de renio (VII) (Re_2S_7). El ReS_2 es un semiconductor con un ancho de banda prohibida cercano a 1.4 eV y ha sido sintetizado por una gran variedad de métodos: transporte químico de vapor a partir de renio y azufre [11-16], sulfuración de renio [17-20], deposición química de vapor [21], descomposición térmica de complejos moleculares [22-23] y reacción química a partir de precursores inorgánicos [24-25]. Por otro lado, el Re_2S_7 ha sido obtenido por las siguientes metodologías: sulfuración de perrenato de potasio (KReO_4) en medio ácido con sulfuro de hidrógeno (H_2S) [26-28], otra publicación reportó la sustitución de KReO_4 por perrenato de amonio (NH_4ReO_4) con una metodología similar [29], reacción de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) con KReO_4 y con ácido perrénico (HReO_4) [30] y reacción de Re_2O_7 con N,N-dimetilformamida [31]. En base en lo anterior, no se ha reportado la síntesis mecanoquímica tanto de ReS_2 como de Re_2S_7 , por lo que es un campo de investigación con amplias posibilidades.

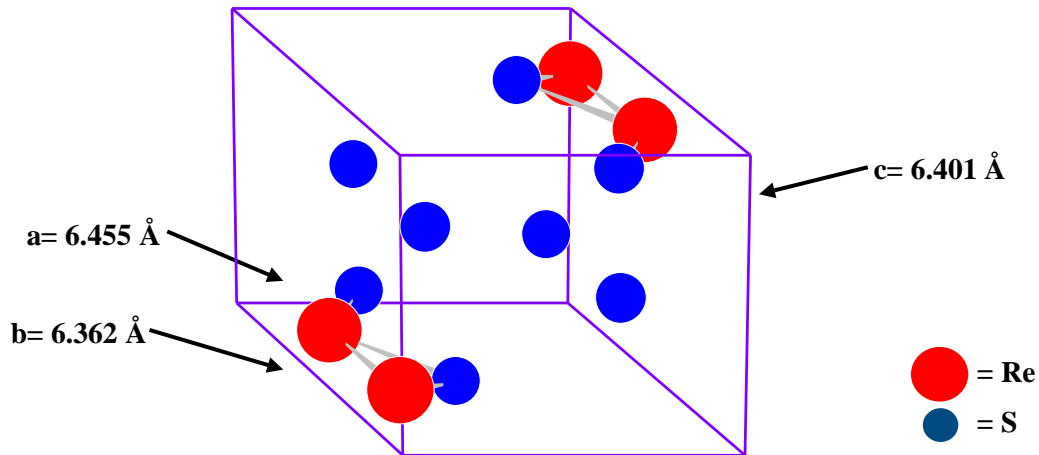


Figura 2. Celda unitaria de ReS₂ PDF4+ No. 00-027-0502.

I.1.3 Síntesis de boruros de renio

En el sistema Re-B, se conocen los siguientes boruros: monoboruro de trirenio (Re₃B), triboruro de heptarenio (Re₇B₃) y diboruro de renio (ReB₂) [32]. El Re₃B es la fase con más contenido de renio y fue sintetizada por primera vez en 1960 por Aronsson *et al.* [33, 34], a partir de renio y boro por fundido en arco. A partir de ahí se han reportado varias metodologías: Lue *et al.* [35] reportaron la preparación de Re₃B a partir de renio y boro por fundido en arco de argón (Ar), Juárez-Arellano *et al.* [36] reportaron la síntesis a partir de hojuelas de renio y boro en polvo es celdas de diamante con calentamiento laser y Tyutyunnik *et al.* [37] a partir de renio y boro a 10 GPa y 1800 °C en una prensa hidráulica. Varias propiedades sobre el Re₃B han sido reportadas, como su superconductividad y su temperatura de transición hacia la superconductividad de 4.8 K [38] y modulo en bulto de 320 GPa [37]. Por otro lado, el Re₇B₃ fue reportado por primera vez en 1960 por Aronsson *et al.* [33], a partir de renio y boro por fundido en arco. Lue *et al.* [35] reportaron también la preparación de Re₇B₃ a partir de renio y boro por fundido en arco de Ar; Locci *et al.* [39], reportaron la obtención de Re₇B₃ por sinterizado por descarga de plasma a partir de renio y boro; el Re₇B₃ fue también sintetizado a partir de hojuelas de renio y boro en condiciones de alta temperatura y alta presión [36]. Shugi Guo [40], reportó la mecano-síntesis de Re₇B₃ a partir de renio y boro. Finalmente, el ReB₂ es un cerámico que ha sido catalogado como un material superduro (con una dureza de 48 GPa) y de gran incompresibilidad [41]. Fue reportado por primera vez en

1962 por San La Placa y Ben Post [42] mediante el calentamiento de renio y boro en un tubo evacuado a 1200 °C por 12 h y por calentamiento inducido a 1500 °C. A partir de estos procedimientos, diversas metodologías se han empleado para la síntesis de ReB_2 , tales como: reacción de propagación de alta temperatura [43-44], sinterizado por descarga de plasma [39, 45-47], calentamiento directo de los elementos [35, 48-51], alta presión y alta temperatura [36, 52], síntesis de haz de electrones [53, 54], deposición química a partir de un precursor orgánico [55], reducción metalotérmica de ReO_2 (óxido de renio (IV)) y B_2O_3 (óxido de boro (III)) [56], y síntesis mecanoquímica [40, 57, 58].

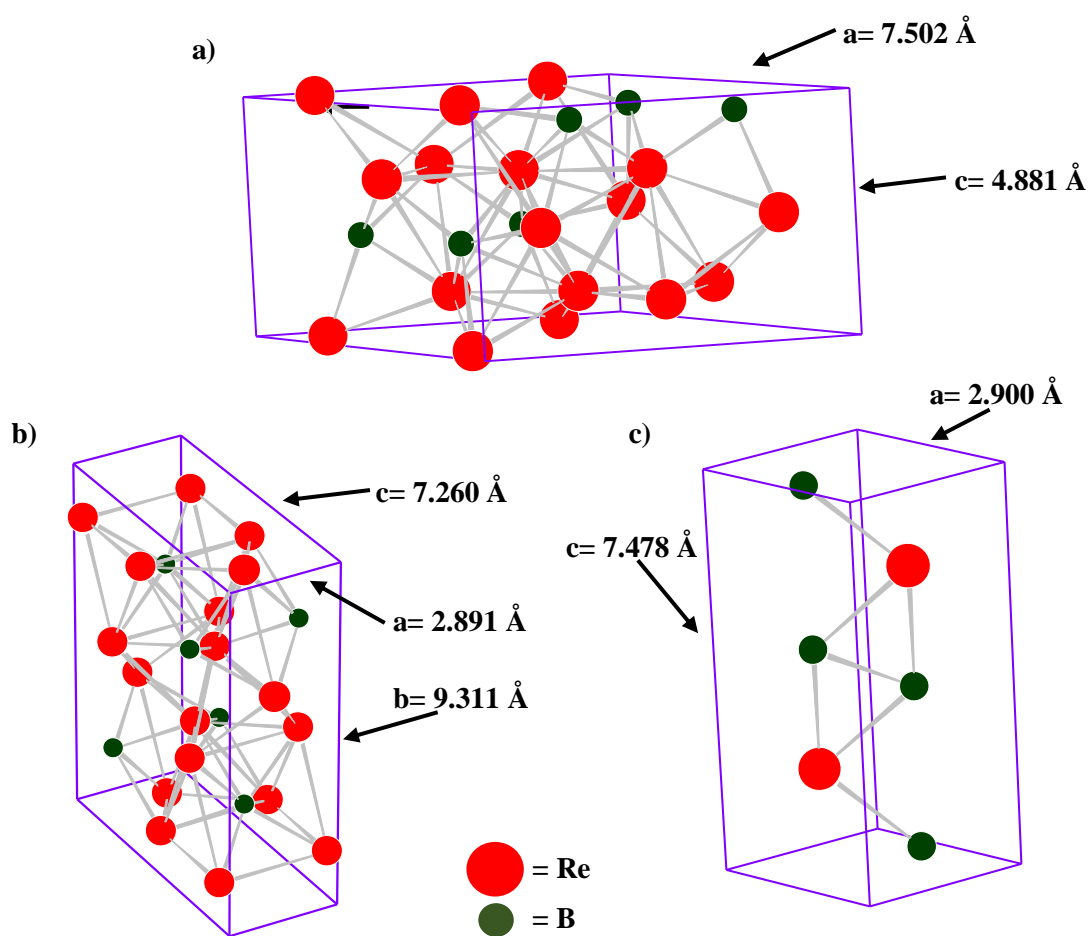


Figura 3. Celda unitaria de los boruros de renio: Re_7B_3 PDF4+ a No. 04-004-2776 (a), Re_3B PDF4+ No. 04-003-6171 (b), y ReB_2 PDF4+ No. 00-011-0581 (c).

I.2. Residuos sólidos

La producción de residuos sólidos (RS) en el planeta ha incrementado debido al crecimiento de las ciudades, la industrialización y los cambios de patrones de consumo de la población, dichos factores desembocan en el crecimiento del volumen y la variedad de residuos sólidos, todo esto por el incremento de los niveles de calidad de vida de la población que privilegia lo desechable por encima de lo reciclable [59]. En México, los RS se clasifican en residuos sólidos municipales (RSM), industriales y agropecuarios. México produce anualmente unas 32.17 millones de toneladas (t) de RSM; en 1987 un mexicano generaba 0.718 kg-día, que para 2018 era de 1.200 kg-día valor muy lejano en comparación con los 3.680, 3580, 2.800, 2.610 y 2.510 kg-día por persona que producen Nueva Zelanda, Irlanda, Noruega, Suiza y Estados Unidos, respectivamente. Este incremento en los RS trae consigo diferentes problemas como son: tiraderos de basura clandestinos, aumento de enfermedades, contaminación de agua, tierra y aire, desarrollo de insectos insalubres, suciedad en áreas urbanas. Lamentablemente en México los RS tienen su disposición final en rellenos sanitarios y tiraderos a cielo abierto [60]. Una parte muy importante de los RS en México, son los residuos generados por los sectores agropecuario e industrial, cuya producción diaria asciende a 465 500 t. Los residuos sólidos agropecuarios están integrados por los desechos y residuos generados por los sistemas de producción vegetal como el café, maíz, vid, cebada, girasol, coco, etc.; animal como desechos de carne, leche, miel, estiércol, plumas de ave, pieles, etc.; y agroindustrial como el cazo del bagazo y la cachaza de los ingenios azucareros. Estos residuos generalmente son 100% materia orgánica (biomasa), que en la mayoría de los casos se convierte en un gran problema por los grandes volúmenes generados [61]. La biomasa puede ser utilizada como fuente de productos químicos, energía y combustibles [62]. Los métodos actuales para obtener energía de la biomasa son: bioquímicos (licuefacción microbiana, gasificación microbiana) y termoquímicos (pirólisis, licuefacción, gasificación) [63]. Mientras que se puede obtener hidrógeno [64], etanol [65], metano [66], combustible de avión [67], gasolina [68] y diésel [69], a partir de la biomasa. En 2013, el gobierno mexicano emitió una nueva reforma energética. Uno de los objetivos fundamentales de este decreto es que la nación mexicana “contara con un mayor abasto de energéticos a mejores precios”, además de lo anterior, también se

garantizara la “seguridad, sustentabilidad, compromiso con el ambiente y el uso de tecnologías y combustibles limpios” [70]. El uso sustentable de la energía es otro aspecto que ha sido tomado en cuenta por el gobierno mexicano manifestado en el Programa de Desarrollo del Sistema Eléctrico Nacional (PRODESEN) 2019-2033, cuyos principios y acciones prioritarias con un horizonte de 15 años son la soberanía, seguridad energética nacional y sostenibilidad, además, de garantizar el suministro de energía eléctrica conforme al crecimiento económico del país en condiciones de calidad, cantidad y mejor precio al consumidor [71].

Tabla I. Generación bruta de energía eléctrica a partir de fuentes renovables en México en 2018 (GWh).

Fuente	Hidroeléctrica	Eólica	Geotérmica	Bagazo	Fotovoltaica	Biogás
GWh	17307	6093	2676	1365	1204	378

En 2017, dentro del programa especial de la transición energética emitido por la Secretaría de Energía, la Tabla I muestra la generación de energía eléctrica a partir de fuentes renovables en México en 2018 [72]. Se puede apreciar que la mayor fuente para la generación de energía eléctrica a partir de fuentes renovables es la energía hidroeléctrica, seguida en orden de magnitud por la eólica, geotérmica, bagazo, fotovoltaica y biogás. La Tabla II muestra las metas establecidas en el PRODESEN por el gobierno federal para la participación de las energías renovables en la generación de energía eléctrica en el periodo 2019-2033. Todo esto en línea con lo establecido en la estrategia nacional de cambio climático. La Tabla II muestra el esfuerzo del gobierno federal para mitigar el uso de fuentes fósiles en la generación de energía eléctrica.

Tabla II. Expectativa de la participación de energías renovables en el sistema eléctrico nacional.

Año	2019	2022	2026	2030	2033
%	26.6	32.7	35.9	38.2	39.9

I.3. Producción de hidrógeno y biomasa

El incremento de la población mundial, la industrialización y la urbanización ha provocado un rápido incremento en la demanda mundial de energía. Actualmente las fuentes fósiles de energía no renovables como el carbón, el gas natural y el petróleo aportan el 85% de la demanda mundial de energía, además de esto contribuyen al calentamiento global, problemas económicos y crisis políticas [73-74]. Un ejemplo de ello es el petróleo, se tiene expectativas que en el año 2030, la extracción diaria de petróleo sea de entre 102-120 millones de barriles [75], a partir de la cual la extracción tendera a disminuir paulatinamente. Actualmente, el transporte y la generación de calor son los mayores consumidores de energía en el mundo, la cual es obtenida a partir de petróleo o gas natural. Desafortunadamente, la combustión de hidrocarburos para transportes y generación de calor contribuye con más de la mitad de los gases de efecto invernadero y una gran fracción de las emisiones contaminantes del aire. Por lo tanto, la búsqueda de fuentes de energía alternativas es de prioridad para la población humana. Para combatir este problema los investigadores a nivel mundial están buscando el uso de fuentes de energía sustentable como el H₂.

El hidrógeno molecular (H₂) es una materia prima esencial en varias industrias alrededor del mundo (química, petrolera, farmacéutica y alimentaria). La síntesis de amoníaco, refinado de petróleo y la producción de metanol son los más grandes consumidores de H₂ en el mundo con 51%, 31% y 10%, respectivamente [76]. Entre todas las alternativas, el H₂ ofrece los beneficios potenciales más altos en términos de un suministro diverso y la reducida emisión de contaminantes y gases de efecto invernadero. El H₂ es un transportador de energía, que puede ser usado con una alta eficiencia y bajas emisiones en la zona de uso. Se ha demostrado técnicamente que el H₂ puede ser usado para transportación y producción de calor y puede reemplazar a los combustibles fósiles en todos sus presentes usos [77].

Tabla III. Calor de combustión de H₂ en comparación con los combustibles fósiles que se utilizan en la actualidad.

Combustible	Calor de combustión (MJkg ⁻¹)
Hidrógeno	120
Gas natural	35-50
Gasolina	42-45
Diésel	42.8
Biodiésel	37
Etanol	21
Antracita	15-19

El H₂ tiene el calor de combustión más grande en comparación con cualquier combustible fósil utilizado en la actualidad, por ejemplo el H₂ tiene tres veces más contenido de energía que la gasolina (120 MJkg⁻¹ contra 45 MJkg⁻¹). En la Tabla III se presenta el calor de combustión de H₂ y los diferentes combustibles fósiles que se utilizan en la actualidad [78]. La producción de hidrógeno es una industria grande y en crecimiento, globalmente se producen unas 50x10⁶ t, con un incremento cercano al 10% cada año. Se tienen expectativas que para 2025 contribuya con el 8 a 10% del mercado mundial de energía [79]. Las principales fuentes que han sido utilizadas para la generación de H₂ se muestran en la Fig. 4 [80].

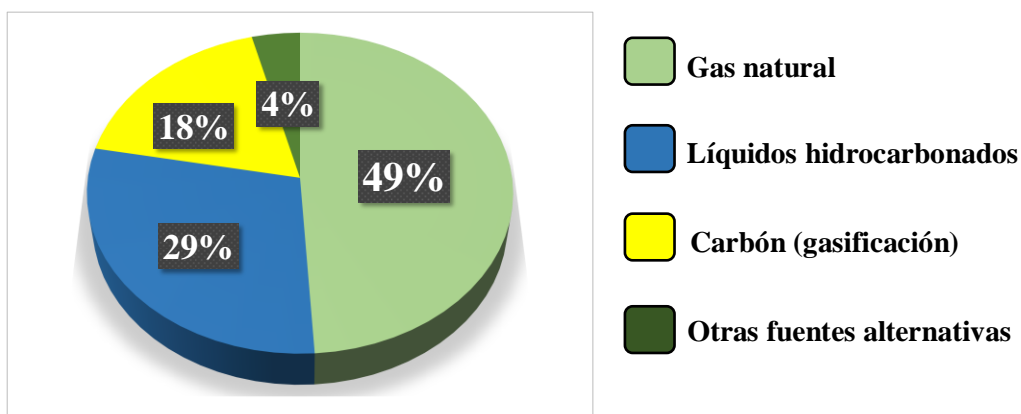


Figura 4. Principales fuentes utilizadas para la producción mundial de H₂.

Como se aprecia en la Fig. 4, a partir de las fuentes fósiles se produce aproximadamente el 96% de H₂ en el mundo. Hay varios procesos para la producción de H₂ a partir de los hidrocarburos, los cuales se dividen principalmente en procesos oxidativos (reformado de metano por vapor, oxidación parcial de hidrocarburos, reformado autotérmico, reformado de metano con CO₂, reformado por plasma y fotoproducción a partir de hidrocarburos) y procesos no oxidativos (descomposición térmica de metano, descomposición catalítica de metano y descomposición de hidrocarburos asistida por plasma). Otra importante fuente de H₂ es el carbón, cuyas principales tecnologías son gasificación de carbón, gasificación en lecho arrastrado (tecnologías pertenecientes a Shell, Texaco e EAGLE) y nuevos desarrollos como el proceso HyPr-RING [81], proyecto ZECA [82], el proceso de gasificación de carbón con la reacción de carbonación y calcinación [83] y el proyecto de combustión y gasificación avanzada. La energía nuclear puede ser usada para la producción de H₂ de varias maneras: reformado de gas natural por calentamiento nuclear, electrólisis de agua usando energía nuclear y descomposición termoquímica de agua usando calor y electricidad a partir del reactor nuclear [84]. La energía del viento y la energía solar también son utilizadas para la producción de H₂, por electrólisis [85] y por fotoelectrólisis de agua, respectivamente [86]. Por último, la producción de H₂ a partir de biomasa. Los procesos comunes para la obtención de H₂ son la gasificación y la pirólisis termoquímica de biomasa [87]. Un resumen de los aspectos económicos de las tecnologías para la producción de H₂ se muestra en la Tabla IV, adaptado de [88].

Como se mencionó en el párrafo anterior, la biomasa es una fuente renovable para la producción de H₂, está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Anualmente se producen en el mundo 2.2×10^{14} t que representan un contenido energético 4.5×10^{21} J (9.5×10^{11} t de gasolina), por lo que es considerada una gran fuente de energía [89]. El endocarpo de coco (EC) es un material generado por la industria de los productos de la palmera *Cocos nucifera* L, que se dispone junto con otros desperdicios del fruto a la basura. De acuerdo a estadísticas de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación FAO en 2017 la cantidad de fruto producido sólo para los 10 primeros productores a nivel mundial fue de 54 732 250 t, que representan aproximadamente unas 2 855 595 t de EC de las cuales México (el octavo

productor a nivel mundial de coco) contaba con unas 60 468.4 t [90]; tomando como referencia 2.3 kg de peso y 12% m/m de EC por cada fruto. El EC es un material biomásico que ya ha sido evaluado como modelo para la producción de H₂.

Tabla IV. Aspectos económicos de los métodos empleados en la producción de H₂.

Método	Eficiencia energética (%) ^a	Costo de producción de H ₂ (USD/kg)	Escala de producción	Principales ventajas	Principales desventajas
Reformado de metano	83	0.75	Grande, actualmente disponible	Tecnología probada, alta eficiencia, económica	Dependencia de los combustibles fósiles, calentamiento global
Oxidación parcial	70-80	1.39	Grande, disponible	Establecida, costo efectivo	Calentamiento global, producción de CO ₂
Reformado autotérmico	71-74	1.93	Grande, actualmente disponible	Tecnología probada, costo de capital menor	Producción de CO ₂ , limitado suministro de metano
Gasificación de carbón	63	0.92	Grande, actualmente disponible	Establecida, costo efectivo	Producción de CO ₂ , baja calidad
Gasificación de biomasa	40-50	1.21-2.42	Mediana, actualmente disponible	Renovable, nativa	Disponibilidad estacional, problemas de transportación
Pirólisis de biomasa	56	1.21-2.19	Mediana, actualmente disponible	Renovable, nativa	Disponibilidad estacional, problemas de transportación
Electrólisis	25	2.56-2.97	Poco, actualmente disponible	Tecnología probada, libre de emisiones	Baja eficiencia, costo alto
Termoquímico	42	2.01	Bajo investigación	Fuente alternativa, libre de emisiones	Costo de capital alto, condiciones de operación extrema
Fotocatalítico	10-14	4.98	Bajo investigación	Renovable, fuente alternativa	Baja eficiencia, costoso

Notas: a- la eficiencia energética es definida como la relación del valor calorífico de hidrógeno en el gas producido sobre la energía total suministrada al proceso.

En la actualidad, el H₂ es producido utilizando cuatro procesos catalíticos: el reformado de metano por vapor, oxidación parcial de hidrocarburos, reformado autotérmico y la gasificación de carbón. Por otro lado, nuevas metodologías para la producción de H₂ han sido reportadas, entre las que podemos mencionar la gasificación de biomasa por vapor y la pirólisis de biomasa. La pirólisis es la descomposición térmica de una sustancia en ausencia de O₂. Los parámetros más importantes en la producción de H₂ a partir de la pirólisis de biomasa son la fuente de biomasa, temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo de residencia y el catalizador [91]. Hoque y Bhattacharya [92] reportaron la gasificación de EC de 607 a 842 °C. Ellos encontraron que la concentración de H₂ y CO incrementaba a mayor temperatura de gasificación. Además, reportaron que el H₂ varía de 6.9 a 13.5% v/v, el CO incrementa 11.2 a 19.6% v/v y CH₄ disminuye 1.8 a 1.1% v/v. Chaiprasert y Vitidsant [93] reportaron la gasificación de EC de 650 a 800 °C usando un catalizador de níquel/dolomita. Ellos encontraron que el H₂ varía de 22.6 a 38.7% v/v, CO incrementa de 32.3 a 35.7% v/v y CH₄ disminuye 15.1 a 4.5% v/v. Ghani *et al.* [94] reportaron la gasificación de EC de 700 a 900 °C. Ellos encontraron que en el gas obtenido la composición de H₂ incremento de 47 a 67% fracción molar, mientras que CH₄ mostro una tendencia opuesta; y que a alta temperatura la concentración de CO también incremento. Moghadam *et al.* [95] reportaron la integración de la pirólisis en el intervalo de 400-650 °C y la gasificación de EC a 950 °C. Ellos encontraron que el H₂ varía de 23.6 a 33.1 % v/v, CO incrementa de 12.2 a 16.5 % v/v y CH₄ disminuye de 12.2 a 8.1 % v/v. Nanda *et al.* [96] reportaron la gasificación de EC de 400 a 600 °C, y encontraron la producción de H₂ es de 4.8 mmol/g, selectividad de hidrógeno de 45.8 y una producción de gas total de 15 mmol/g en condiciones óptimas. Por otro lado, Fagbemi *et al.* [97] evaluó las cantidades de varios productos por pirólisis de EC de 400 a 900 °C. Ellos reportaron que el H₂ varía de 1.0 a 23.5% v/v, CO incrementa de 31.0 a 44.2% v/v, CH₄ incrementa de 10.2 a 15.8% v/v y carbón varía de 34 a 23% m/m. Siengchum *et al.* [98] estudio la pirólisis rápida de EC de 400 a 650 °C. Ellos reportaron la liberación de H₂ a 500 °C sugiriendo el rompimiento del enlace C-H y la formación del enlace H-H; la formación de CH₄ comienza a 400 °C como un indicativo del rompimiento del enlace C-C. Además, mencionaron que la formación de CO alcanzo un máximo a 300 °C a través de la saturación de anillos aromáticos y el rompimiento del enlace C-C

en la lignina y a partir del rompimiento del enlace C-O-C y C-O en la hemicelulosa y celulosa. Rout *et al.* [99] reportaron la pirólisis de EC de 450 a 600 °C y encontraron que la producción de gas disminuye de 29% m/m a un mínimo de 24% m/m a 575 °C y a partir de ahí incrementa, mientras que la producción de carbón disminuye de 32 a 25.5% m/m. De acuerdo a estas publicaciones podemos mencionar una conclusión general sobre la descomposición térmica de EC: la formación de H₂ y CO incrementa, mientras la generación de carbón disminuye con el aumento de la temperatura tanto en condiciones de pirólisis como de gasificación. Además, CH₄ incrementa en condiciones de pirólisis y disminuye en condiciones de gasificación.

Finalmente, el H₂ como una fuente de energía tiene aplicaciones en diversas áreas, tales como: generación de energía (turbinas y celdas de combustible), aplicaciones domésticas (generación de calor, cocina y aire acondicionado), aplicaciones en vehículos (celdas de combustible, máquinas de combustión interna e industria de la defensa), aplicaciones en navegación (máquinas de barcos, almacenamiento de energía y control de la contaminación), aplicaciones en la industria espacial (turbinas de gas, máquinas a propulsión, cohetes, antimisiles y almacenamiento de energía) y aplicaciones industriales (síntesis de amoníaco, producción de fertilizantes, refinación de petróleo, metalurgia, soldadura, producción de semiconductores, producción de vidrio y fibra y en reactores nucleares) [100].

II.1 Hipótesis

La producción de H₂ puede ser incrementada en alto rendimiento a partir de la pirólisis catalítica de endocarpo de coco usando carburos, sulfuros y boruros de renio; en comparación con la producción de H₂ solo por efecto de la pirólisis de endocarpo de coco.

II.2 Objetivo general

Realizar la síntesis mecanoquímica y caracterización de carburos, sulfuros y boruros de renio y su evaluación en la producción de H₂ a partir de la pirólisis de endocarpo de coco, así como de celulosa y lignina como materiales prototipo de biomasa.

II.3 Objetivos específicos

- Síntesis mecanoquímica de carburos, sulfuros y boruros de renio.
- Caracterización de carburos, sulfuros y boruros de renio por microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica transmisión y adsorción-desorción de N₂.
- Evaluación de carburos, sulfuros y boruros de renio en la producción de H₂ a partir de la pirólisis de endocarpo de coco de 500 a 800 °C y usando 10 y 20% m/m de catalizador.
- Evaluación de carburos, sulfuros y boruros de renio en la producción de H₂ a partir de la pirólisis de celulosa y lignina de 500 a 800 °C y usando 10 y 20% m/m de catalizador.
- Proponer un mecanismo de reacción para explicar la formación de H₂ a partir de la pirólisis catalítica de endocarpo de coco.

II.4 Metas

- Presentar los resultados de esta investigación en un congreso internacional.
- Publicar dos artículos en revistas internacionales indexadas por Science Citation Index.
- Establecer los parámetros más determinantes para maximizar la producción catalítica de H₂ a partir de la pirólisis de biomasa.
- Obtener el grado de Doctor en Nanociencias y Materiales con este tema de investigación.

III. EXPERIMENTAL

III.1 Síntesis mecanoquímica y caracterización de catalizadores

III.1.1 Reactivos químicos

Renio (Re, <2 μm , 99.995% pureza), grafito (C, <20 μm) y boro (B, 99% pureza) fueron comprados a Merck. Azufre (S, 99.8% pureza, sublimado, Fermont) fue comprado a Reactivos y Equipo S.A. de C.V. Todos los reactivos fueron usados como fueron recibidos sin purificación adicional.

III.1.2 Síntesis de carburo de renio (Re_2C)

En una balanza analítica se pesaron Re y C para obtener mezclas estequiométricas Re:C 1:1, 1:2 y 2:1, cada mezcla con una masa total de 5 g; las muestras fueron etiquetadas de acuerdo con su estequiometría Re:C de la siguiente manera: Re_2C (1:1), Re_2C (1:2) y Re_2C (2:1), respectivamente. Después cada mezcla se colocó en un tazón de carburo de tungsteno (WC, 55 mL) más 10 bolas de WC (11.2 mm de diámetro) en un molino SPEX 8000M Mixer/Mill[®]. Para monitorear la reacción, se realizó un análisis de difracción de rayos-X (XRD) cada 100 min de molienda.

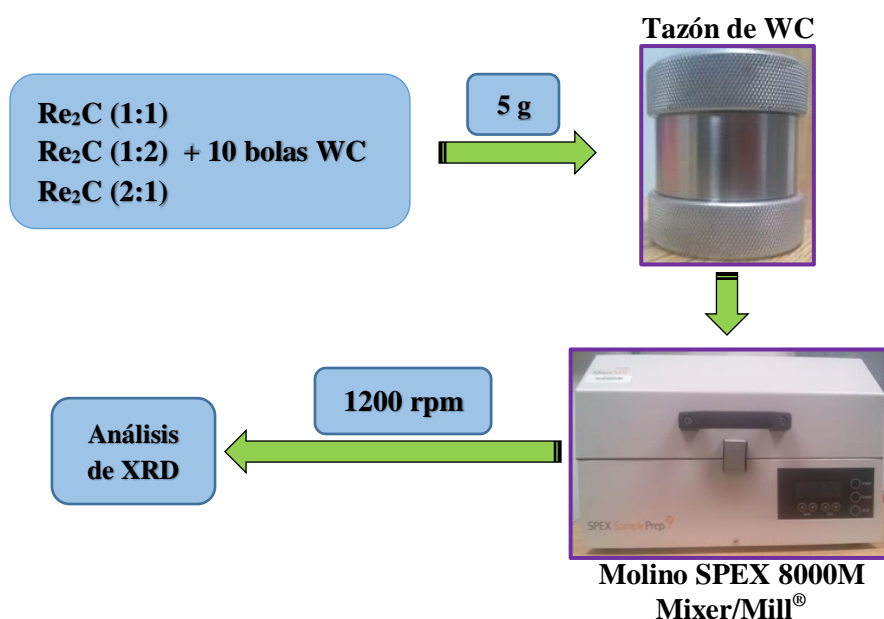


Figura 5. Diagrama esquemático del proceso para la síntesis mecanoquímica de Re_2C a partir de renio y grafito.

III.1.3 Síntesis de disulfuro de renio (ReS_2)

En una balanza analítica se pesaron Re y S para obtener mezclas estequiométricas Re:S 1:2 y 2:7, cada mezcla con una masa total de 5 g; las muestras fueron etiquetadas de acuerdo con su estequiometría Re:S de la siguiente manera: ReS_2 (1:2) y ReS_2 (2:7), respectivamente. Después cada mezcla se colocó en un tazón de carburo de tungsteno (WC, 55 mL) más 10 bolas de WC (11.2 mm de diámetro) en un molino SPEX 8000M Mixer/Mill[®]. Para monitorear la reacción, se realizó un análisis de XRD cada 100 min de molienda.

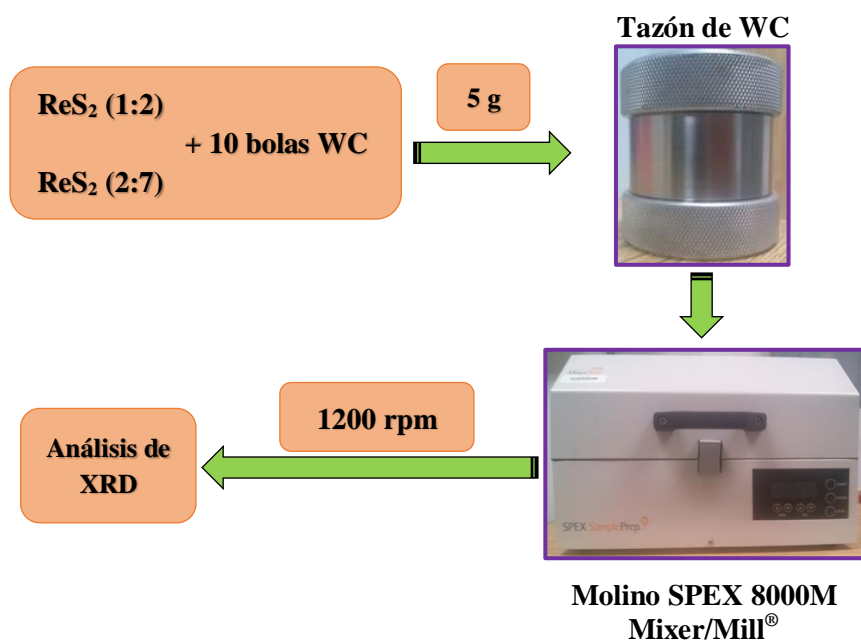


Figura 6. Diagrama esquemático del proceso para la síntesis mecanoquímica de ReS_2 a partir de renio y azufre.

III.1.4 Síntesis de boruros de renio

En una balanza analítica se pesaron Re y B para obtener mezclas estequiométricas Re:B 1:2 y 3:7, cada mezcla con una masa total de 5 g. La mezcla con estequiometría Re:B de 1:2 fue utilizada para la síntesis de la fase ReB_2 , mientras que para la síntesis de la fase Re_3B utilizamos la estequiometría Re:B 3:7. Los materiales para su manejo fueron etiquetados de acuerdo a su estequiometría como ReB_2 y Re_3B . Después cada mezcla se colocó en un tazón de carburo de tungsteno (WC, 55 mL) más 10 bolas de WC (11.2 mm de diámetro) en un molino SPEX 8000M Mixer/Mill®. Para monitorear la reacción, se realizó un análisis de XRD cada 100 min de molienda.

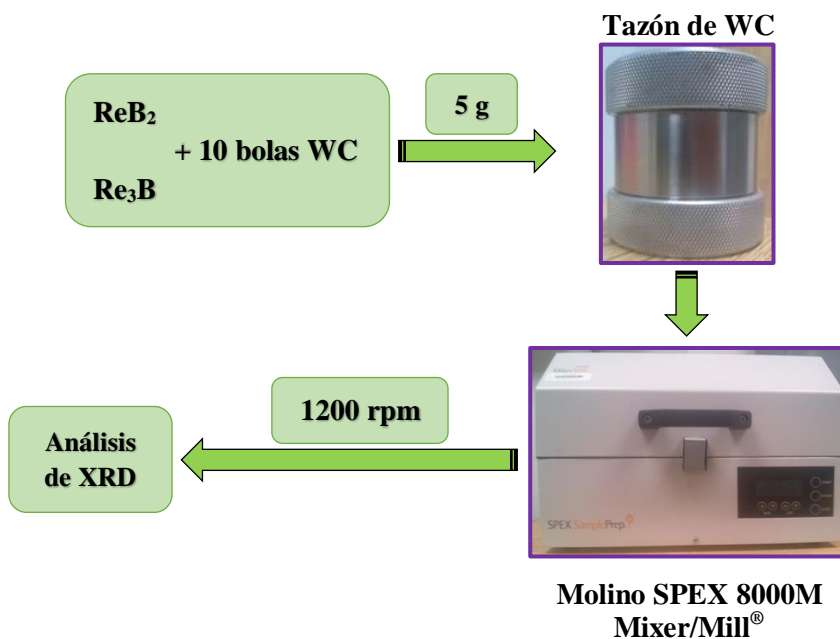


Figura 7. Diagrama esquemático del proceso para la síntesis mecanoquímica de ReB_2 y Re_3B a partir de renio y boro.

III.1.5 Caracterización de catalizadores

III.1.5.1 Difracción de rayos-X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos-X fueron obtenidos utilizando un difractómetro para polvos Rigaku SmartLab con fuente de radiación CuK_α con $\lambda=0.15406$ nm, ver Fig. 8. La información obtenida en el difractómetro se procesa utilizando el software OriginPro 8 SR0 v8.0724 (B724).



Figura 8. Difractómetro de rayos-X en polvos Rigaku SmartLab con fuente de radiación de CuK_α de $\lambda=0.15406$ nm.

III. 1.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los materiales se observa utilizando los microscopios electrónicos de barrido: FEI ESEM Quanta FEG-250 y Dual Beam (FIB/SEM) FEI-Helios Nanolab 600, ver Fig. 9. Para realizar el análisis, cada material se monta en un porta muestra cilíndrico de 10 mm de diámetro y 10 mm de alto sobre una cinta adhesiva de carbón de doble cara. El portamuestra y su contenido, ambos se introducen a la cámara de vacío y se colocan en un pedestal de geometría conocida.

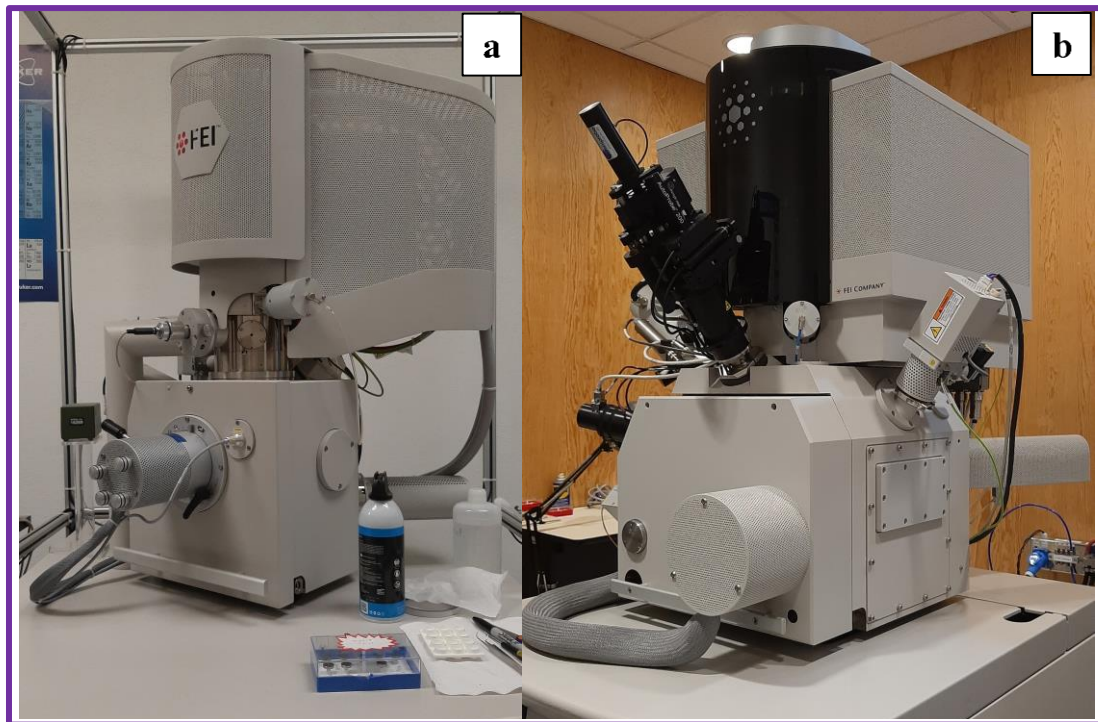


Figura 9. Microscopios electrónicos de barrido: FEI ESEM Quanta FEG-250 (a) y FEI Dual Beam Helios Nanolab 600 (b).

III.1.5.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La morfología y la microestructura de los materiales fue observada usando un microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai F30 operado a 300 kV, ver Fig. 11. Antes de la caracterización, los materiales fueron suspendidos en isopropanol y sometidos a ultrasonido por 5 min, después el material fue dispersado sobre rejilla de cobre (Pelco®, No. 01824) cubierta por una película de carbón ultradelgado.



Figura 10. Microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai F30.

III.1.5.4 Área superficial (BET)

La área superficial específica por el método BET de los materiales fue evaluada por adsorción de N_2 a $-197\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando un sistema de medición de porosidad y área superficial marca Micromeritics modelo ASAP 2020, ver Fig. 11. Antes de la medición de área superficial los materiales se sometieron a un proceso de evacuación de gases en el porta muestras desde 10 mm de Hg hasta $500\text{ }\mu\text{m de Hg}$ llevado a cabo en un tiempo de 120 min , después se realizó un tratamiento térmico hasta los $100\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando un rampa de $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, al llegar a esa temperatura se mantuvo la misma durante 240 min .



Figura 11. Analizador de área superficial Micromeritics modelo ASAP 2020.

III.2 Pirólisis catalítica de endocarpo de coco

III.2.1 Materias primas, catalizadores comerciales y consumibles

El endocarpo de coco (EC) se obtuvo del fruto de la palma *Cocos Nucifera L.* El EC fue limpiado y secado a la luz de sol para remover la humedad. Subsecuentemente, el EC fue pulverizado a un tamaño menor a 200 μm con una lima metálica plana y después fue secado por 24 h a 110 $^{\circ}\text{C}$, ver Fig. 12. Celulosa (polvo, α -celulosa) y lignina (polvo, alcalina, promedio $\text{PM} \sim 10000$, 4% m/m S) fueron compradas a Merck. Los catalizadores comerciales WC (nanométrico 150-200 nm, $\geq 99\%$ pureza) y 60%NiO/SiO₂, también fueron comprados a Merck. Los catalizadores fueron etiquetados de acuerdo con su fórmula química como: WC y NiO/SiO₂, respectivamente. Además, los catalizadores fueron usados como fueron recibidos sin purificación adicional. Helio (He, 99.998% pureza) fue comprado a INFRA. Finalmente, una mezcla de gases estándar de H₂, CH₄, CO, CO₂ y O₂ balance con N₂ (Supelco, 1% v/v de cada componente), bolsas para colectar gases (Supelco, Tedlar[®] 10 L), y una jeringa con cerradura para cromatografía (Hamilton, 1 mL) fueron comprados a Merck.



Figura 12. Endocarpo de coco: entero (a) y polvo de endocarpo de coco (b).

III.2.2 Procedimiento para la pirólisis catalítica de endocarpo de coco

Para evaluar la producción de H_2 , CH_4 y CO y la generación de carbón se llevó a cabo el siguiente procedimiento experimental: 100 mg de EC, celulosa o lignina se colocan en una canoa de porcelana con 10 y 20% m/m de catalizador (Re_2C (1:1), Re_2C (2:1), ReS_2 (1:2), ReS_2 (2:7), ReB_2 , Re_3B , WC y NiO/SiO_2). La canoa se coloca dentro de una tubo de cuarzo (82 cm de longitud, 2.8 cm de diámetro externo y 2.7 cm de diámetro interno) dentro del horno eléctrico (Fig. 13(2)). El flujo de gas acarreador fue de 15 mLmin^{-1} de He (Fig. 13(1)). La pirólisis catalítica fue monitoreada de 500 a 800 $^{\circ}C$ y los productos gaseosos fueron colectados en una bolsa para gases (Supelco, Tedlar[®] 10 L), ver Fig. 13(3). Los productos gaseosos fueron colectados durante 40 min en cada experimento. La Fig. 14 muestra en detalle las condiciones utilizadas para la pirólisis catalítica de EC, celulosa y lignina.

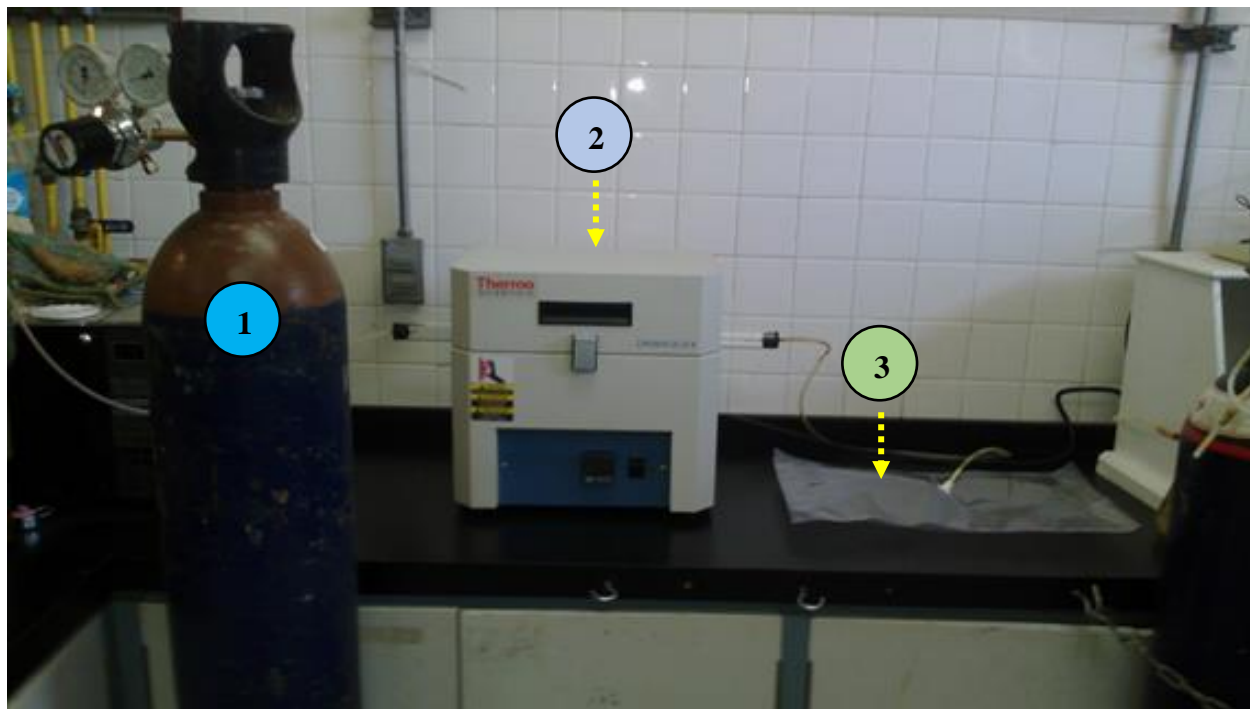


Figura 13. Imagen del montaje experimental empleado para la pirólisis catalítica de EC, celulosa y lignina. Tanque de He (1), horno eléctrico Lindberg/Blue TF55035C (2), y bolsa Tedlar[®] para la recolección de gases (3).

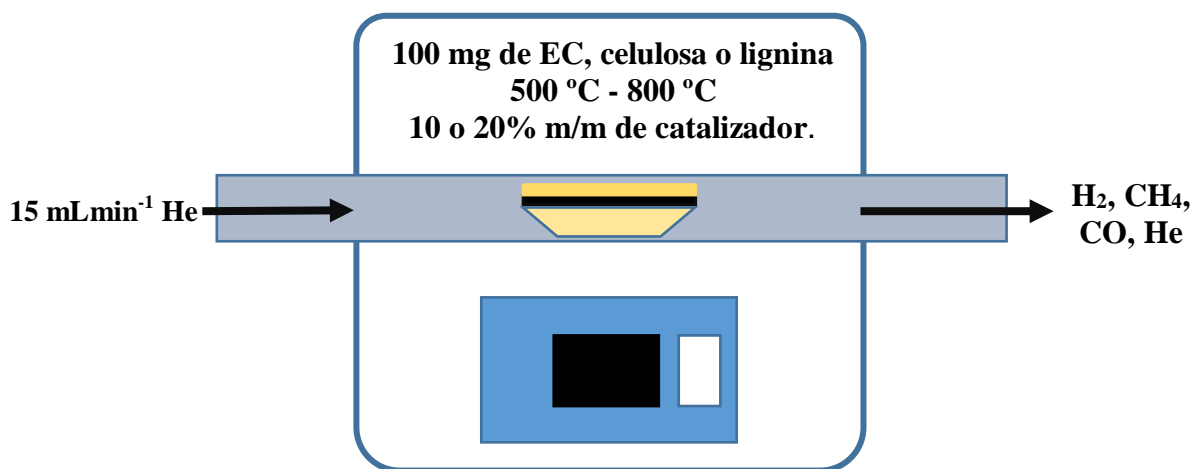


Figura 14. Diagrama esquemático de las condiciones utilizadas en la pirólisis catalítica de EC, celulosa y lignina.

III.2.3 Determinación de la producción de H₂, CH₄, CO y generación de carbón

La producción de hidrógeno (H₂), metano (CH₄) y monóxido de carbono (CO) fue medida en un cromatógrafo de gases (8610C, SRI Instruments, Fig. 15(3)), equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna empacada (Alltech, Washed molesieve 5A, 182.2 cm de longitud, 0.3 cm de diámetro interno, parte no. 5605 PC). La temperatura en el inyector y la columna fue de 50 °C, mientras que la temperatura del detector fue de 120 °C. El flujo del gas acarreador He fue de 20 mLmin⁻¹. El método de estándar externo fue usado para calibrar con una mezcla estándar de gases H₂, CH₄, CO (1% de cada componente equivalente a 10000 ppm) para obtener la concentración de cada componente en la bolsa colectora de gases. Para la toma de muestra y la inyección en el cromatógrafo se utilizó una jeringa de 1 mL (Hamilton®). La Tabla V muestra los resultados de la calibración para H₂, CH₄ y CO. Los resultados fueron procesados con el software PeakSimple (versión 3.29, SRI incorporation).

Tabla V. Área, desviación estándar y concentración del estándar de gases.

Molécula	Área	Desviación estándar (σ)	Concentración (ppm)
H ₂	0.215 (9)	±0.009	10 000
CH ₄	8.935 (15)	±0.095	10 000
CO	10.161 (13)	±0.237	10 000

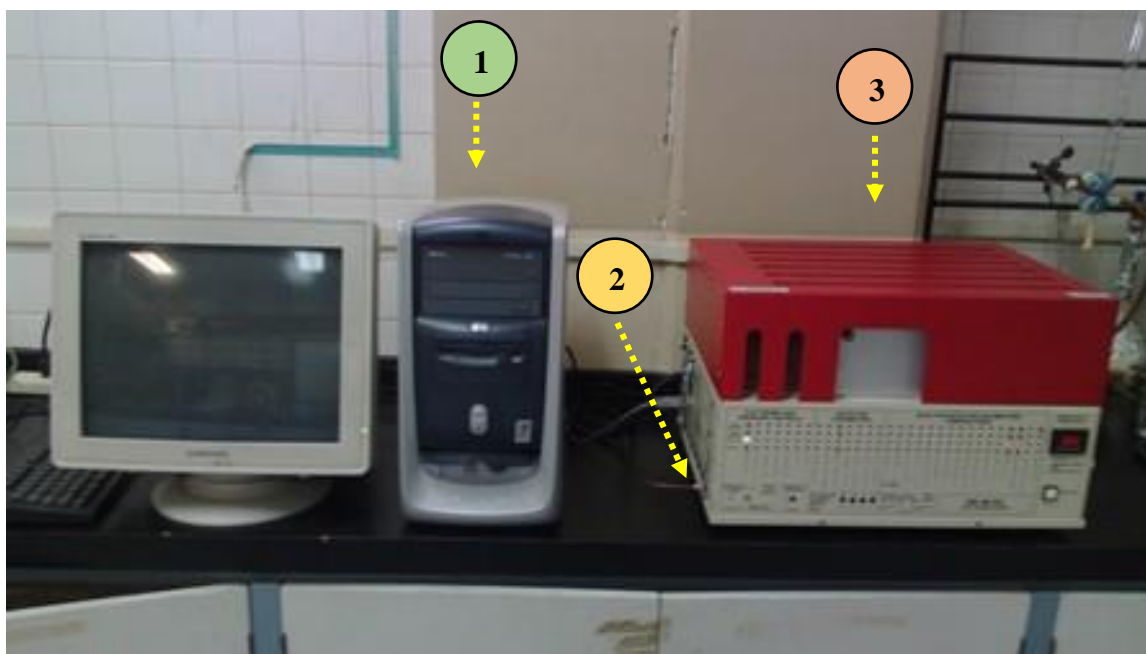


Figura 15. Imagen del equipo utilizado para la calibración y cuantificación de H₂, CH₄ y CO: software PeakSimple (1), He a un flujo de 20 mLmin⁻¹ (2), y cromatógrafo de gases 8610C (3).

La concentración de cada componente de los productos gaseosos a partir de la pirólisis de EC, celulosa o lignina se calculó usando la ecuación 1:

$$ppm (H_2, CH_4 \text{ o } CO) = \frac{S_z}{S_y} * 10000 ppm \quad (1)$$

donde S_z es el área del pico de cada componente en la bolsa de recolección de gases y S_y es el área del pico del correspondiente componente en el mezcla estándar de gases.

La conversión de carbón es un importante parámetro para evaluar la pirólisis total de EC, celulosa o lignina. La generación de carbón en la pirólisis de EC, celulosa o lignina puede ser calculada usando la ecuación 2:

$$\text{Carbón (mg)} = W_Z - W_Y \quad (2)$$

donde W_Z es la masa de residuo carbonoso después de la pirólisis de EC, celulosa o lignina y W_Y es la masa del catalizador utilizado en cada experimento.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Caracterización de catalizadores

IV.1.1 Síntesis de carburo de renio

IV.1.1.1 Estequiometría Re:C 1:1

Los patrones de XRD de los materiales obtenidos en la síntesis de Re_2C a partir de la estequiometría Re:C 1:1 se muestran en la Fig.16.

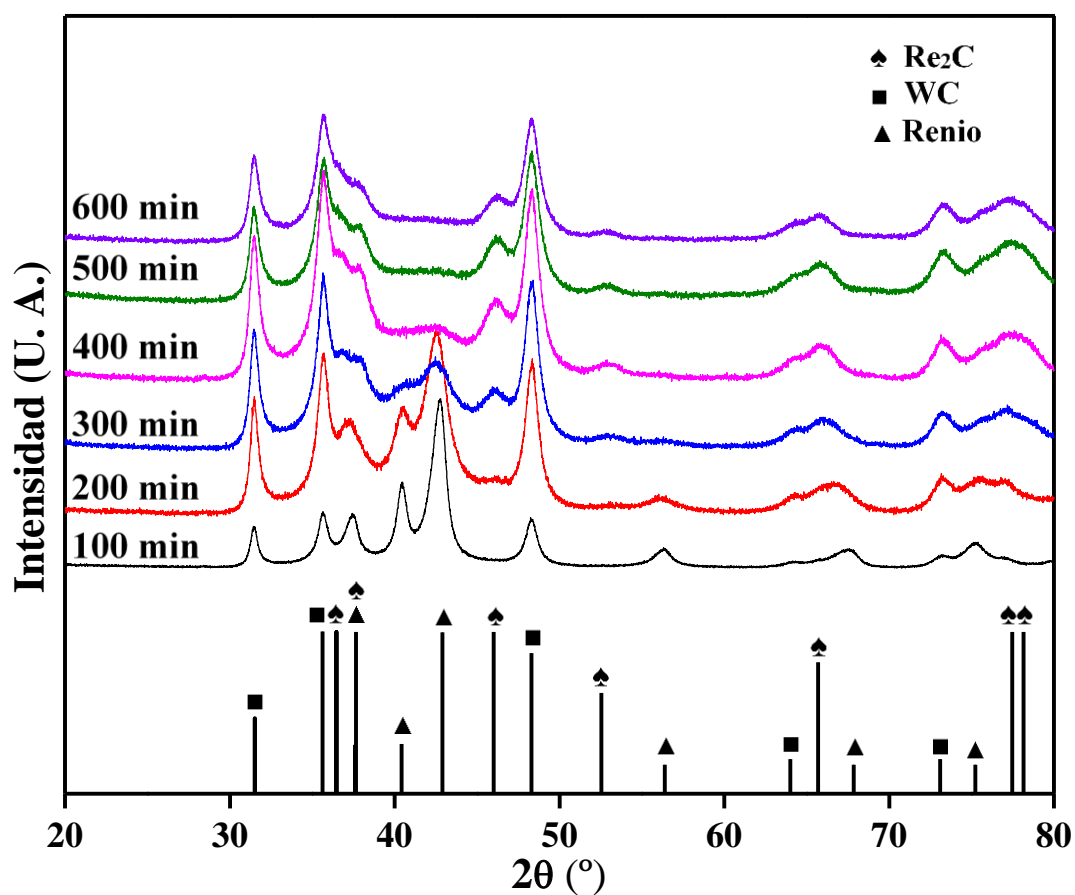


Figura 16. Patrones de difracción de rayos-X de los materiales obtenidos en la síntesis de Re_2C (estequiometría Re:C 1:1). Tarjetas cristalográficas de renio (\blacktriangle , PDF4+ 01-087-0599), carburo de tungsteno (\blacksquare , PDF4+ 04-007-5192) y carburo de renio (\blacklozenge , PDF4+ 00-026-1355).

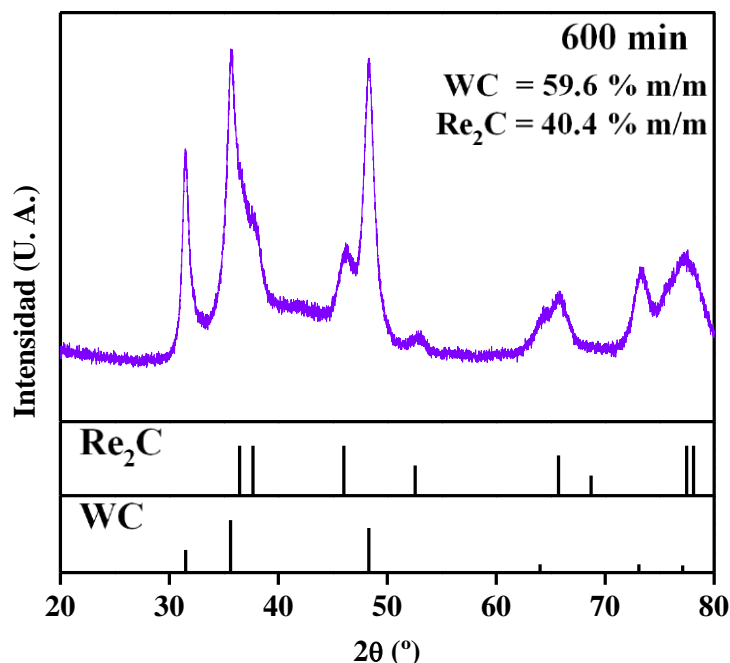


Figura 17. Patrón de XRD del catalizador Re_2C (1:1). Diagrama de palillos de Re_2C (PDF4+ 00-026-1355) y WC (PDF4+ 04-007-5192).

En la Fig. 16, los difractogramas hasta 200 min de tiempo de molienda muestran picos de difracción asociados a renio (\blacktriangle , PDF4+ 01-087-0599). A partir de los 300 min de molienda, aparecen nuevos picos de difracción asociados a la fase Re_2C (\spadesuit , PDF4+ 00-026-1355). A partir de los 300 min y hasta los 600 min de tiempo de molienda se observa la amorfización de renio y la formación de la fase Re_2C simultáneamente. Finalmente, el difractograma a 600 min de tiempo de molienda muestra los picos de difracción asociados a la fase Re_2C . Todos los difractogramas muestran picos de difracción asociados al material de molienda WC (\blacksquare , PDF4+ 04-007-5192). En la Fig. 17 se muestra el difractograma del material obtenido a 600 min de tiempo de molienda y que a partir de ahora le llamaremos por comodidad Re_2C (1:1), este difractograma muestra que el Re_2C es obtenido a partir de la estequiometría de partida Re:C 1:1. La cuantificación en porcentaje en masa por refinamiento Rietveld de Re_2C sintetizado a partir de la estequiometría Re:C 1:1 es de 40.4% m/m, mientras que para WC es de 59.6% m/m.

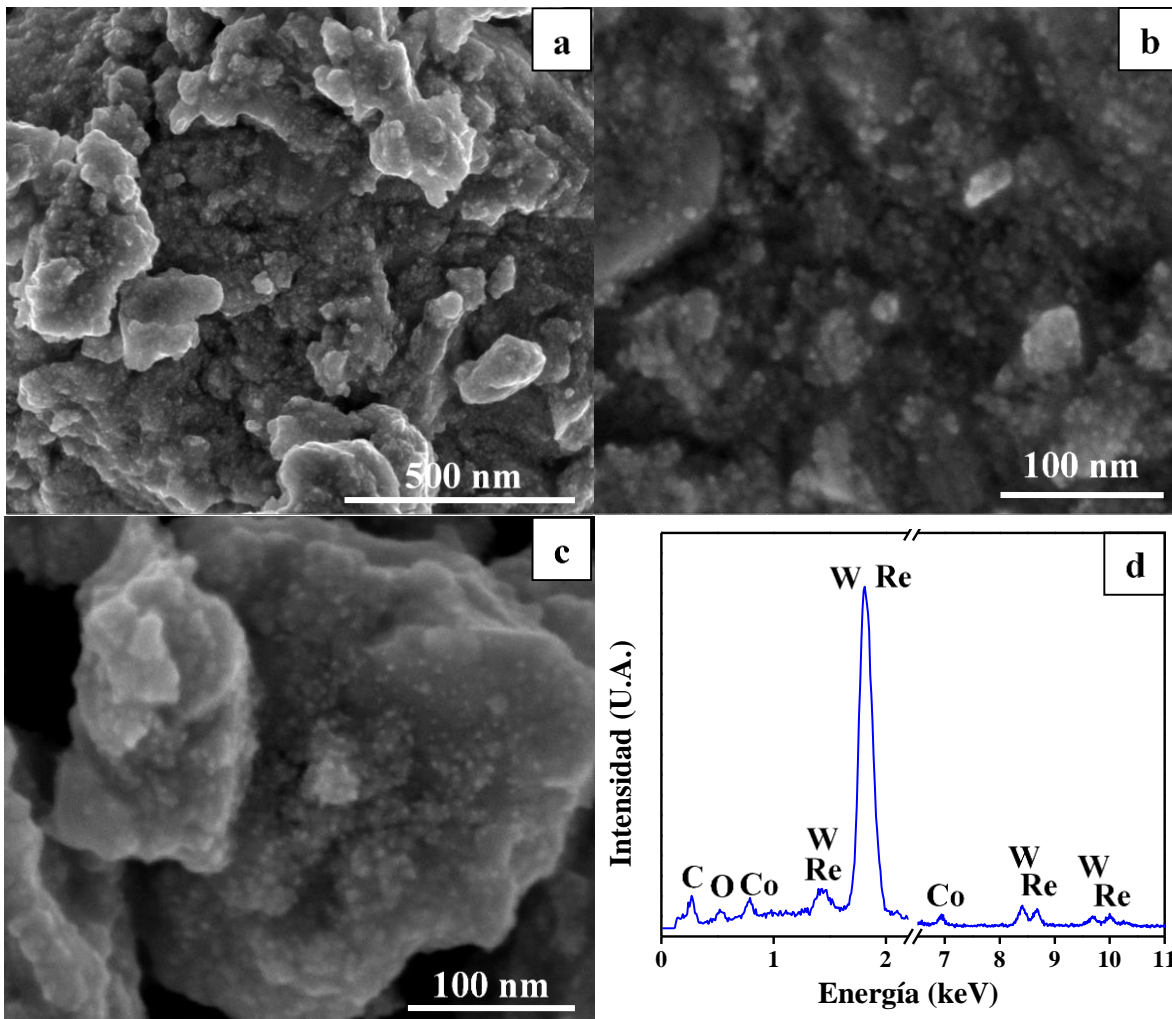


Figura 18. Caracterización morfológica por SEM del catalizador Re_2C (1:1).

La caracterización morfológica por SEM del catalizador Re_2C (1:1) se muestra en la Fig. 18. La morfología general del material se puede observar en la Fig. 18a. Magnificaciones a la morfología presentada en la Fig. 18a, se muestran en la Fig. 18b-c. Las imágenes muestran gran cantidad de nanopartículas con un tamaño promedio menor a 10 nm. Para determinar la naturaleza química de esas nanopartículas, un análisis por EDS se realizó sobre el material mostrado en las Fig. 18c, cuyo espectro se muestra en la Fig. 18d. El espectro EDS muestra señales para C y Re asociadas a Re_2C ; C, W y Co asociadas al material de molienda WC-Co; la señal de oxígeno (O) está asociada a la adsorción de agua en el material. El análisis elemental apoya los resultados de difracción de rayos-X (Fig. 17), el material está integrado por Re_2C y WC-Co.

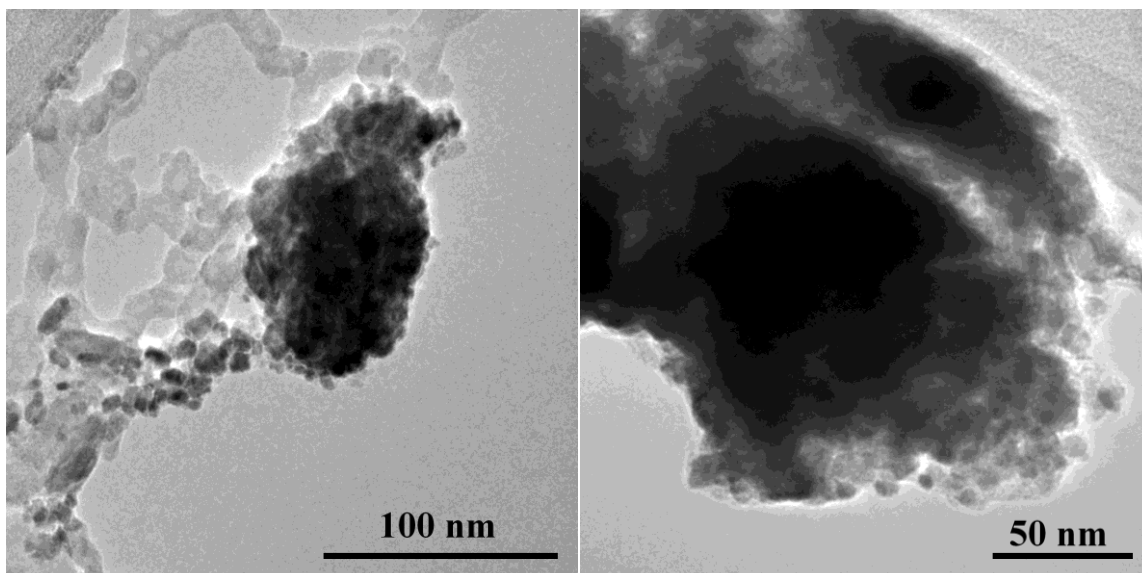


Figura 19. Imágenes de TEM del catalizador Re_2C (1:1).

La caracterización morfológica y la microestructura del catalizador Re_2C (1:1) se muestran en las Figs. 19 y 20. Las imágenes de campo claro a baja magnificación en la Fig. 19, muestran cúmulos de nanopartículas con un tamaño promedio menor a 20 nm como la morfología general del material. Para determinar la información cristalográfica de esas nanopartículas, el material fue analizado con el modo de HRTEM, cuyos resultados se muestran en la Fig. 20. La información cristalográfica de cuatro nanopartículas en el material se muestran en la Fig. 20, las distancias interplanares en esos planos cristalográficos son muy cercanas a los reportados para la fase hexagonal de Re_2C con la tarjeta cristalográfica PDF4+ 00-026-1355. La caracterización del material por HRTEM apoyado en los resultados de XRD (Fig. 17), confirman la obtención de la fase Re_2C a partir de la estequiometría $\text{Re}:\text{C}$ 1:1.

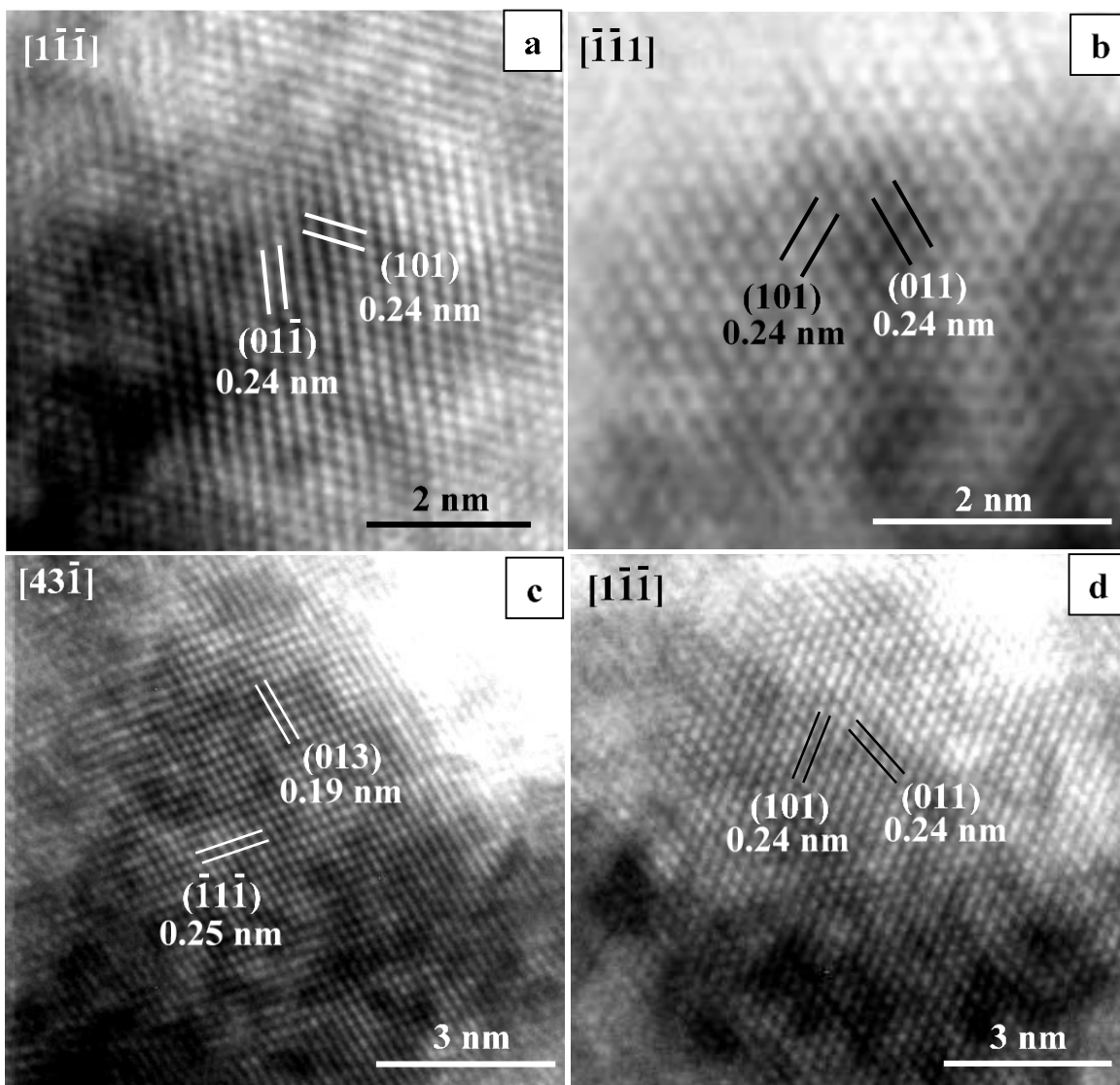


Figura 20. Imágenes de HRTEM del catalizador Re_2C (1:1).

Finalmente, la Fig. 21 muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno del catalizador Re_2C (1:1). La isoterma de adsorción es del tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. La isoterma muestra un punto de inflexión en la adsorción de nitrógeno en $P/P_0=0.06$, a partir del cual muestra una linealidad hasta $P/P_0=0.50$. A partir de la cual la isoterma tiene una forma convexa al eje P/P_0 sobre todo el intervalo hasta $P/P_0=0.99$. La isoterma tipo IV tiene una peculiar característica, su lazo de histéresis está asociado a la condensación del agente adsorbato en los poros del material. El lazo de histéresis del material es del tipo H4, que está asociado con poros en forma de hendiduras. La área superficial del material es de $0.85 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

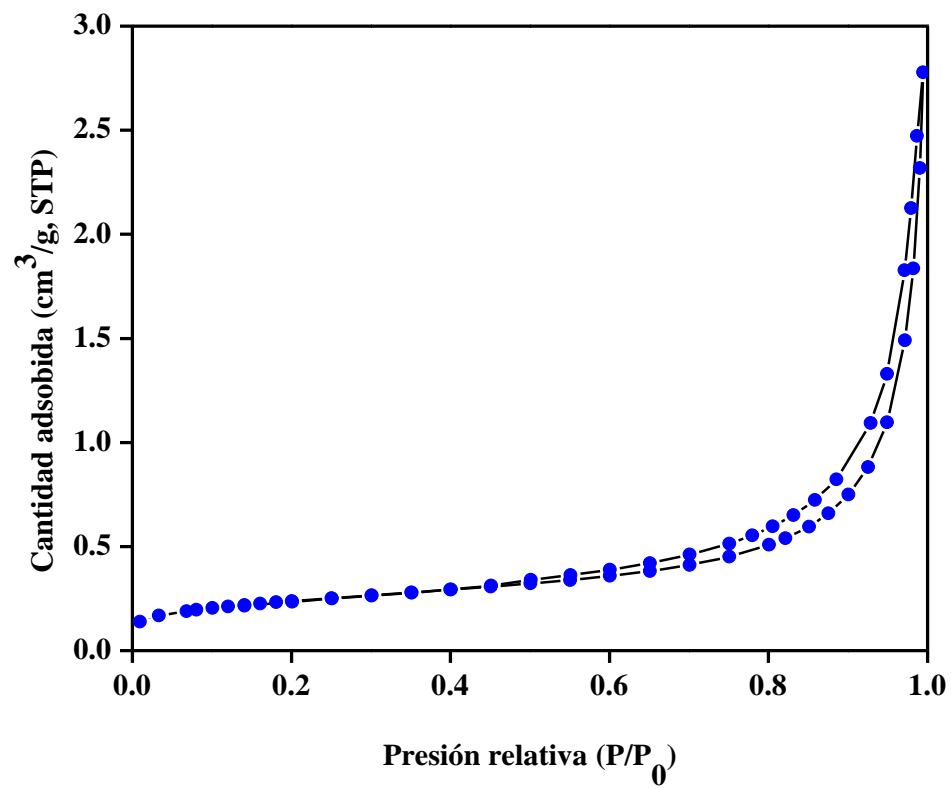


Figura 21. Isotherma de adsorción de nitrógeno del catalizador Re₂C (1:1).

IV.1.1.2 Estequiometría Re:C 1:2

Los patrones de XRD para los materiales obtenidos en la síntesis de carburo de renio a partir de la estequiometría Re:C 1:2, se muestran en la Fig. 22.

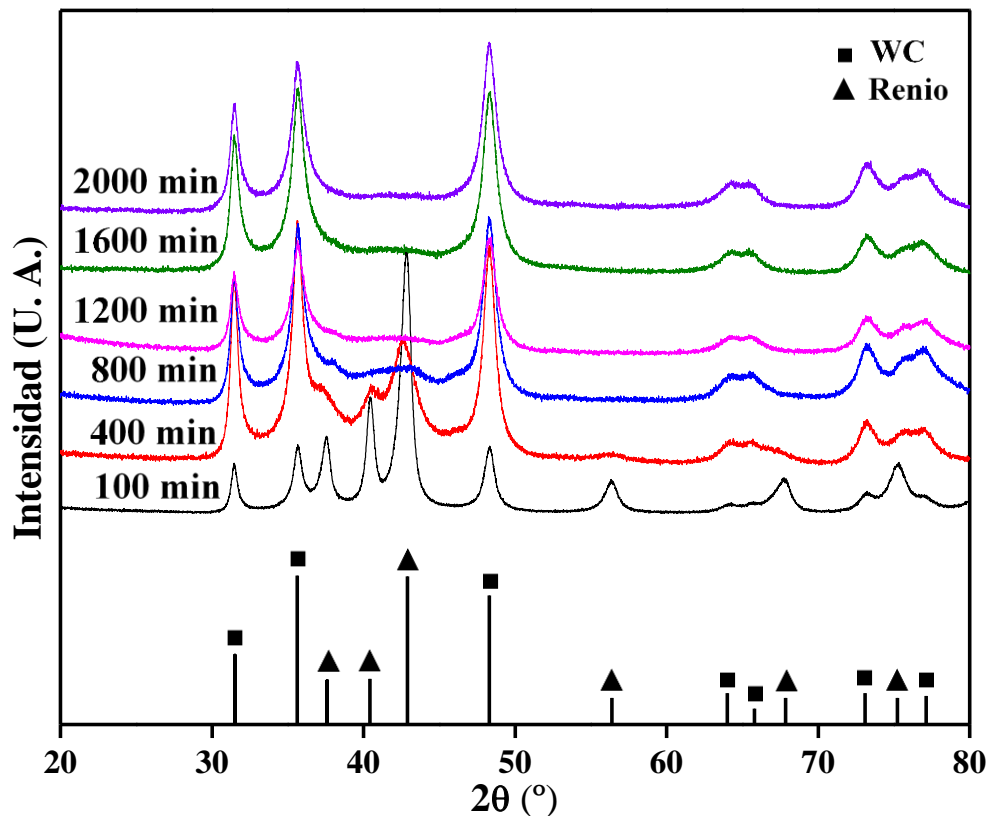


Figura 22. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras obtenidas en la síntesis de Re_2C (Re:C 1:2). Tarjetas cristalográficas de renio (▲, PDF4+ 01-087-0599) y carburo de tungsteno (■, PDF4+ 04-007-5192).

En la Fig. 22, los difractogramas de 100 y 400 min de tiempo de molienda muestran picos de difracción para renio (▲, PDF4+ 01-087-0599). A partir de 800 min hasta 2000 min de tiempo de molienda se observa la desaparición de los picos de difracción para renio, al mismo tiempo no se observa a la aparición de nuevos picos de difracción. A lo largo de la síntesis de carburo de renio, los difractogramas muestran picos de difracción asociados al material de molienda WC (■, PDF4+ 04-007-5192). Los difractogramas para la síntesis de Re_2C a partir de la estequiometría Re:C 1:2, no muestra la formación de alguna fase de carburo de renio.

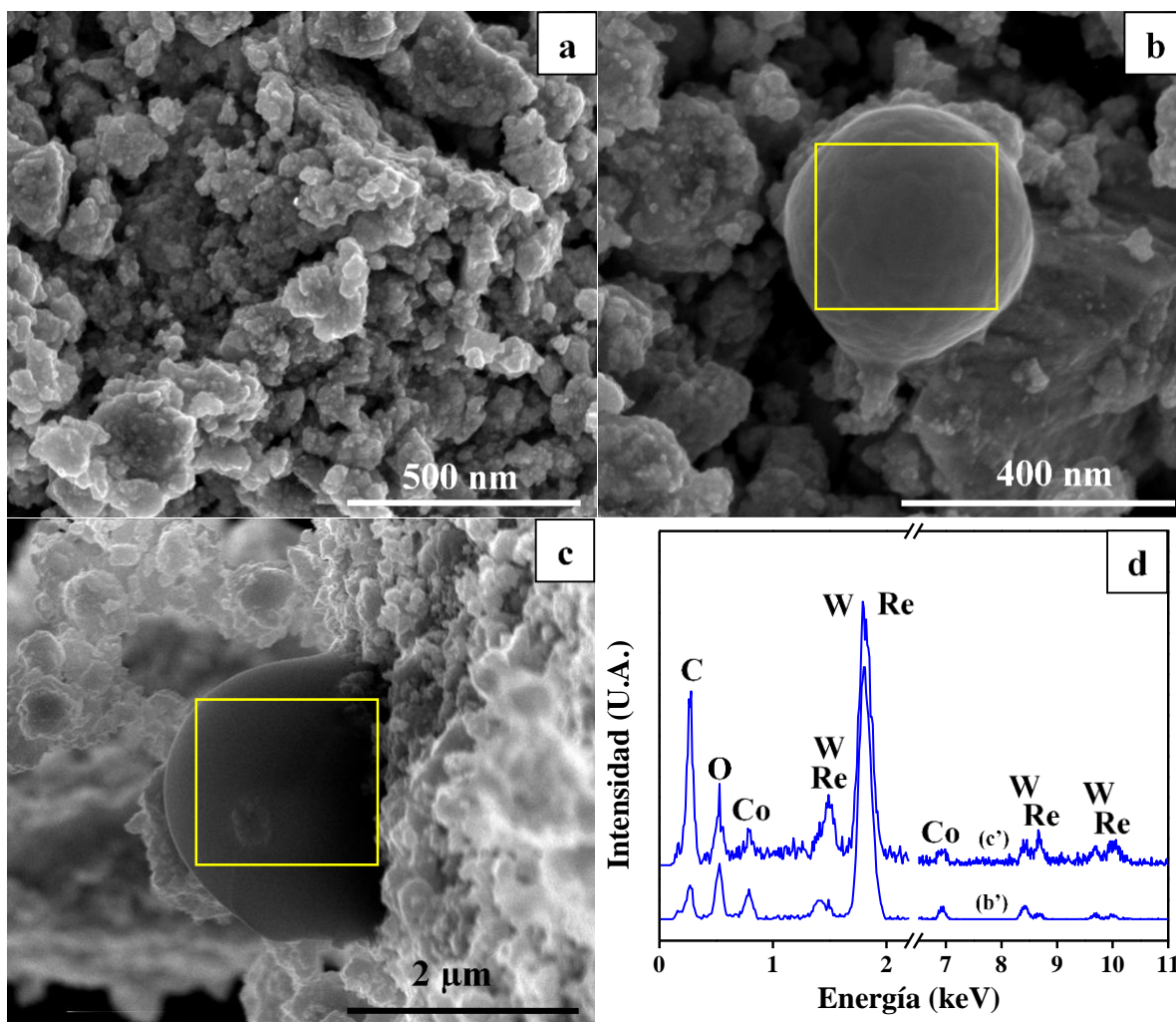


Figura 23. Caracterización morfológica por SEM del material obtenido a 2000 min de tiempo de molienda (estequiometría Re:C 1:2).

La morfología por SEM del material obtenido a 2000 min de tiempo de molienda se muestra en la Fig. 23. La Fig. 23a muestra la morfología general del material. La Fig. 23b muestra una micropartícula cuasi-esférica, la cual fue analizada por EDS para determinar su naturaleza química. El espectro EDS (Fig. 23d (b')) de la micropartícula cuasi-esférica muestra señales para C, W y Co asociadas al material de molienda WC-Co. La Fig. 23c muestra otra micropartícula cuasi-esférica, el espectro EDS (Fig. 23d (c')) muestra señales para C asociadas a grafito reactivo; C, W y Co asociadas al material de molienda WC-Co. Ambos espectros EDS muestran señales para Re asociada a renio reactivo y oxígeno (O) asociada a la adsorción de humedad en el material.

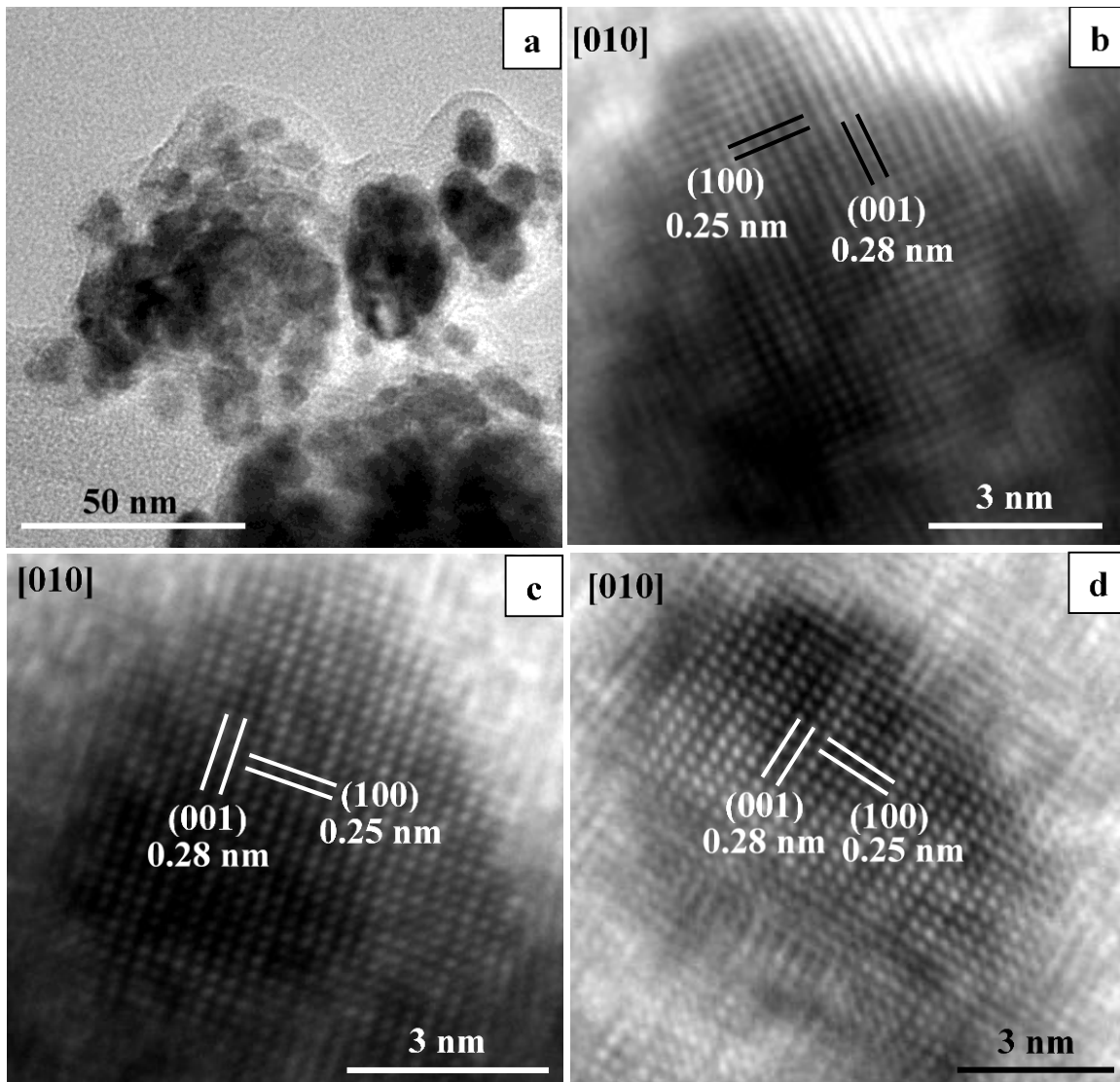


Figura 24. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de material obtenido a 2000 min de tiempo de molienda (estequiometría Re:C 1:2).

Finalmente, la Fig. 24 muestra la caracterización por TEM del material obtenido a 2000 min de tiempo de molienda. La imagen en la Fig. 24a muestra una gran cantidad de nanopartículas con un tamaño promedio menor a 20 nm como la morfología general en el material. Las imágenes de HRTEM en la Fig. 24b-d, indican que esas nanopartículas son de WC (PDF4+ 04-007-5192). Los resultados de XRD y TEM indican que el uso de un exceso de carbono con respecto a la estequiometría nominal Re:C 2:1 no favorece la obtención de alguna fase de carburo de renio.

IV.1.1.3 Estequiometría Re:C 2:1

Los patrones de XRD de los materiales obtenidos en la síntesis de carburo de renio a partir de la estequiometría nominal Re:C 2:1, se muestran en la Fig. 25.

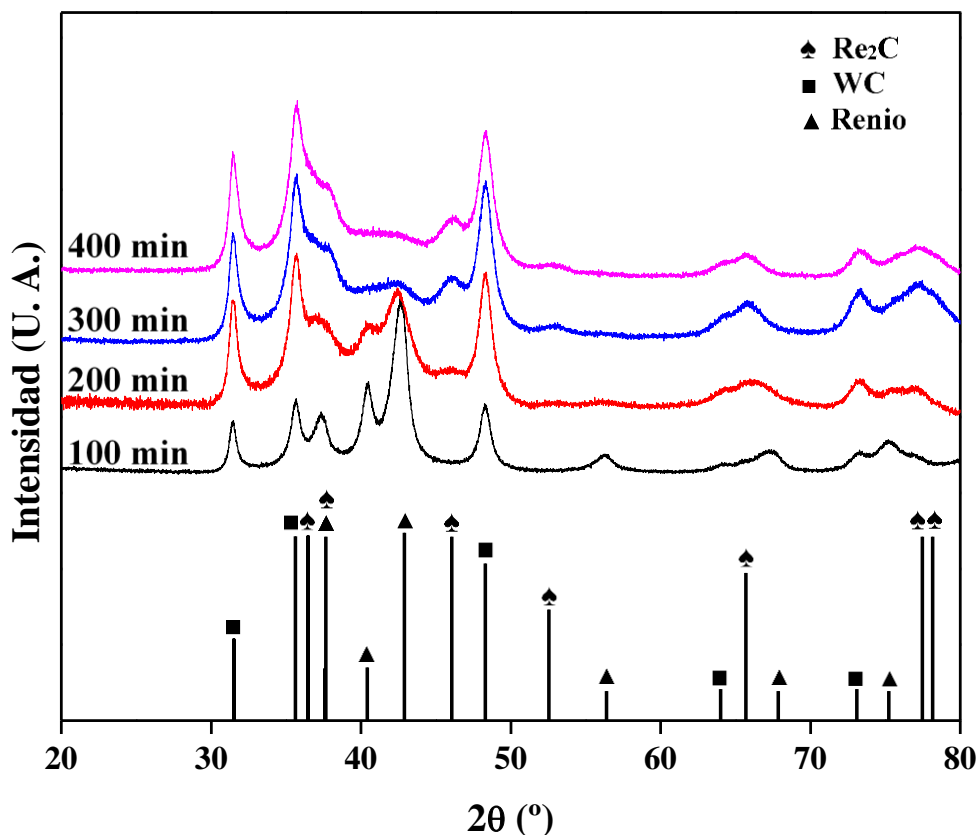


Figura 25. Patrones de XRD de las muestras obtenidas en la síntesis de Re₂C (estequiometría Re:C 2:1). Tarjetas cristalográficas de renio (▲, PDF4+ 01-087-0599), carburo de tungsteno (■, PDF4+ 04-007-5192) y carburo de renio (♣, PDF4+ 00-026-1355).

Los difractogramas de 100 y 200 min de tiempo de molienda en la Fig. 25, muestran picos de difracción asociados a renio (▲, PDF4+ 01-087-0599). En los difractogramas a 300 y 400 min de tiempo de molienda se observan nuevos picos de difracción asociados a la fase hexagonal de Re₂C (♣, PDF4+ 00-026-1355). A partir de la información de XRD podemos establecer la formación de semillas de la fase Re₂C a 300 min de molienda para las estequiometrías Re:C 1:1 y 2:1, mientras que con la estequiometría Re:C 1:2 no aparecen pico asociados a alguna fase de carburo de renio.

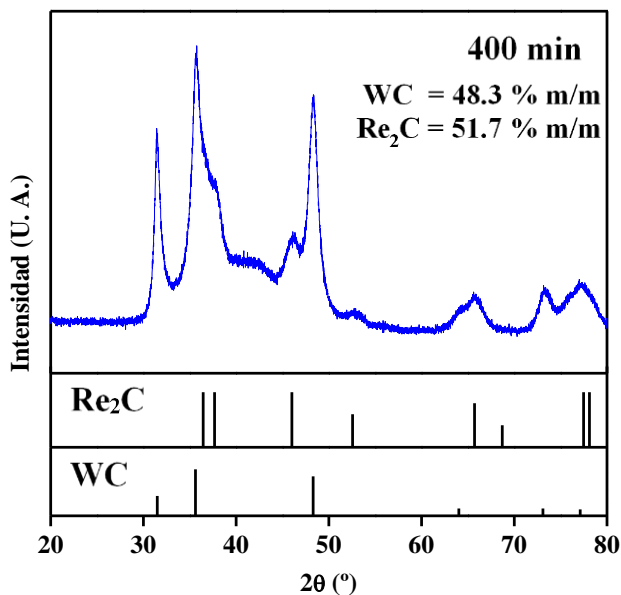


Figura 26. Patrón de difracción de rayos-X del catalizador Re_2C (2:1).

En la Fig. 26, se muestra el difractograma del catalizador Re_2C (2:1) y el diagrama de palillos para las fases Re_2C y WC, que indica la formación de Re_2C a partir de la estequiometría de partida Re:C 2:1. La cuantificación en porcentaje en masa por refinamiento Rietveld de Re_2C sintetizado a partir de la estequiometría Re:C 2:1 es de 51.7% m/m, mientras que para WC es de 48.3% m/m.

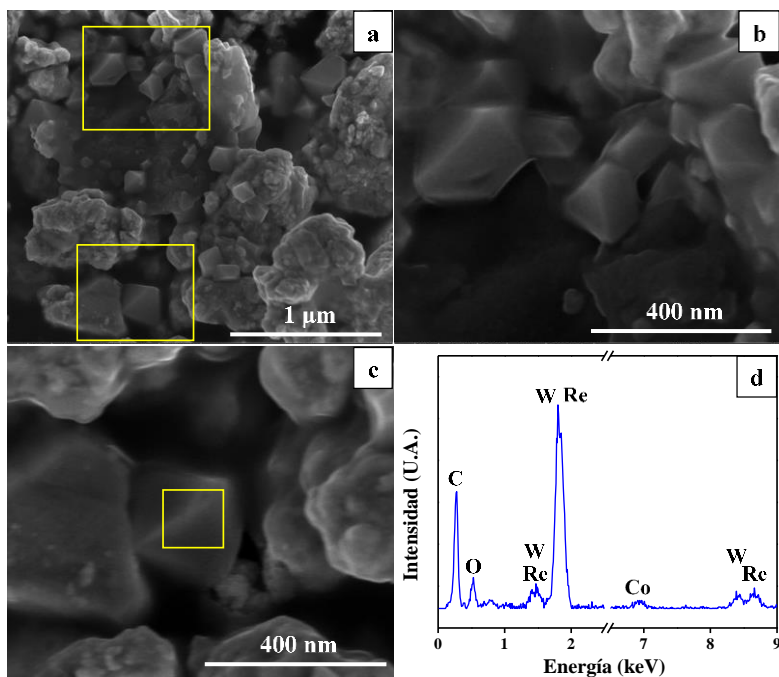


Figura 27. Caracterización morfológica por SEM del catalizador Re_2C (2:1).

La morfología por SEM del catalizador Re_2C (2:1) se muestra en la Fig. 27. La Fig. 27a muestra que las partículas poliedrales son la morfología general del material. Una magnificación a la morfología a partir de los cuadros amarillos superior e inferior de la Fig. 27a, se muestra en las Figs. 27b y 27c, respectivamente. Se aprecia en las imágenes partículas poliedrales con tamaños menores a los 500 nm. La Fig. 27d muestra un espectro EDS obtenido de la partícula poliedral (rectángulo) en la Fig. 27c, las señales de C y Re están asociadas a Re_2C ; C, W y Co están asociadas a material de molienda WC-Co. La señal de oxígeno (O) es debido a la oxidación superficial de las partículas.

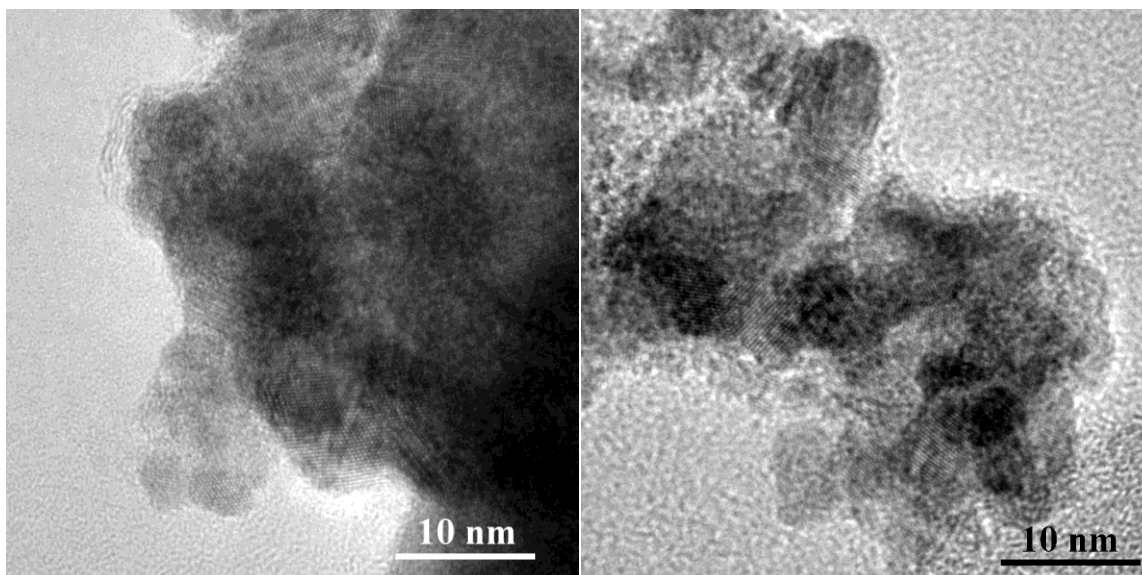


Figura 28. Imágenes de HRTEM campo claro del catalizador Re_2C (2:1).

La caracterización TEM del catalizador Re_2C (2:1) se muestra en las Figs. 28 y 29. Las imágenes en la Fig. 28, muestran cúmulos de nanopartículas con tamaños promedio menores a 20 nm como la morfología general del material. Las imágenes HRTEM en la Fig. 29, muestran que esas nanopartículas son de Re_2C (PDF4+ 00-026-1355). La caracterización por XRD y TEM confirman la obtención de la fase Re_2C a partir de la estequiometría nominal Re:C 2:1.

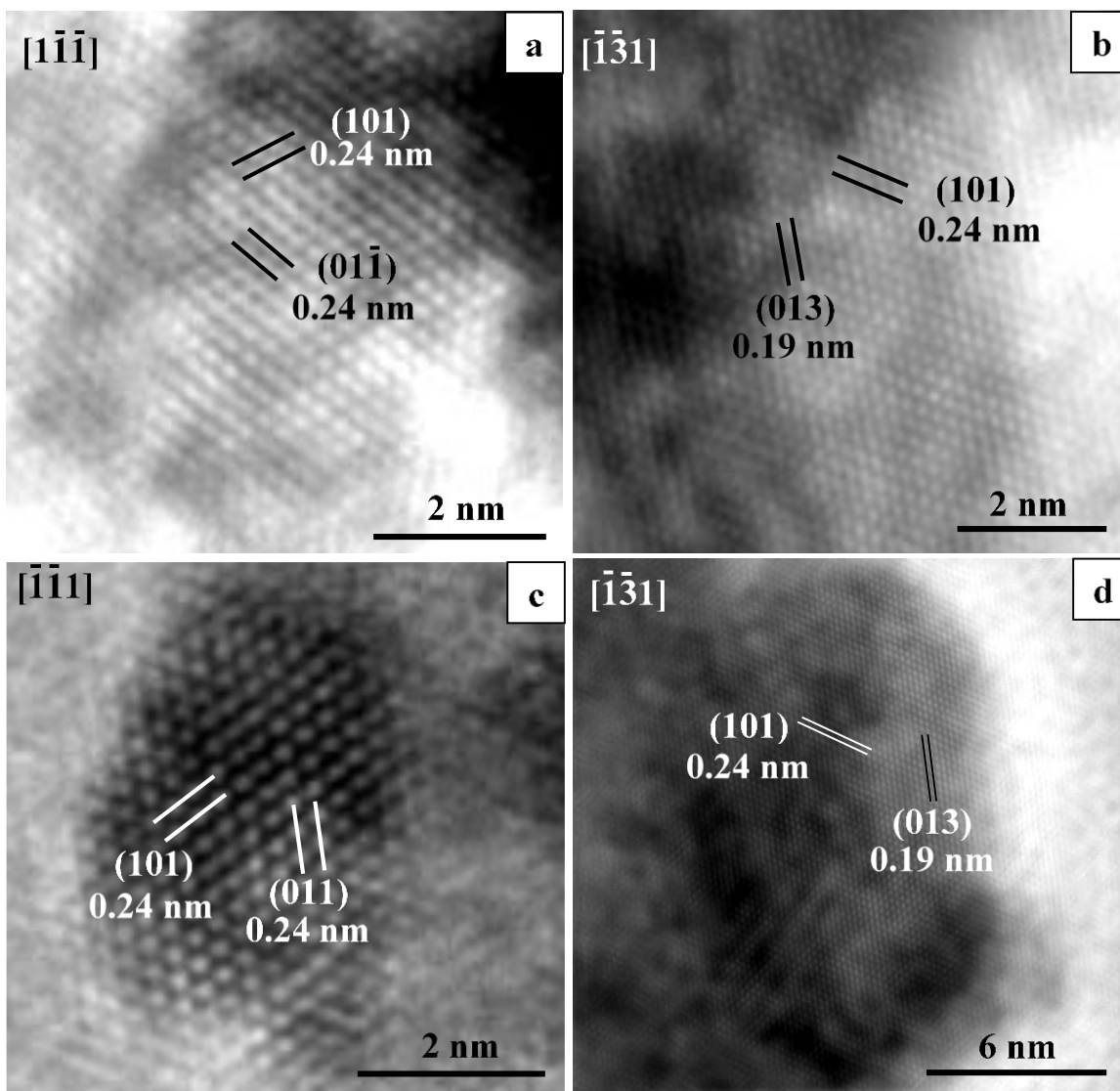


Figura 29. Imágenes de HRTEM del catalizador Re_2C (2:1).

Finalmente, la Fig. 30 muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno del catalizador Re_2C (2:1). La isoterma de adsorción es del tipo IV, esta muestra un punto de inflexión en la adsorción de nitrógeno en $P/P_0=0.03$, a partir del cual muestra una linealidad hasta $P/P_0=0.6$. A partir de la cual la isoterma tiene una forma convexa al eje P/P_0 sobre todo el intervalo hasta $P/P_0=0.99$. La isoterma tipo IV tiene una peculiar característica, su lazo de histéresis está asociado a la condensación del agente adsorbato en los poros del material. El lazo de histéresis del material es del tipo H4, que está asociado con poros en forma de hendiduras. La área superficial del material es de $0.43 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

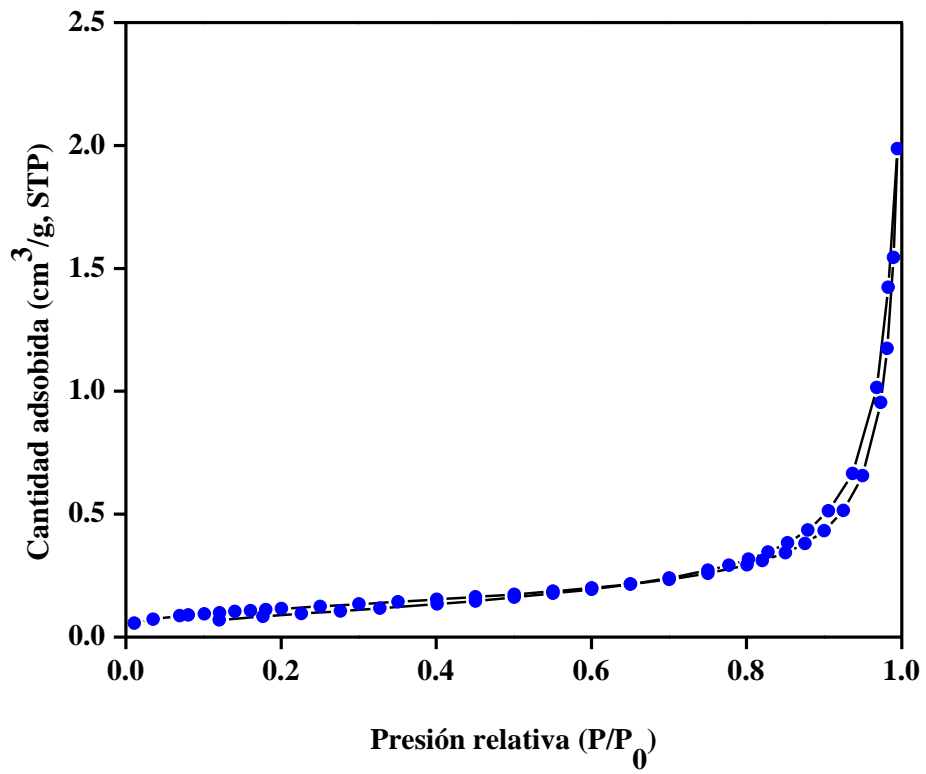


Figura 30. Isotherma de adsorción de nitrógeno del catalizador Re₂C (2:1).

IV.1.2 Disulfuro de renio

IV.1.2.1 Estequiometría Re:S 1:2

La síntesis de ReS_2 partiendo de una estequiometría Re:S 1:2 fue monitoreada por XRD, los resultados se muestran en la Fig. 31.

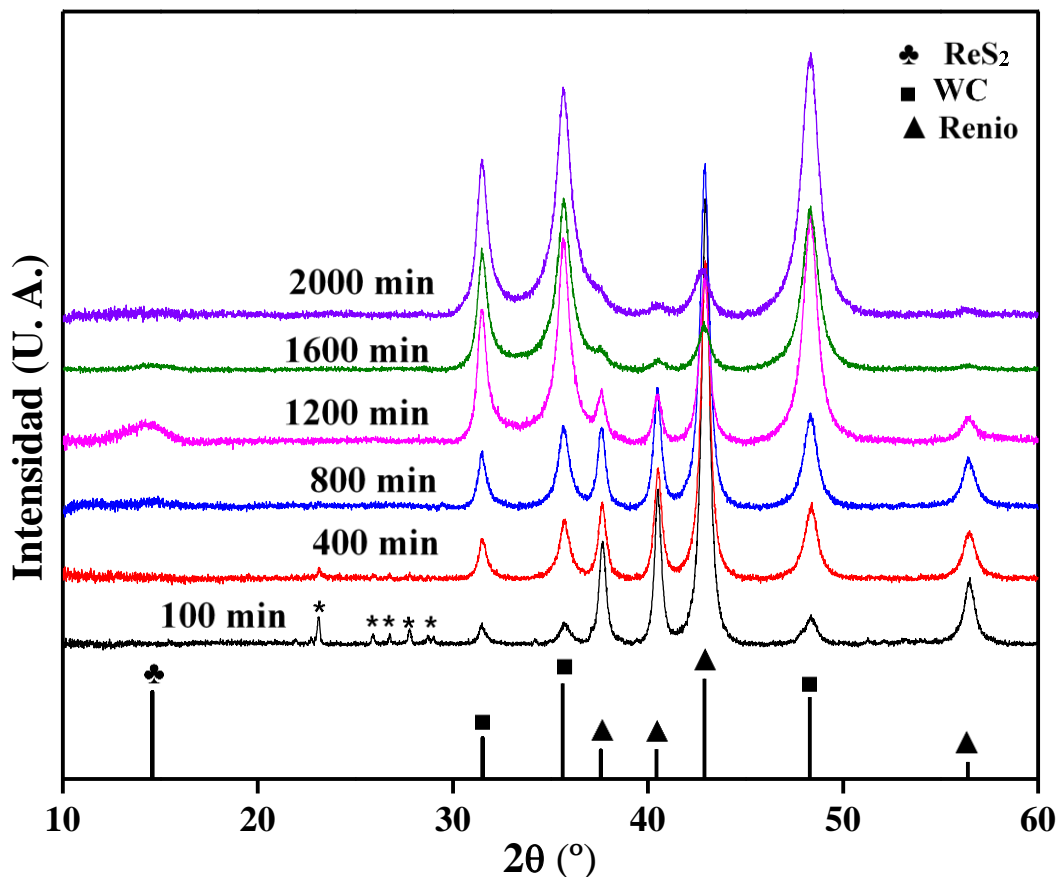


Figura 31. Patrones de difracción de rayos-X de los materiales obtenidos en la síntesis de disulfuro de renio (estequiometría Re:S 1:2). Azufre reactivo (*, PDF4+ 01-074-1465). Tarjetas cristalográficas de renio (▲, PDF4+ 01-087-0599), carburo de tungsteno (■, PDF4+ 04-007-5192) y sulfuro de renio (♣, PDF4+ 04-007-2320).

El difractograma del material obtenido a 100 min de tiempo de molienda en la Fig. 31, muestra picos de difracción para los reactivos renio (▲, PDF4+ 01-087-0599) y azufre (*, PDF4+ 01-074-1465). A partir de aquí, el incremento en el tiempo de molienda hasta los 1600 min propicia la aparición de un pico de difracción a 14.59° de 2θ perteneciente

a la fase ReS_2 (♣, PDF4+ 04-007-2320). Al mismo tiempo, se observa la desaparición de los picos de difracción de azufre y la disminución en intensidad de los picos de difracción de renio, como un indicativo de la formación de fase ReS_2 . El difractograma a 2000 min de tiempo de molienda ya no presente el pico de difracción asociado a la fase ReS_2 , esto se debe a que el ReS_2 es un material laminar, el cual pierde su estructura debido al tratamiento mecanoquímico. El material obtenido a 2000 min de tiempo de molienda por comodidad será etiquetado como ReS_2 (1:2). A lo largo de la síntesis de ReS_2 , los difractogramas muestran picos de difracción asociados a WC (■, PDF4+ 04-007-5192). Aquí reportamos por primera vez la síntesis mecanoquímica de ReS_2 , partiendo de una estequiometría Re:S 1:2.

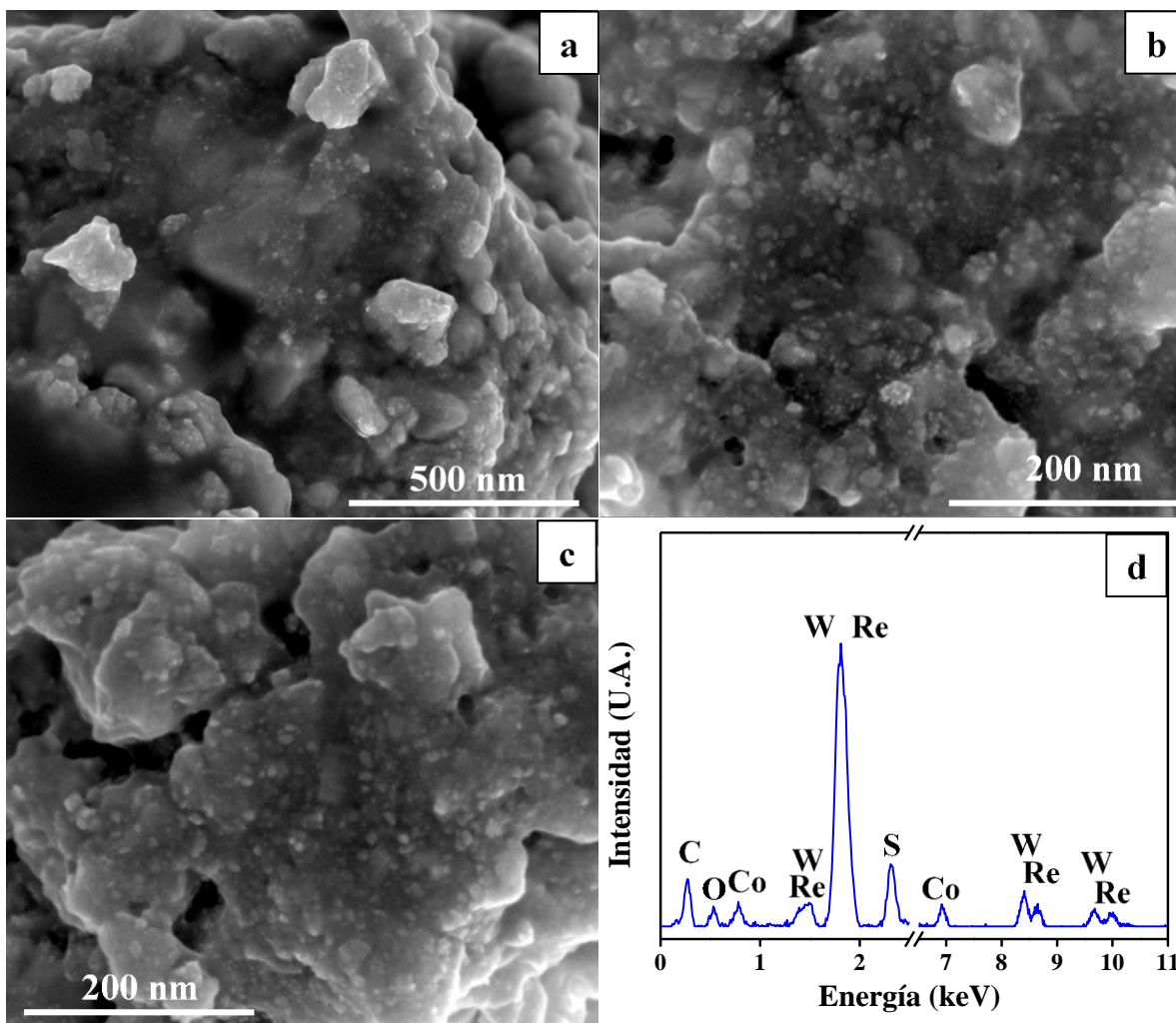


Figura 32. Caracterización morfológica por SEM del catalizador ReS_2 (1:2).

La caracterización morfológica por SEM del catalizador ReS_2 (1:2) se muestra en la Fig. 32. La Fig. 32a-c muestra nanopartículas con tamaños menores a 50 nm, como la morfología general del material. Para determinar la naturaleza química de esas nanopartículas, un análisis por EDS se realizó sobre el material mostrado en las Fig. 32c, cuyo espectro se muestran en la Fig. 32d. El espectro EDS muestran señales para Re y S asociadas a la presencia de la ReS_2 ; C, W y Co asociadas al material de molienda WC-Co; finalmente la señal para oxígeno (O) está asociada a la adsorción de humedad en el material. El análisis elemental apoya los resultados de difracción de rayos-X (Fig. 31), el material está integrado por las fases ReS_2 y WC-Co.

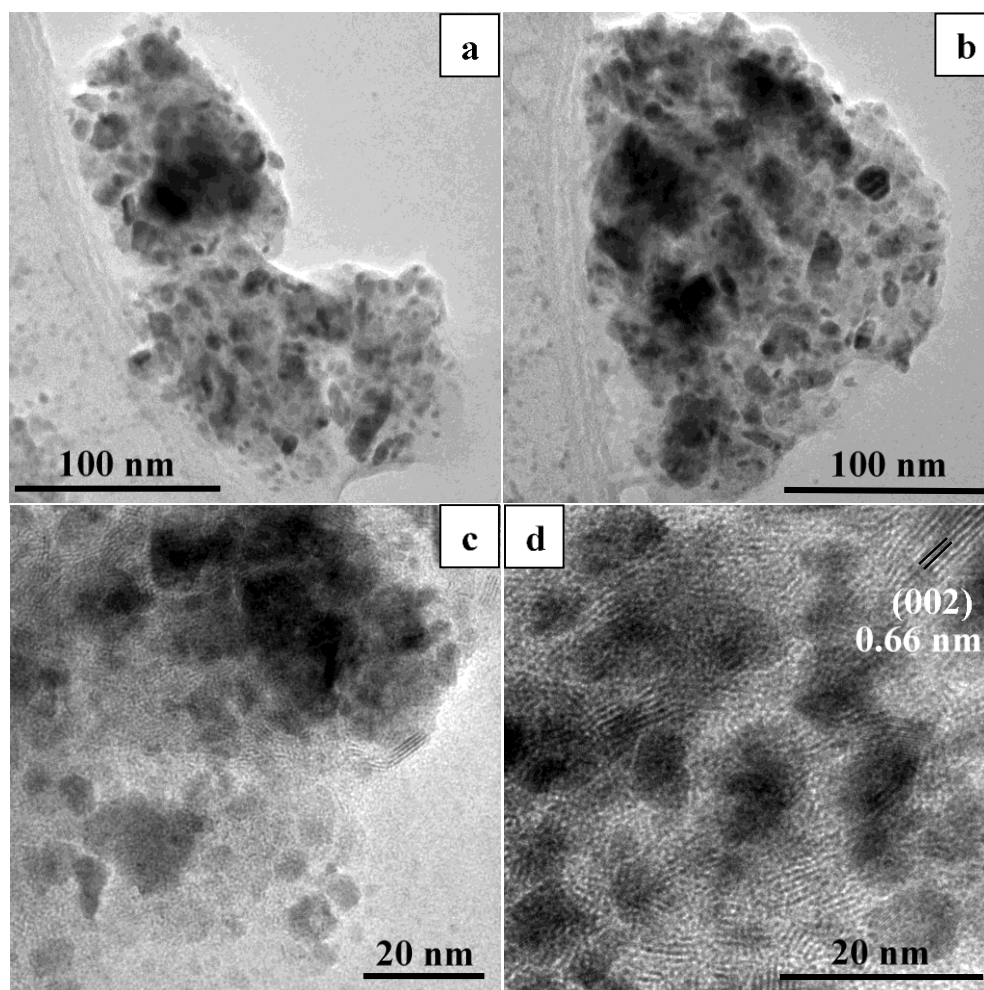


Figura 33 Imágenes de TEM del catalizador ReS_2 (1:2).

La caracterización TEM del catalizador ReS_2 (1:2) se muestra en las Fig. 33. Las imágenes de campo claro a baja magnificación en las Figs. 33a-b, muestran cúmulos de nanopartículas con un tamaño promedio a 200 nm como la morfología general del material. Para determinar la información cristalográfica de esas nanopartículas, el material fue analizado con el modo de HRTEM, cuyos resultados se muestran en la Fig. 33c-d. Las imágenes de alta resolución muestran partículas con morfología laminar. La distancia interplanar en esas partículas en la Fig. 33d, por ejemplo es de 0.66 nm, este valor es muy cercano al reportado para el plano (002) de ReS_2 PDF4+ 04-007-2320. La caracterización de material por HRTEM apoyado en los resultados de XRD (Fig. 31), confirman la obtención de la fase ReS_2 a partir de la estequiometría Re:S 1:2.

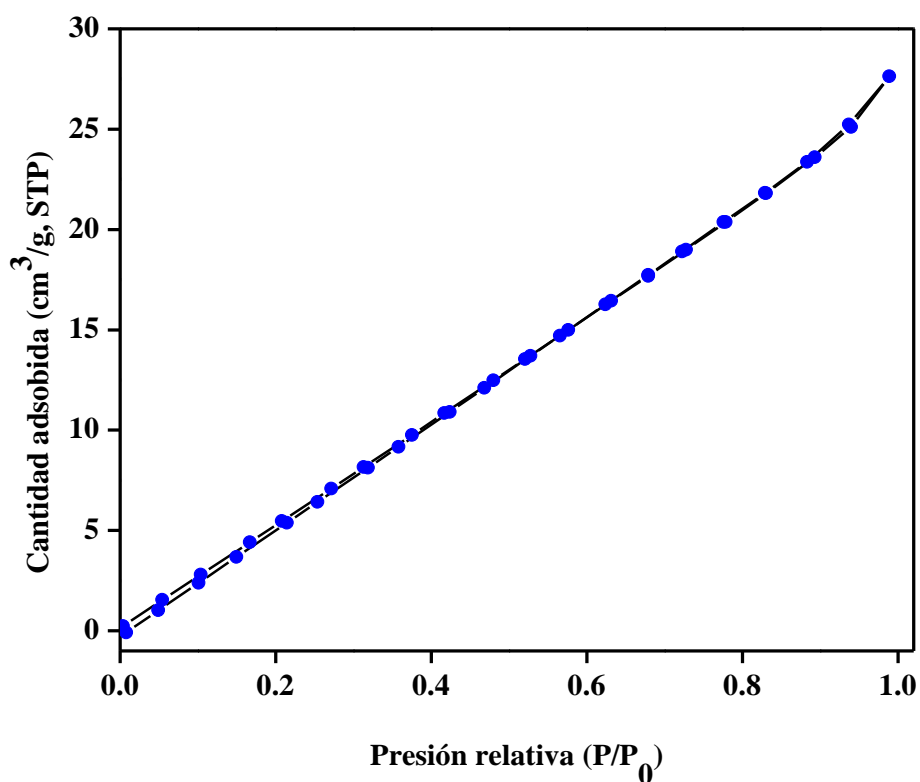


Figura 34. Isoterma de adsorción de nitrógeno del catalizador ReS_2 (1:2).

Finalmente, la Fig. 34 muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno del catalizador ReS_2 (1:2). La isoterma de adsorción es del tipo III, esta isoterma es convexa al eje P/P_0 sobre todo el rango, además las interacciones adsorbato adsorbato juegan un papel muy importante. La área superficial multipunto del material es de $41.79 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

IV.1.2.2 Estequiometría Re:S 2:7

La síntesis de ReS_2 partiendo de una estequiometría Re:S 2:7 fue monitoreada por XRD, los resultados se muestran en la Fig. 35.

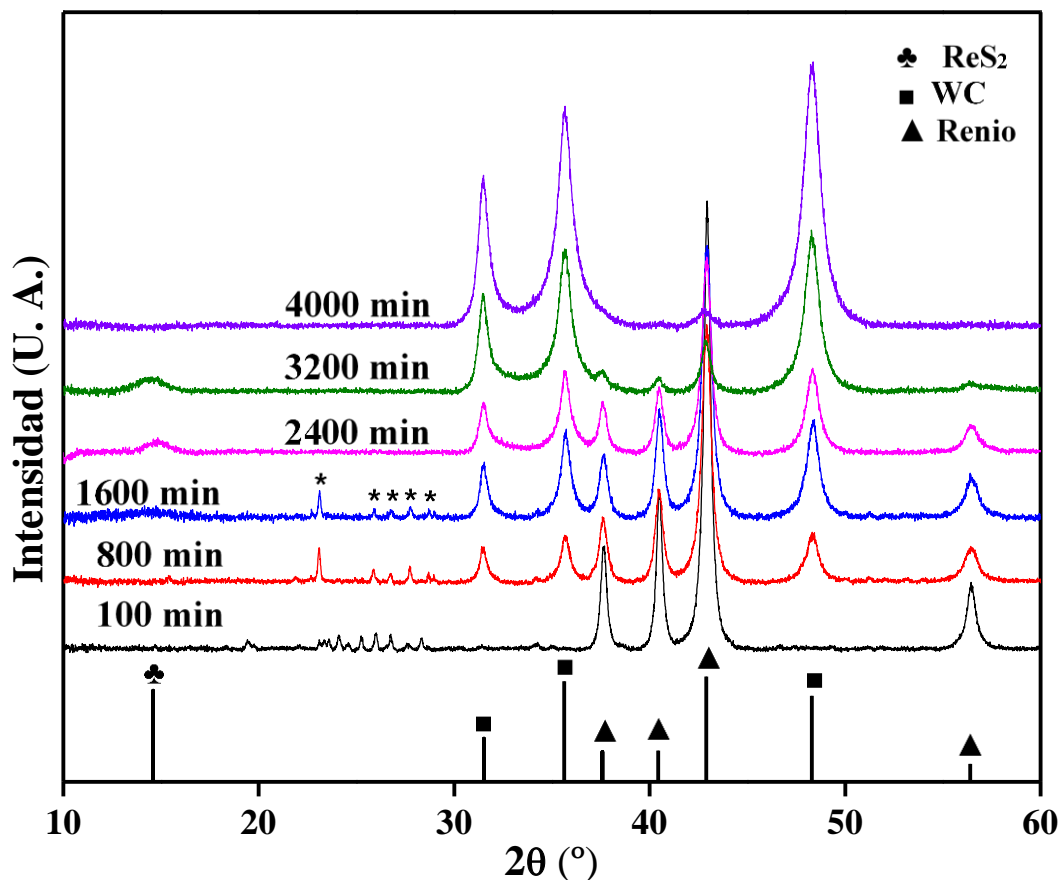


Figura 35. Patrones de difracción de rayos-X de los materiales obtenidos en la síntesis de disulfuro de renio (estequiometría Re:S 2:7). Azufre reactivo (*, PDF4+ 01-074-1465). Tarjetas cristalográficas de renio (\blacktriangle , PDF4+ 01-087-0599), carburo de tungsteno (\blacksquare , PDF4+ 04-007-5192) y sulfuro de renio (\clubsuit , PDF4+ 04-007-2320).

El difractograma del material obtenido a 800 min de tiempo de molienda en la Fig. 35, muestra picos de difracción para los reactivos renio (\blacktriangle , PDF4+ 01-087-0599) y azufre (*, PDF4+ 01-074-1465). A partir de aquí, un aumento en el tiempo de molienda hasta los 3200 min propicia la aparición de un pico de difracción a 14.59° de 2θ perteneciente a la fase ReS_2 (\clubsuit , PDF4+ 04-007-2320). Al mismo tiempo, se observa la desaparición de los picos de difracción de azufre y renio, como un indicativo de la formación de la fase

ReS₂. El difractograma a 4000 min de tiempo de molienda ya no presente el pico de difracción asociado a la fase ReS₂, esto se debe a que el ReS₂ es un material laminar, el cual pierde su estructura debido al tratamiento mecanoquímico. Por comodidad el material obtenido a 4000 min será etiquetado como ReS₂ (2:7). A lo largo de la síntesis de ReS₂, los difractogramas muestran picos de difracción asociados a WC (■, PDF4+ 04-007-5192). Aquí reportamos, la síntesis mecanoquímica de ReS₂ a partir de la estequiometría de partida Re:S 2:7.

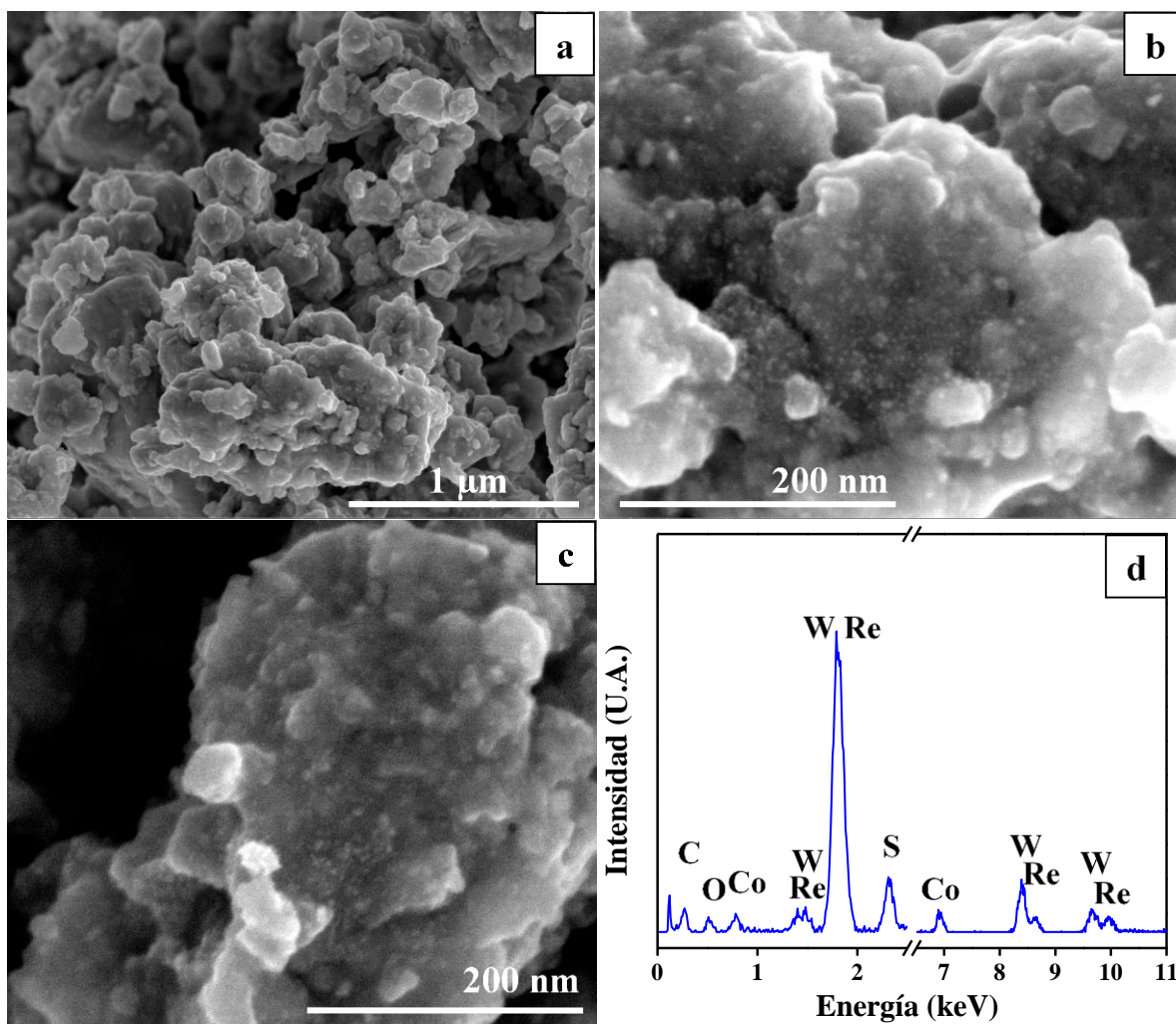


Figura 36. Caracterización morfológica por SEM del catalizador ReS₂ (2:7).

La caracterización morfológica por SEM del catalizador ReS₂ (2:7) se muestra en la Fig. 36. La morfología general del material se puede observar en la Fig. 36a. Magnificaciones a la morfología presentada en la Fig. 36a, se muestran en la Fig. 36b-c.

Las imágenes muestran nanopartículas con tamaños menores a 50 nm. Para determinar la naturaleza química de esas nanopartículas, un análisis por EDS se realizó sobre el material mostrado en las Fig. 36c, cuyo espectro se muestran en la Fig. 36d. El espectro EDS muestran señales para Re y S asociadas a la presencia de la ReS_2 ; C, W y Co asociadas al material de molienda WC-Co; finalmente la señal de oxígeno (O) está asociada a la adsorción de humedad en el material. El análisis elemental apoya los resultados de difracción de rayos-X (Fig. 35), el material está integrado por las fases ReS_2 y WC-Co.

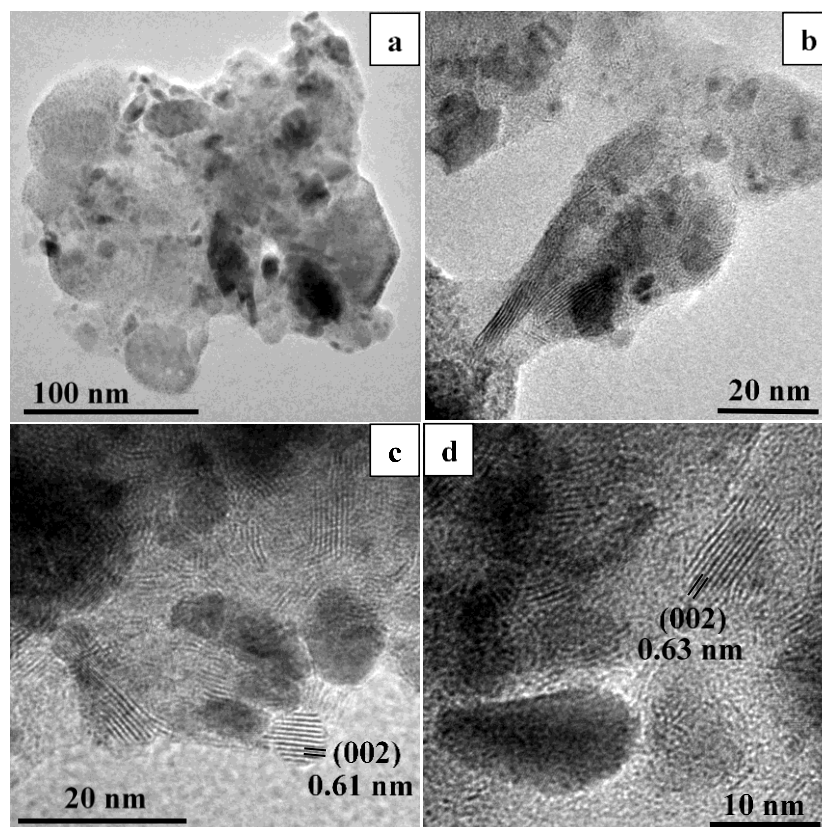


Figura 37. Imágenes de TEM del catalizador ReS_2 (2:7).

La caracterización TEM del catalizador ReS_2 (2:7) se muestra en las Fig. 37, esta muestra resultados muy similares a los obtenidos para el catalizador ReS_2 (1:2) en la Fig. 33. La imagen en la Fig. 37a muestra un cúmulo de nanopartículas como la morfología general del material. La imagen de HRTEM en la Fig. 37b muestran partículas con morfología laminar. En las Fig. 37c-d se muestran dos ejemplos de esa distancia

interplanar: 0.61 nm y 0.63 nm cuyo valor es muy cercano al valor reportado de 0.60 nm para el plano (002) de ReS_2 PDF4+ 04-007-2320. La caracterización de material por HRTEM apoyado en los resultados de XRD (Fig. 35), confirman la obtención de la fase ReS_2 a partir de la estequiometría Re:S 2:7; de la misma manera a como se obtuvo con la estequiometría Re:S 1:2.

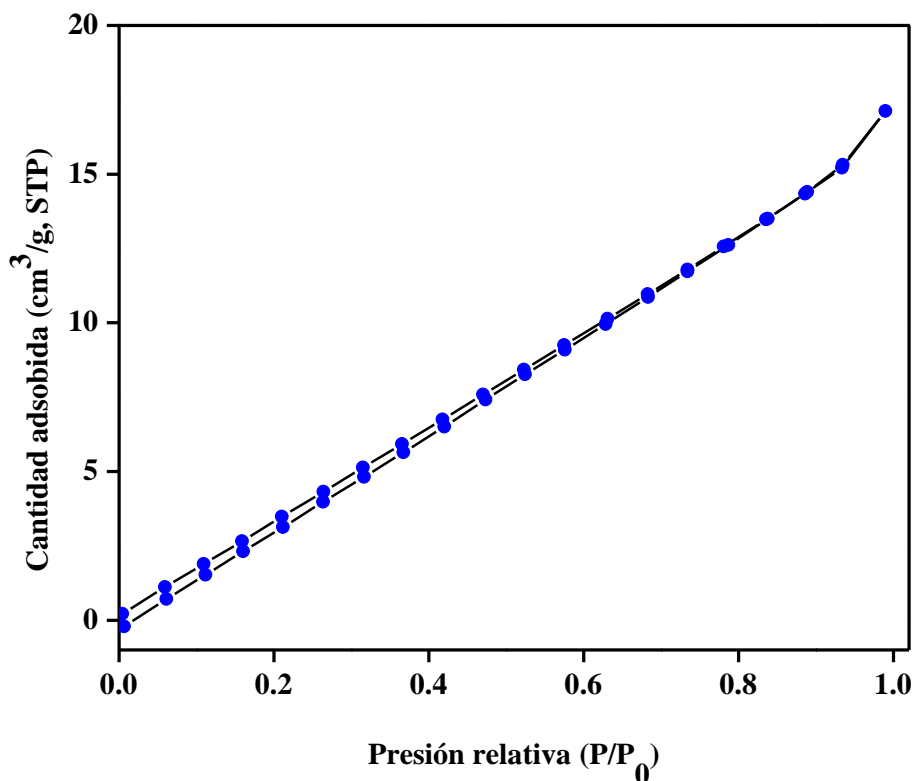


Figura 38. Isotherma de adsorción de nitrógeno del catalizador ReS_2 (2:7).

Finalmente, la Fig. 38 muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno del catalizador ReS_2 (2:7). La isoterma de adsorción es del tipo III al igual que la obtenida para el material ReS_2 obtenido a 2000 min a partir de la estequiometría Re:S 1:2 mostrado en la Fig. 34. La área superficial multipunto del material es de $24.60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La enorme variación en la área superficial de los catalizadores ReS_2 (2:7) ($24.60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y ReS_2 (1:2) ($41.79 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) es atribuida al % m/m de WC en los catalizadores. El catalizador ReS_2 (1:2) fue tratado hasta 2000 min de tiempo de molienda, mientras que el catalizador ReS_2 (2:7) fue tratado hasta 4000 min, esto implica una menor proporción de ReS_2 en el catalizador ReS_2 (2:7). Al ser ReS_2 un compuesto laminar, la fracción mayor de área superficial en los catalizadores ReS_2 (1:2) y ReS_2 (2:7) es atribuida a este material.

IV.1.3 Síntesis de boruros de renio

IV.1.3.1 Monoboruro de trirenio (Re_3B)

Las Figs. 39 y 40 muestran la síntesis de Re_3B a partir de una estequiometría Re:B 7:3. Los difractogramas de 100 min hasta 600 min de tiempo de molienda en la Fig. 39, muestran picos de difracción asociados a renio (\blacktriangle , PDF4+ 01-087-0599) y el material de molienda WC (\blacksquare , PDF4+ 04-007-5192).

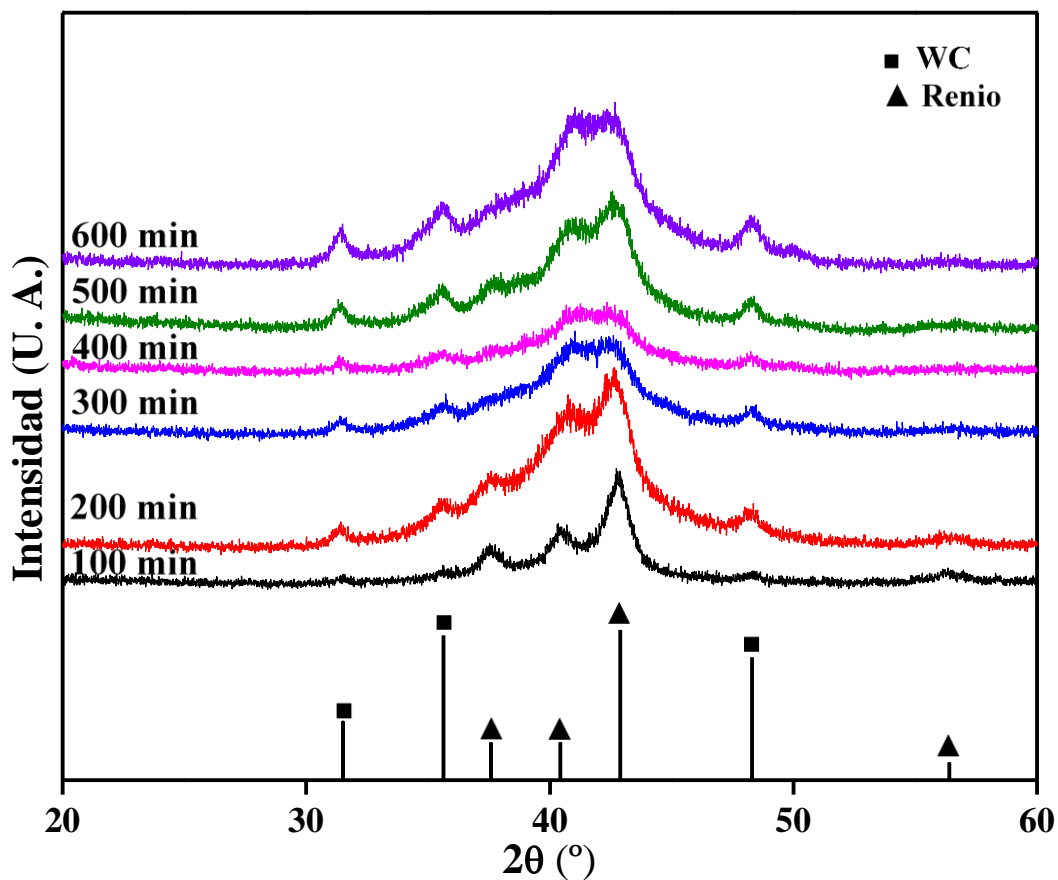


Figura 39. Difractogramas de las muestras obtenidas en la síntesis de Re_3B a partir de la estequiometría Re:B 7:3. Diagrama de palillos de renio (\blacktriangle , PDF4+ 01-087-0599) y carburo de tungsteno (\blacksquare , PDF4+ 04-007-5192).

Los difractogramas en la Fig. 39, muestran la presencia de Re reactivo y del material de molienda (WC). Para inducir el desplazamiento de la reacción hacia formación de Re_3B , al tazón de reacción se le agregó boro reactivo hasta alcanzar una estequiometría final Re:B 7:6. La Fig. 40 muestra los difractogramas obtenidos a 700 y 800 min de tiempo de molienda con la estequiometría final Re:B 7:6. Nuevos picos de difracción se observan en los difractogramas asociados a la fase ortorrómbica de Re_3B (●, PDF4+ 04-003-6171). Por comodidad el material obtenido a 800 min de tiempo de molienda se etiqueta como Re_3B . Aquí se reporta por primera vez la síntesis mecanoquímica de la fase Re_3B .

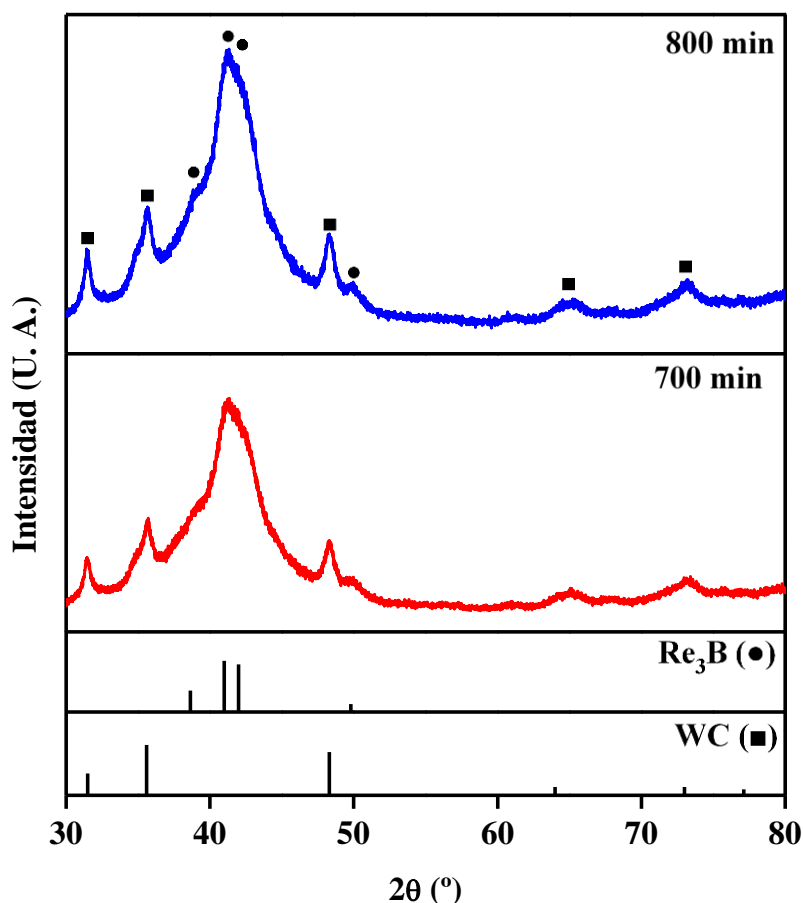


Figura 40. Difractogramas de los materiales obtenidos a 700 y 800 min de tiempo de molienda para la síntesis de Re_3B a partir de una estequiometría Re:B 7:6. Y diagrama de palillos de Re_3B (PDF4+ 04-003-6171) y WC (PDF4+ 04-007-5192).

La Fig. 41 muestra la caracterización por SEM del catalizador Re_3B . Las micrografías en la Fig. 41a-b muestran que el material está integrado por partículas poliedrales con un tamaño promedio menor a los $10\ \mu\text{m}$. Magnificaciones sucesivas a la morfología en el material a partir de la Fig. 41b se muestran en la Fig. 41c-d, las imágenes muestran que las pequeñas partículas poliedrales detuvieron su crecimiento debido a la reacción química de todos los reactivos en el tazón de reacción.

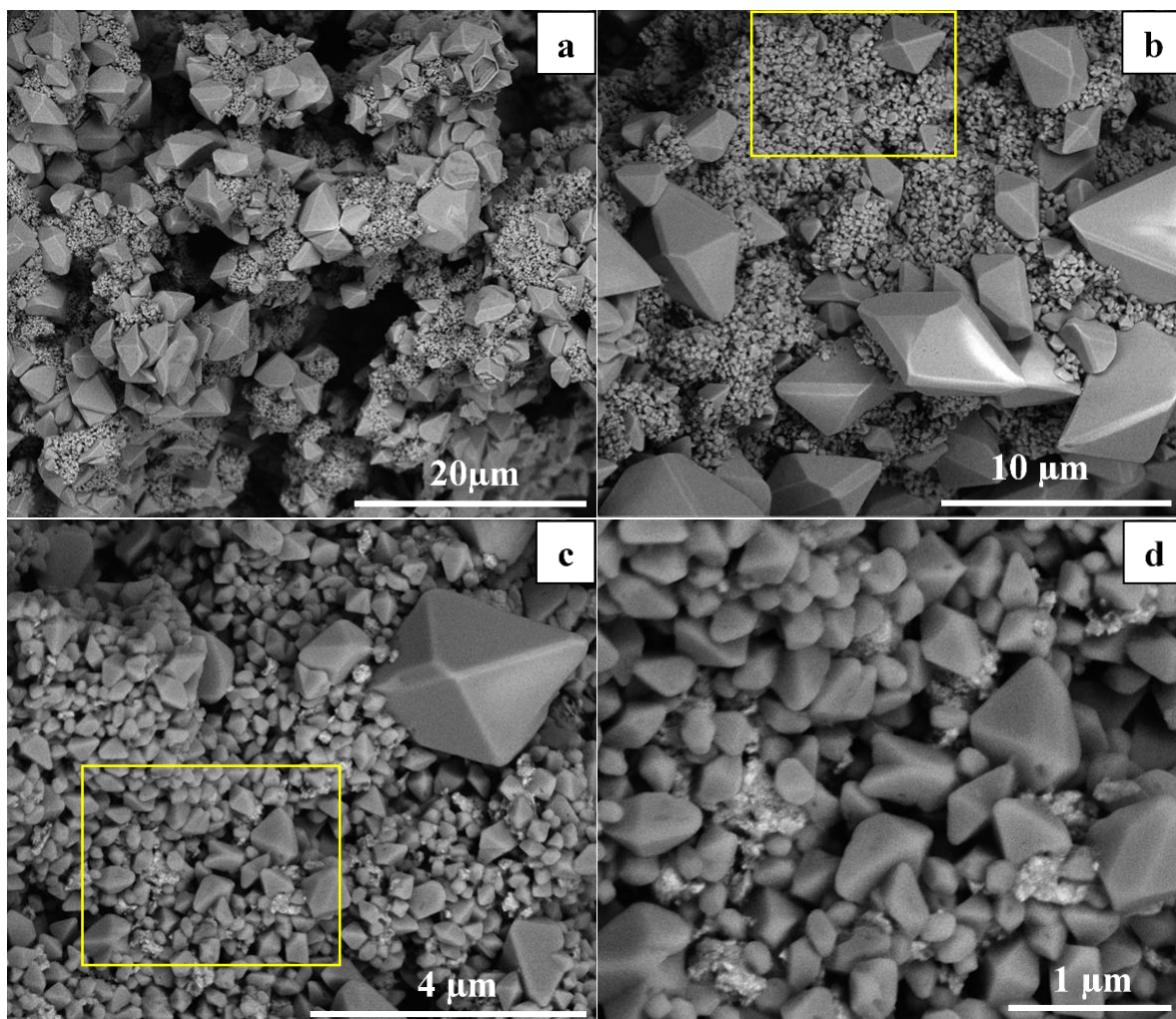


Figura 41. Caracterización morfológica por SEM del catalizador Re_3B .

Las Fig. 42 muestra la caracterización TEM del catalizador Re_3B . Las imágenes de HRTEM muestran que esas nanopartículas son de la fase ortorrómbica de Re_3B (PDF4+ 04-003-6171). Los resultados de XRD y HRTEM confirman la obtención de la fase Re_3B a partir de la estequiometría $\text{Re}:\text{B}$ 7:6.

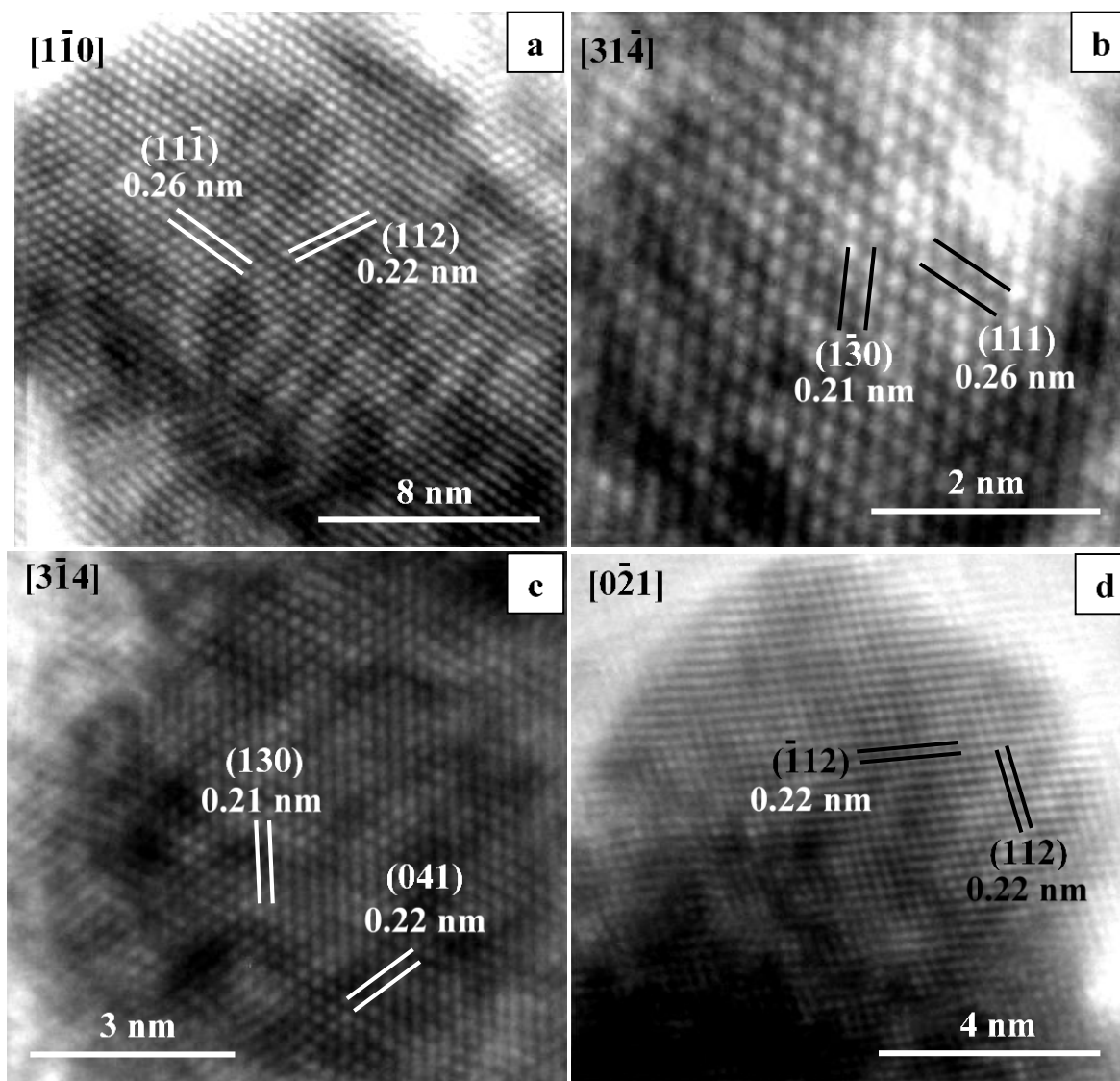


Figura 42. Imágenes de HRTEM del catalizador Re_3B .

Finalmente, la caracterización por adsorción de nitrógeno del catalizador Re_3B se muestra en la Fig. 43. La isoterma de adsorción es del tipo IV, esta muestra un punto de inflexión en la adsorción de nitrógeno en $P/P_0=0.07$, a partir del cual muestra una linealidad hasta $P/P_0=0.6$. A partir de la cual la isoterma tiene una forma general convexa al eje P/P_0 sobre todo el intervalo hasta $P/P_0=0.99$. Una característica importante de la isoterma del tipo IV, es su lazo de histéresis. El lazo de histéresis para el Re_3B es del tipo H4, que está asociada con poros en forma de hendiduras. La área superficial del material es de $0.48 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

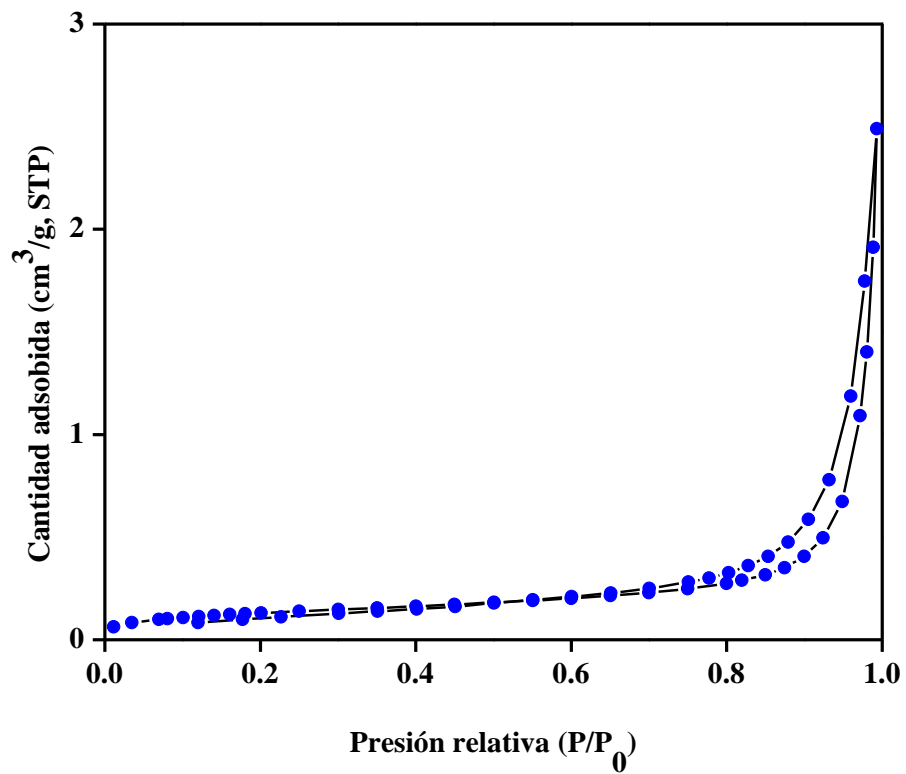


Figura 43. Isotherma de adsorción de nitrógeno del catalizador Re₃B.

IV.1.3.2 Diboruro de renio (ReB_2)

La Fig. 44 muestra los difractogramas para la síntesis de ReB_2 a partir de la estequiometría Re:B 1:2. El difractograma del material obtenido a 100 min de tiempo de molienda muestra picos de difracción asociados a renio (PDF4+ 01-087-0599), al material de molienda WC (PDF4+ 04-007-5192) y ReB_2 (PDF4+ 00-011-0581). En contraste, el difractograma del material obtenido a 200 min de tiempo de molienda muestra picos de difracción asociados a ReB_2 y WC, lo que indica la total formación de la fase ReB_2 a partir de renio y boro.

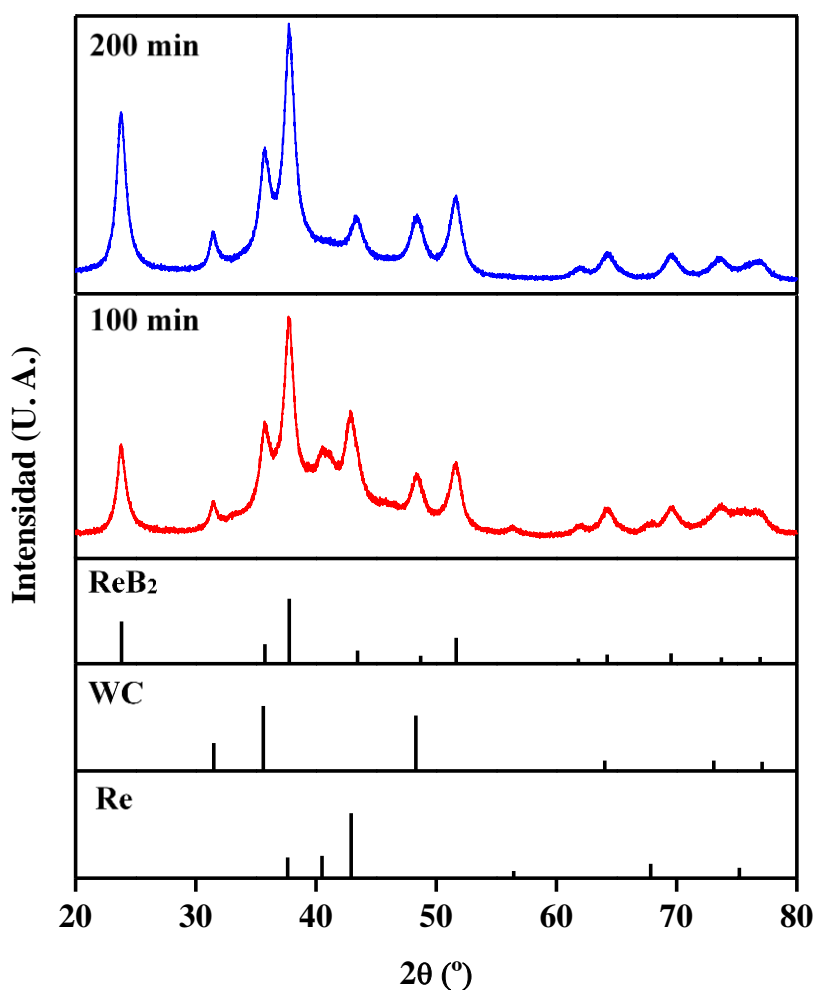


Figura 44. Difractogramas de los materiales obtenidos a 100 y 200 min de tiempo de molienda en la síntesis de ReB_2 a partir de una estequiometría Re:B 1:2. Y diagrama de palillos de ReB_2 (PDF4+00-011-0581), WC (PDF4+ 04-007-5192) y Re (PDF4+ 01-087-0599).

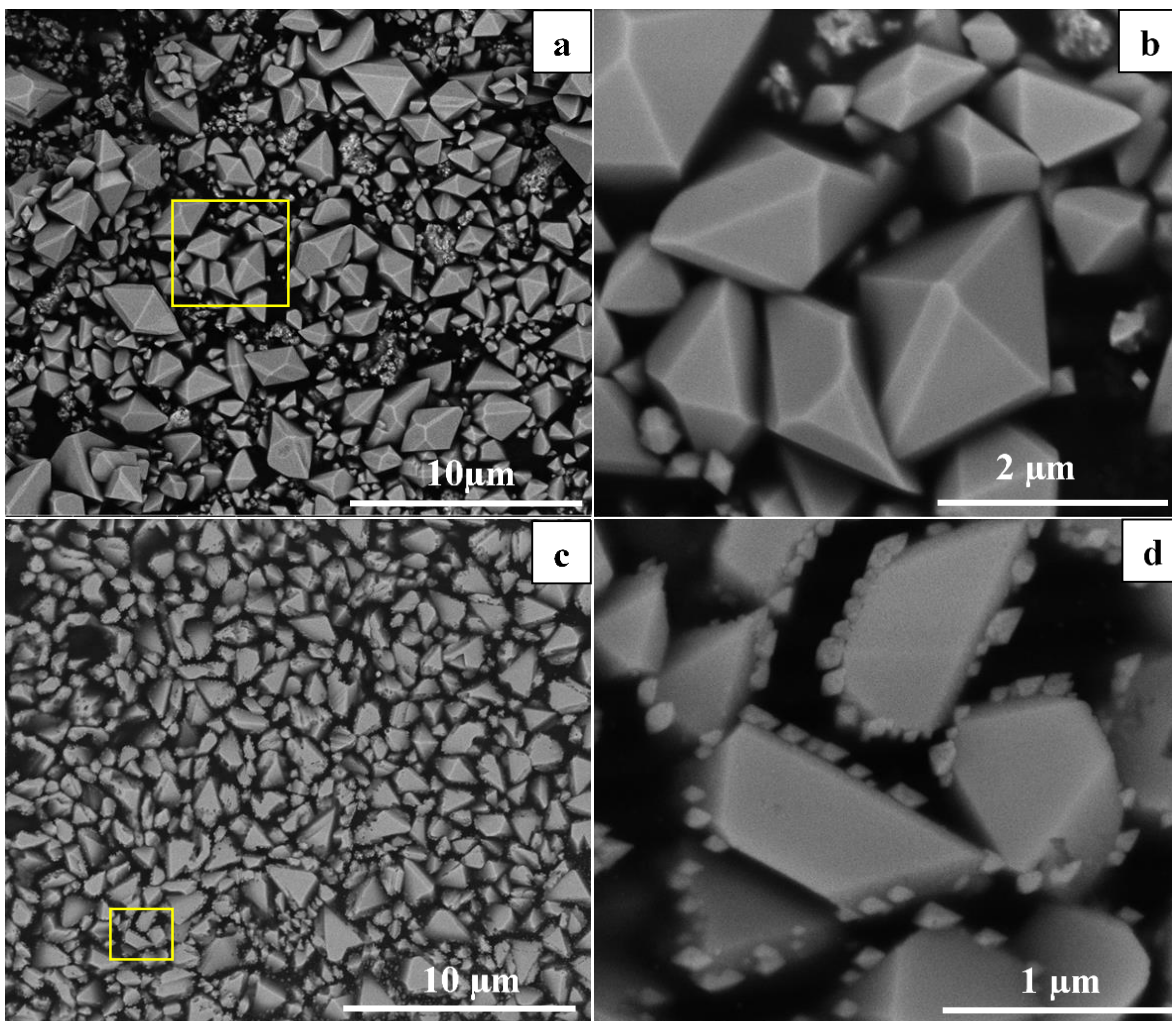


Figura 45. Morfología por SEM del catalizador ReB_2 .

La Fig. 45 muestra la caracterización por SEM de ReB_2 obtenido a 200 min de tiempo de molienda. Las imágenes en las Figs. 45a y 45c muestran partículas poliedrales con tamaños menores a los 5 μm como la morfología general del catalizador. Magnificaciones a partir de los rectángulos amarillos en las Figs. 45a y 45c se muestran en las Figs. 45b y 45d, respectivamente. Las imágenes muestran partículas poliedrales con tamaños menores a los 200 nm, el tamaño de estas partículas es el resultado de la reacción química de todos los reactivos en el tazón de reacción. El análisis por SEM indica que las partículas de ReB_2 tienen un crecimiento tipo poliedral.

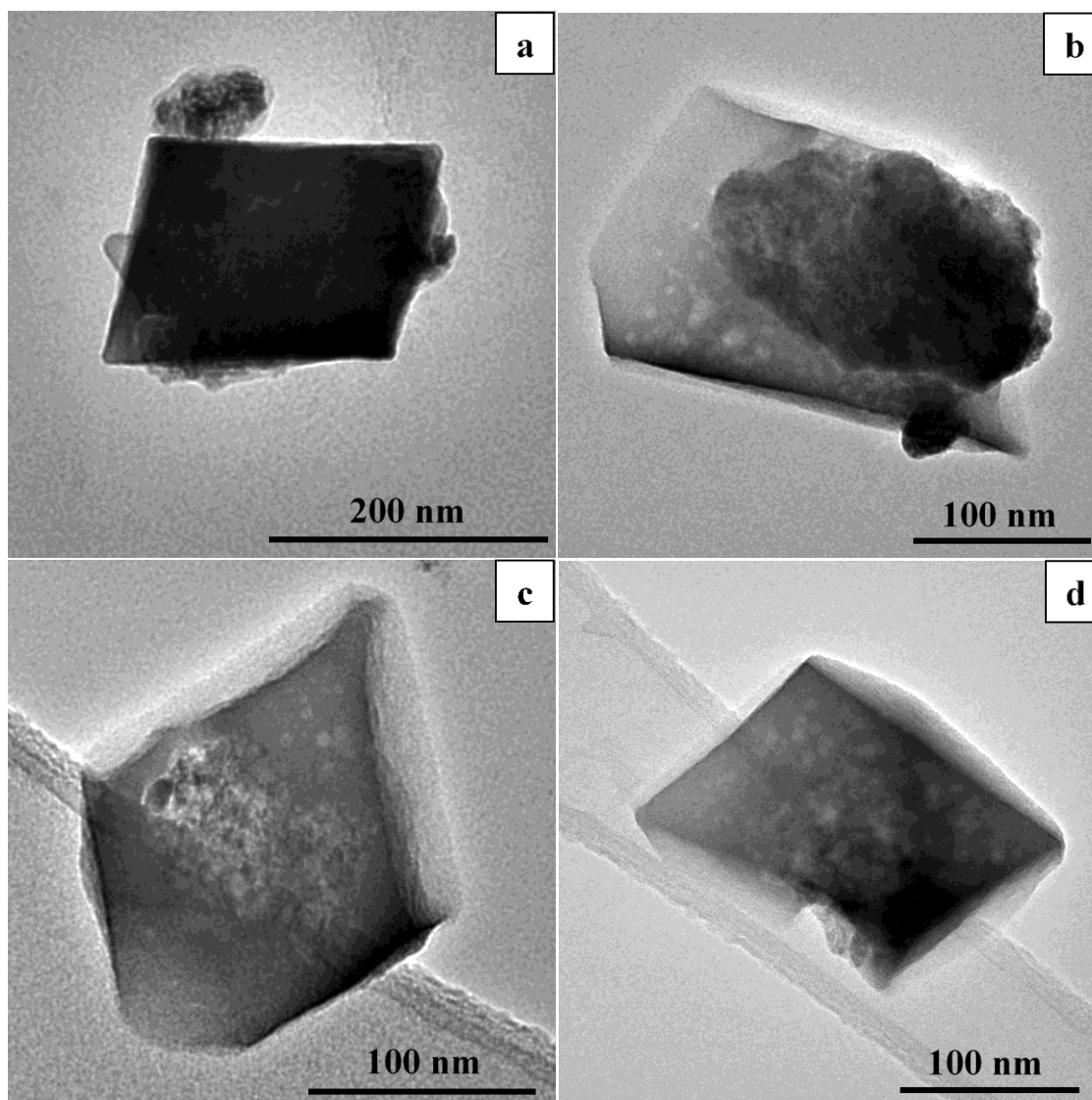


Figura 46. Imágenes de TEM del catalizador ReB₂.

La Fig. 46 muestra la caracterización por TEM de ReB₂ obtenido a 200 min de tiempo de molienda. Las imágenes de TEM confirman que las partículas poliedrales menores a 200 nm están presentes en el material y que su tamaño es atribuido al consumo de todos los reactivos en el tazón de reacción, estas partículas se aprecian también en la Fig. 45d. Finalmente, la Fig. 47 muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno para ReB₂ obtenido a 200 min de tiempo de molienda. La isoterma de adsorción es del tipo IV, esta muestra un punto de inflexión en la adsorción de nitrógeno en $P/P_0=0.07$, a partir del cual muestra una linealidad hasta $P/P_0=0.6$. A partir de la cual la isoterma tiene una forma general convexa al eje P/P_0 sobre todo el intervalo hasta $P/P_0=0.99$. Una característica

importante de la isoterma del tipo IV, es su lazo de histéresis. El lazo de histéresis del material ReB_2 es del tipo H4 que está asociado con poros en forma de hendiduras. La área superficial del material es de $0.52 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

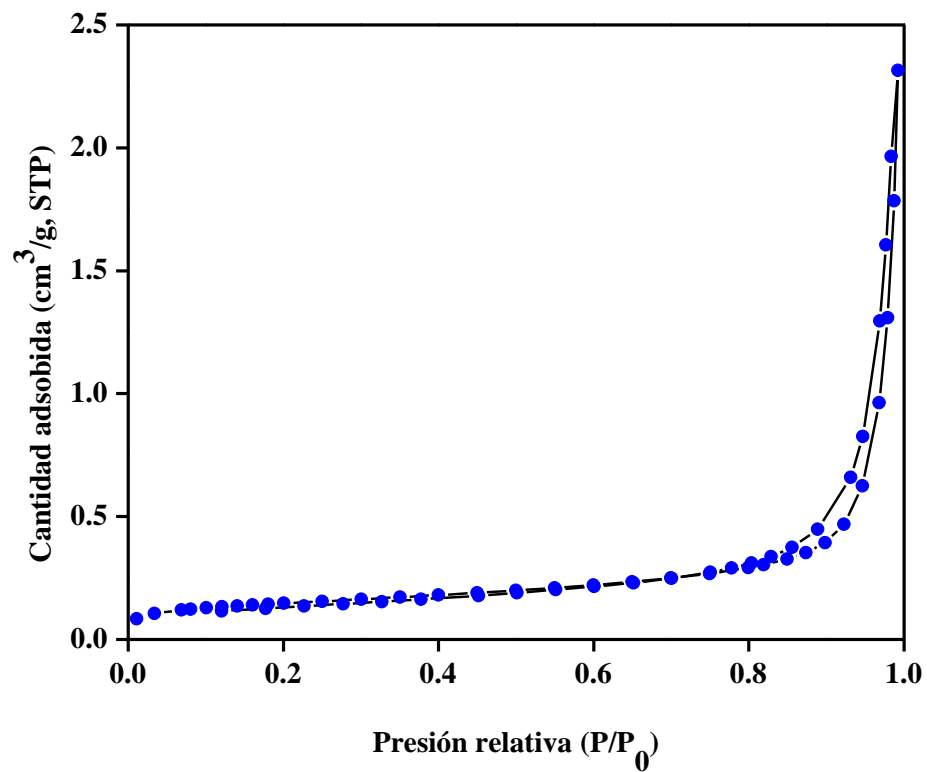


Figura 47. Isotherma de adsorción de nitrógeno del catalizador ReB_2 .

IV.1.4 Catalizadores comerciales

IV.1.4.1 NiO/SiO₂

La Fig. 48 muestra el difractograma del catalizador comercial NiO/SiO₂. El difractograma muestra picos de difracción asociados a la fase NiO (PDF4+ 00-004-0835). Además, no hay presencia de picos de difracción asociados a la fase SiO₂, lo que indica que esta fase está presente en un estado amorfo.

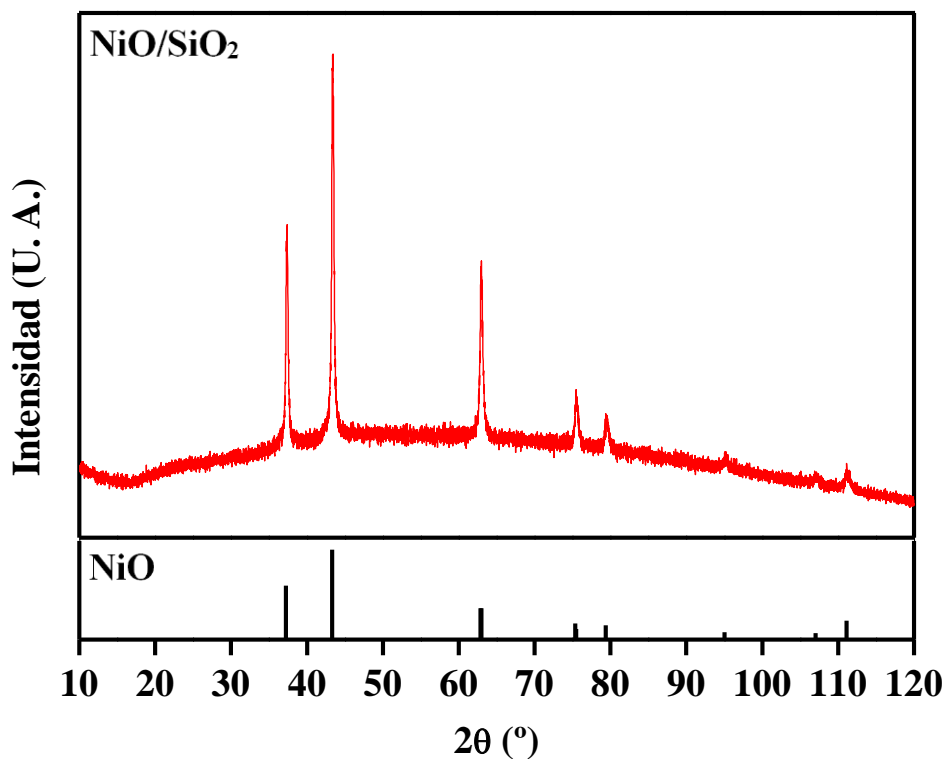


Figura 48. Patrón de difracción de rayos-X del catalizador comercial NiO/SiO₂. Diagrama de palillos de NiO, PDF4+ 00-004-0835.

La Fig. 49 muestra la caracterización por SEM del catalizador comercial NiO/SiO₂. Las imágenes en la Fig. 49a-c, muestran la morfología general del material. Dos tipos de morfologías se puede observar: partículas poliedrales con tamaños menores a 1 μm y un material dendrítico donde las partículas poliedrales están embebidas. Para determinar la naturaleza química de esas partículas poliedrales, un análisis por EDS se realizó sobre la partícula (recuadro amarillo) en la Fig. 49c. El espectro EDS en la Fig. 49d, muestra señales Ni y O asociadas a NiO; Si y O asociadas a SiO₂. El análisis elemental apoya

los resultados de difracción de rayos-X (Fig. 48), las partículas poliedrales son NiO y el material dendrítico es SiO₂. La señal de carbono (C) está asociada a la cinta de carbón usada para el soporte de muestras en el microscopio electrónico de barrido.

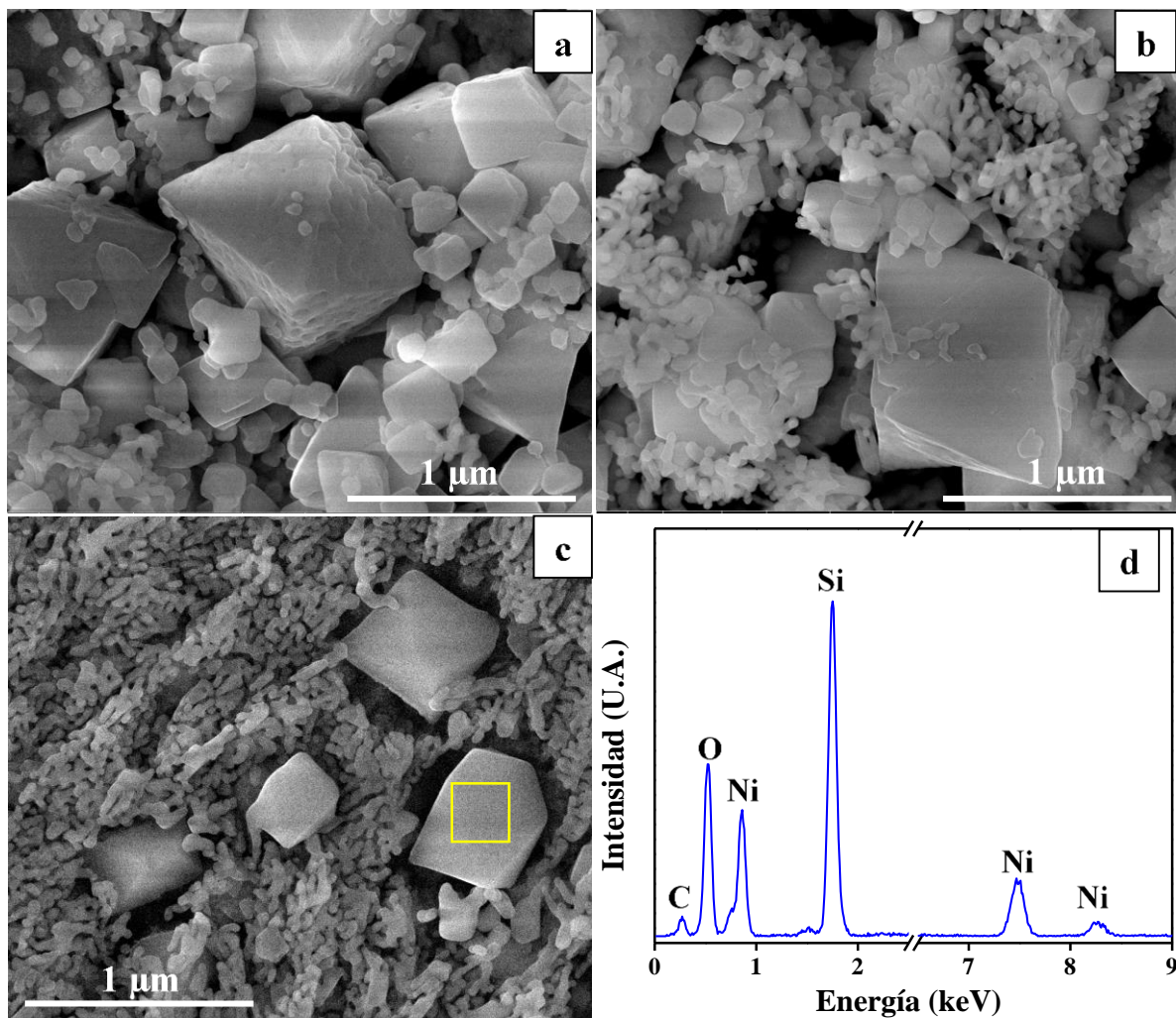


Figura 49. Caracterización morfológica por SEM del catalizador NiO/SiO₂.

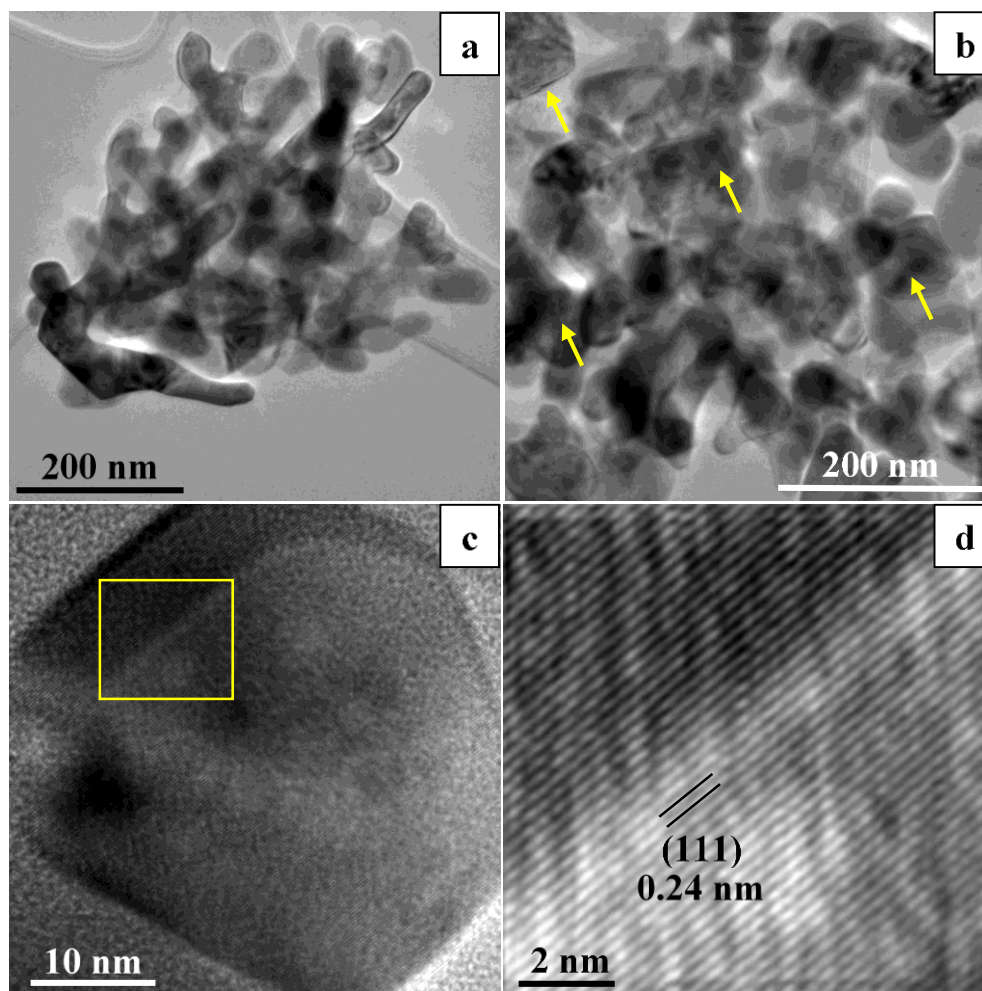


Figura 50. Caracterización TEM del catalizador comercial NiO/SiO₂.

La Fig. 50 muestra la caracterización TEM del catalizador comercial NiO/SiO₂. Las imágenes en las Figs. 50b-c muestran que la morfología dendrítica es característica de este catalizador, cabe destacar que algunas nanopartículas embebidas en el material dendrítico pueden observarse y algunos ejemplos son señaladas con flechas en la Fig. 50c. Con la finalidad de investigar las propiedades cristalográficas de estas nanopartículas el material fue caracterizado por HRTEM y los resultados se muestran en las Figs. 50c-d. La imagen en la Fig. 50c indica que estas nanopartículas son poliédricas; una magnificación y filtrado de la imagen sobre el recuadro en la Fig. 50c se muestra en la Fig. 50d. La distancia interplanar en esa nanopartícula es de 0.24 nm en exacta correspondencia con el valor de 0.24 nm para el plano (111) de NiO PDF4+ 00-004-0835.

De la misma forma que en el análisis de SEM en la Fig. 49, confirmamos que las partículas poliedrales son NiO y el material dendrítico amorfo es SiO₂.

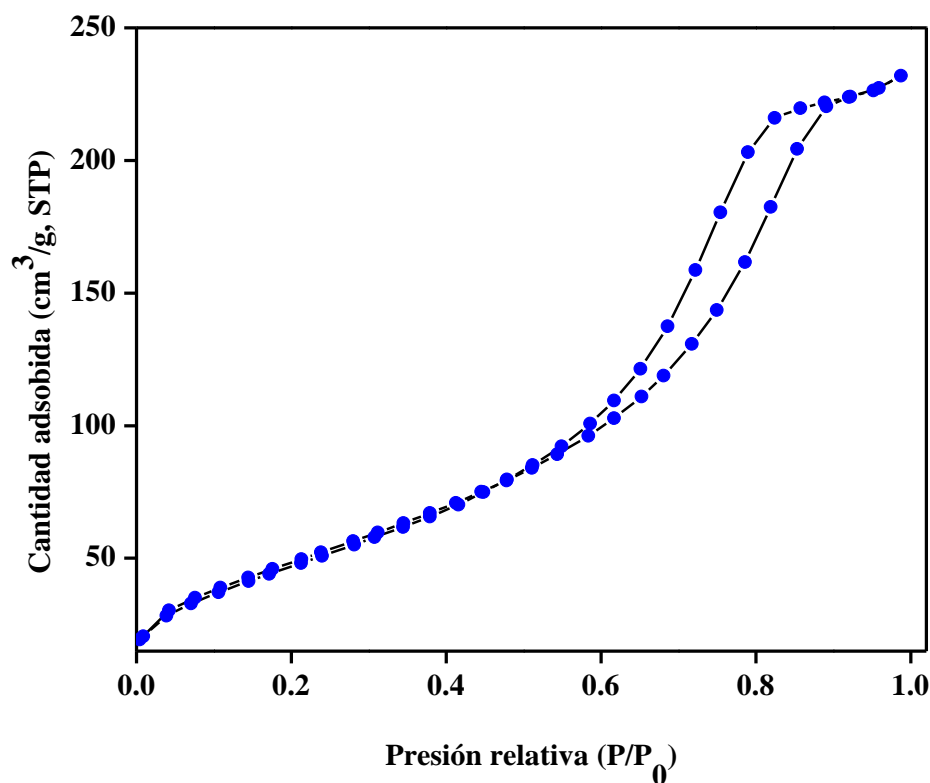


Figura 51. Isotherma de adsorción de nitrógeno del catalizador NiO/SiO₂.

Finalmente, la Fig. 51 muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno del catalizador NiO/SiO₂. La isoterma de adsorción es del tipo IV, esta muestra un punto de inflexión en la adsorción de nitrógeno en P/P₀=0.03, a partir del cual muestra una linealidad hasta P/P₀=0.51. A partir de la cual la isoterma tiene una forma convexa al eje P/P₀ sobre todo el intervalo hasta P/P₀=0.99. La isoterma tipo IV tiene una peculiar característica, su lazo de histéresis está asociado a la condensación del agente adsorbato en los poros del material, esta isoterma es característica de materiales mesoporosos. Este tipo de isoterma tiene un lazo de histéresis característico, para nuestro material es del tipo H1, que está asociado con materiales porosos y con estrecha distribución de tamaños de poros. La área superficial del material es de 189.35 m²g⁻¹.

IV.1.4.2 Carburo de tungsteno (WC)

La Fig. 52 muestra el difractograma del catalizador comercial WC. El difractograma muestra picos de difracción asociados a la fase WC (PDF4+ 01-072-0097). Además, no hay presencia de picos de difracción asociados a alguna otra fase de carburo de tungsteno (W_2C), lo que indica que el catalizador es 100% WC.

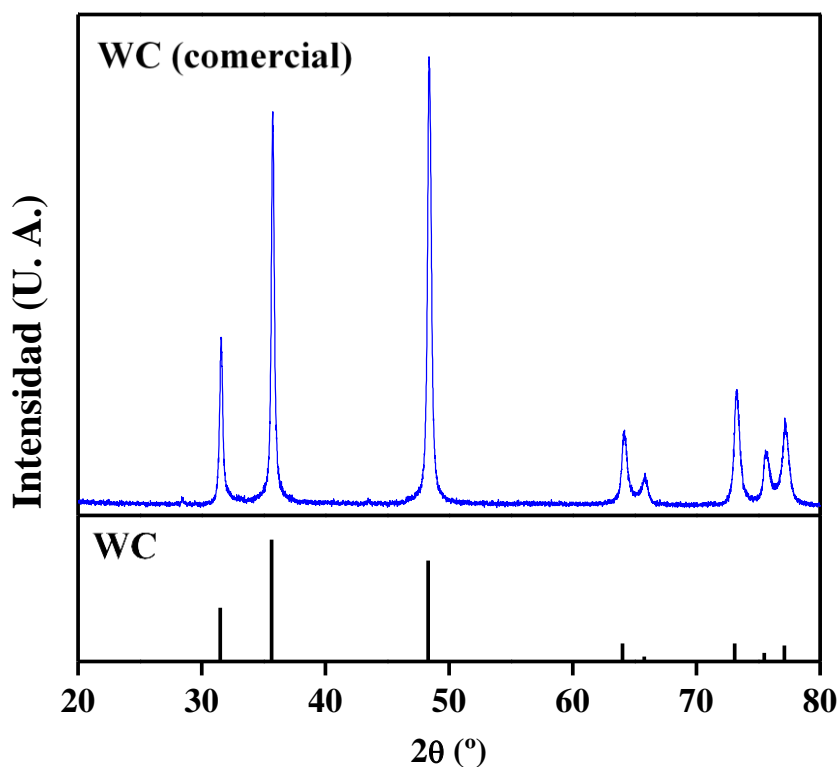


Figura 52. Patrón de difracción de rayos-X del catalizador comercial WC. Diagrama de palillos de WC, PDF4+ 01-072-0097.

La Fig. 53 muestra la caracterización por SEM del catalizador comercial WC. La imagen en la Fig. 53a muestran la morfología general del material. Magnificaciones se pueden observar en las Fig. 53b-c, se observan partículas con tamaños menores a las 400 nm. Para determinar la naturaleza química de esas partículas, un análisis por EDS se realizó sobre las partículas en la Fig. 53c. El espectro EDS en la Fig. 53d, muestra señales C y W asociadas a WC. El análisis elemental apoya los resultados de difracción de rayos-X (Fig. 52), las partículas son de WC. La señal de oxígeno (O) está asociada a la adsorción de humedad en la superficie del catalizador.

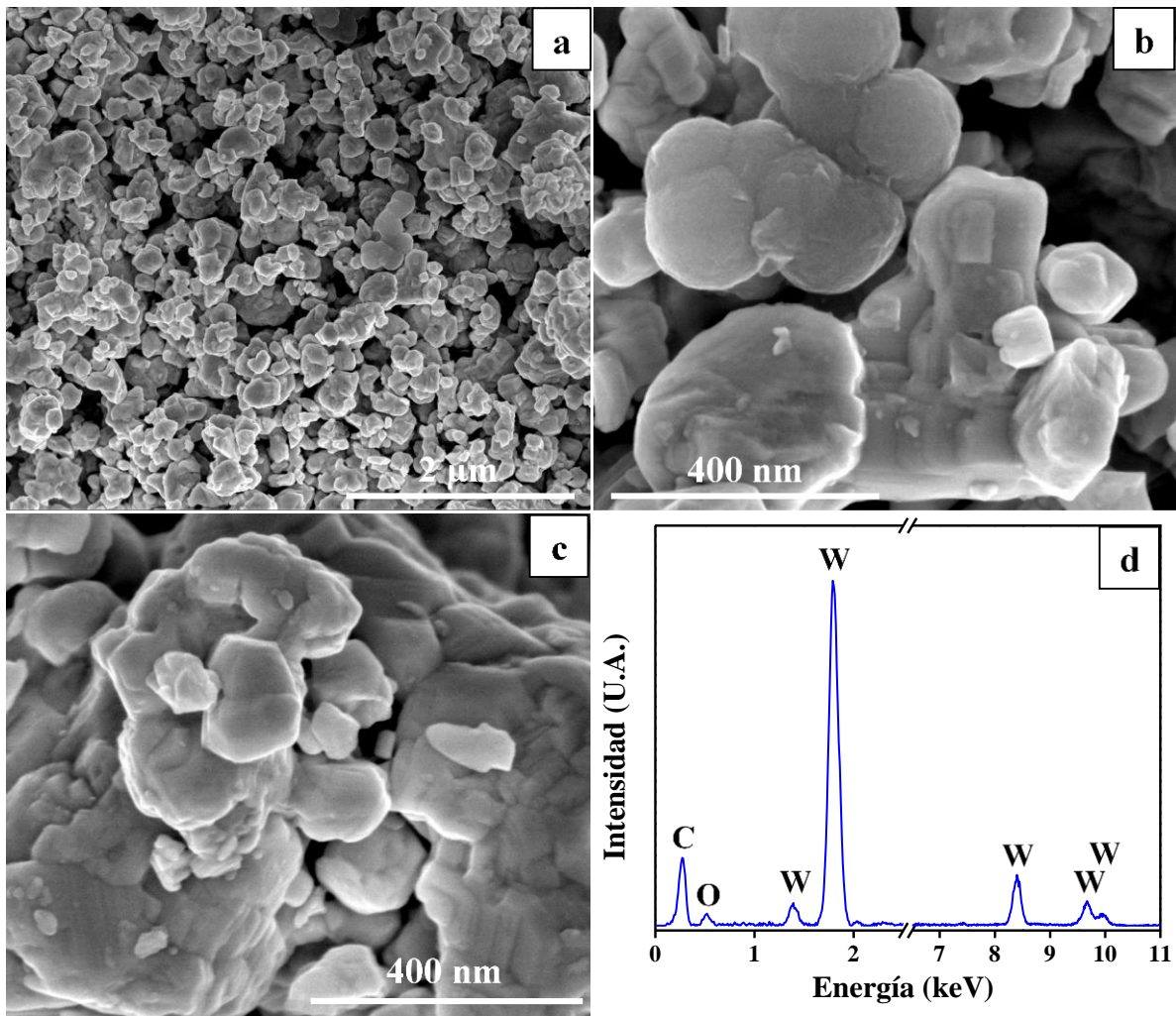


Figura 53. Caracterización morfológica por SEM del catalizador comercial WC.

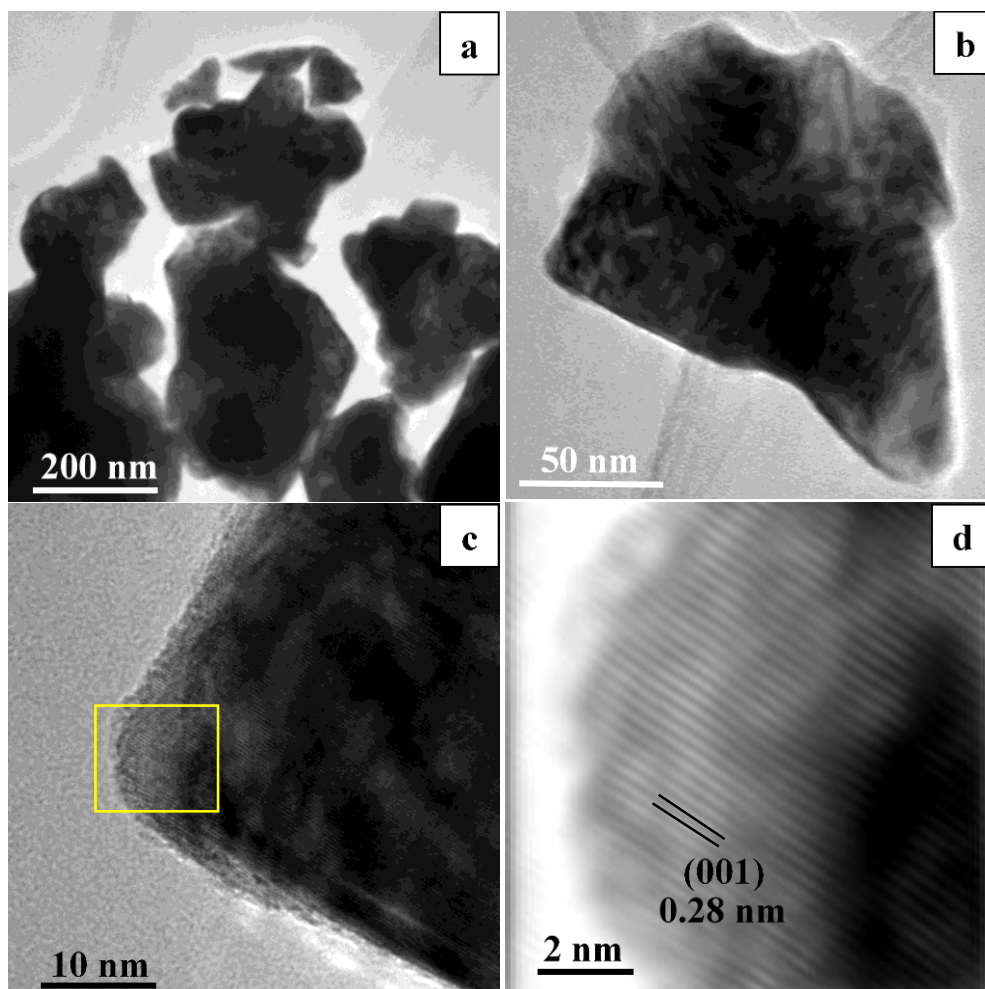


Figura 54. Caracterización TEM del catalizador comercial WC.

La Fig. 54 muestra la caracterización TEM del catalizador WC. Las imágenes en las Figs. 54b-c muestran la morfología general de este catalizador. Con la finalidad de investigar las propiedades cristalográficas de estas partículas, el material fue caracterizado por HRTEM y los resultados se muestran en las Figs. 54c-d. La imagen en la Fig. 54c muestra planos cristalográficos en esas partículas; una magnificación y filtrado de la imagen sobre el recuadro en la Fig. 54c se muestra en la Fig. 54d. La distancia interplanar de esos planos es de 0.28 nm en exacta correspondencia con el valor de 0.28 nm para el plano (001) de WC PDF4+ 01-072-0097. De la misma forma que en el análisis de XRD en la Fig. 52, confirmamos que el catalizador es WC. Finalmente, la Fig. 55 muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno del catalizador WC. La isoterma de adsorción es del tipo III, esta isoterma es convexa al eje P/P_0 sobre todo el rango,

además las interacciones adsorbato juegan un papel muy importante. La área superficial del material es de $38.52 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

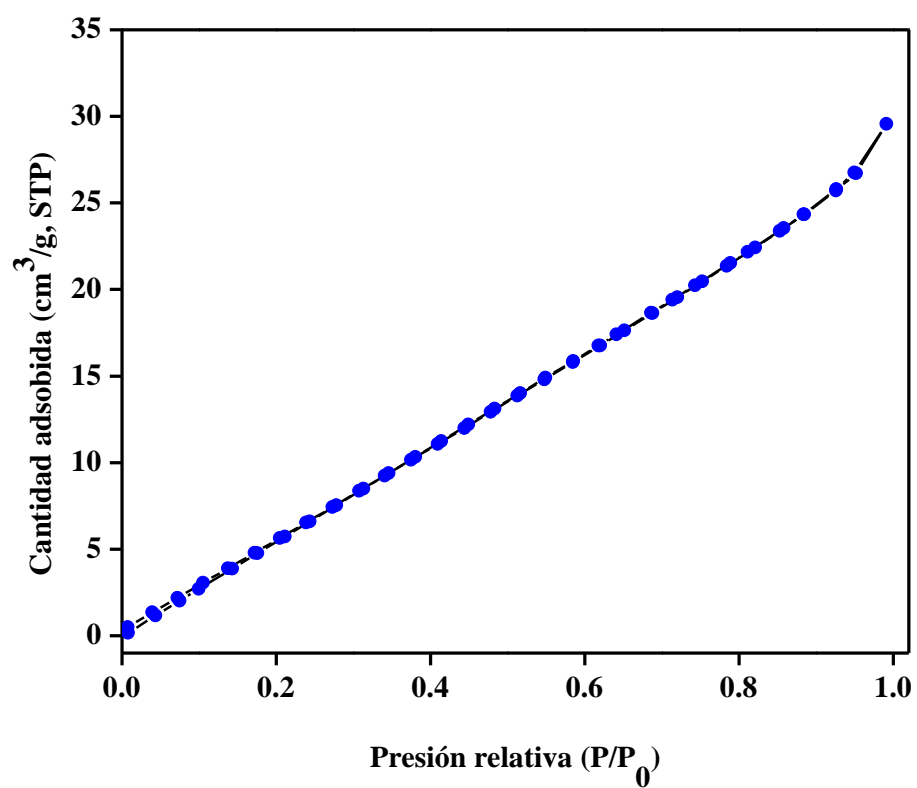


Figura 55. Isotherma de adsorción de nitrógeno del catalizador comercial WC.

IV.2 Pirólisis catalítica de EC, celulosa y lignina

IV.2.1 Pirólisis catalítica de EC

La Fig. 56 muestra la producción de H_2 , CH_4 y CO y la generación de carbón a partir de la pirólisis de EC de 500 a 800 °C usando 10% m/m de catalizador. La Fig. 56a muestra una máxima producción de H_2 sin catalizador (\blacktriangle) a 800 °C con 16429 ppm. De la misma manera, usando 10% m/m de catalizador la máxima producción de H_2 a 800 °C son los siguientes valores: NiO/SiO_2 (6096 ppm), ReS_2 (2:7) (6923 ppm), WC (7267 ppm), ReS_2 (1:2) (17918 ppm), ReB_2 (30327 ppm), Re_2C (1:1) (30667 ppm), Re_2C (2:1) (32522 ppm) y Re_3B (44135 ppm). Estos resultados muestran que Re_2C , ReB_2 y Re_3B favorecen la formación de H_2 a través de varias reacciones químicas (ecuaciones 1-6).

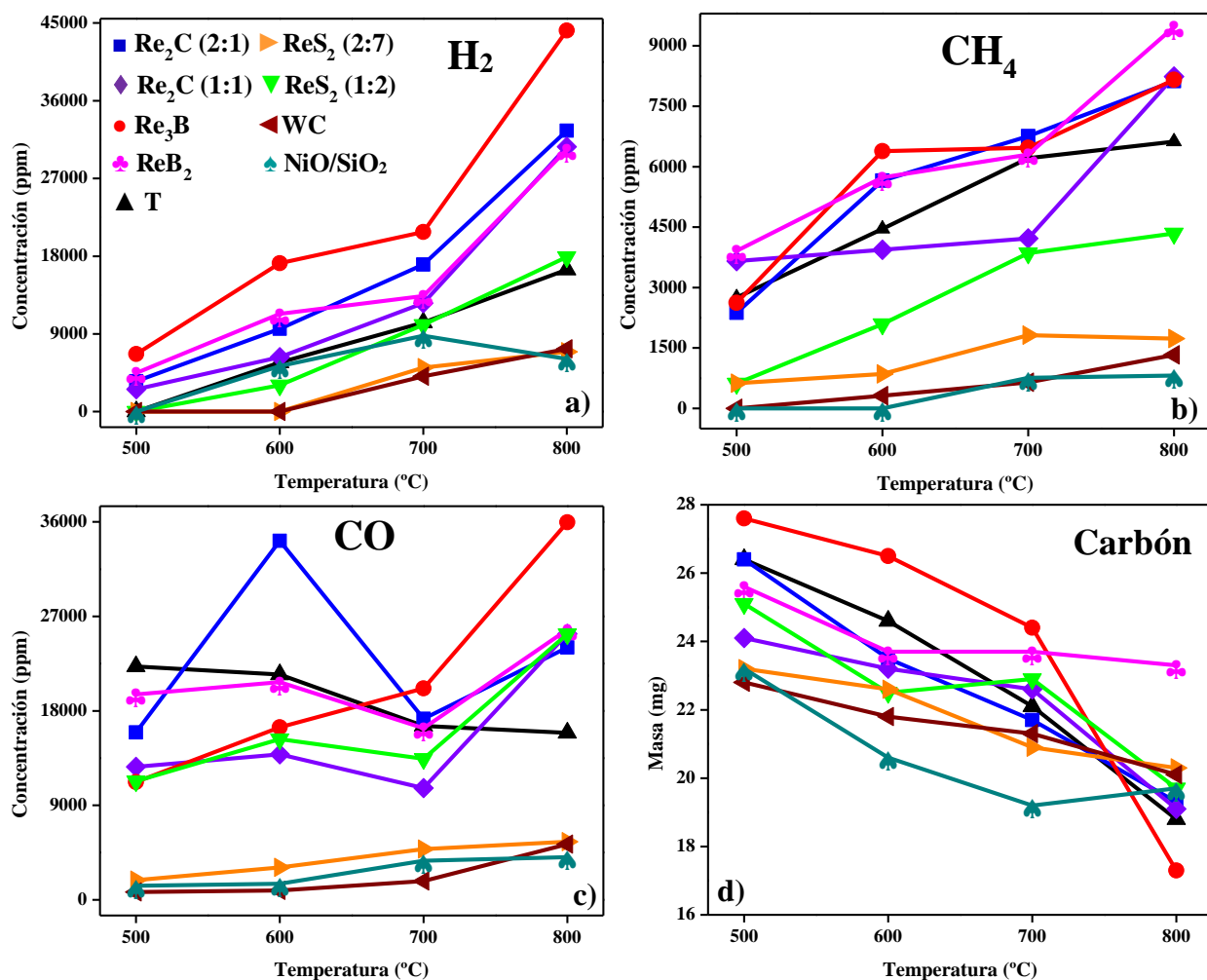


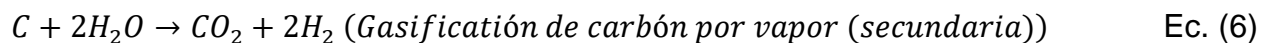
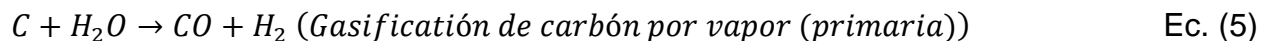
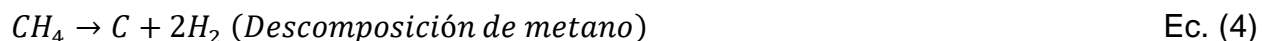
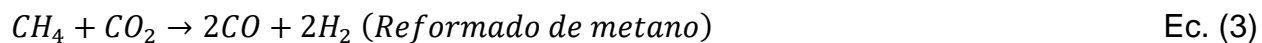
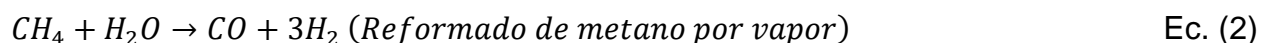
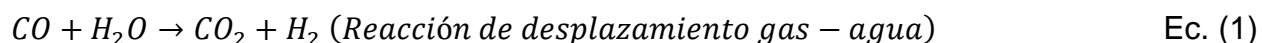
Figura 56. Producción de H_2 (a), CH_4 (b), CO (c) y generación de carbón (d) de 500 a 800 °C a partir de la pirólisis catalítica de EC utilizando 10% m/m de catalizador.

Raveendran *et al.* [101] reportaron que el contenido de hidrógeno en EC es aproximadamente 5.7% m/m que es equivalente a 57000 ppm de hidrógeno disponible. Considerando este dato, el porcentaje de H₂ producido a partir de la pirólisis de EC a 800 °C es el siguiente: efecto de la temperatura (▲) es de 28.8%, NiO/SiO₂ (10.6%), ReS₂ (2:7) (12.1%), WC (12.7%), ReS₂ (1:2) (31.4%), ReB₂ (53.2%), Re₂C (1:1) (53.8%), Re₂C (2:1) (57.0%) y Re₃B (77.4%). Estos resultados indican que los catalizadores de Re₂C y los boruros de renio incrementan la producción de H₂ debido a que este es un proceso termocatalítico.

La Fig. 56b muestra la producción catalítica de CH₄ de 500 a 800 °C usando 10% m/m de catalizador. El gráfico muestra que la producción de CH₄ incrementa con el aumento de la temperatura de pirólisis, los valores obtenidos a 800 °C son los siguientes: NiO/SiO₂ (814 ppm), WC (1326 ppm), ReS₂ (2:7) (1736 ppm), ReS₂ (1:2) (4342 ppm), sin catalizador (▲) 6623 ppm, Re₂C (2:1) (8126 ppm), Re₃B (8155 ppm), Re₂C (1:1) (8237 ppm) y ReB₂ (9469 ppm). Los valores reportados para Re₂C (2:1), Re₂C (1:1), ReB₂ y Re₃B son muy cercanos a los valores obtenidos en condiciones no catalíticas, por lo tanto la producción de CH₄ usando estos catalizadores es aparentemente un proceso no catalítico. De acuerdo a la ecuación 7, la formación de CH₄ implica el consumo de H₂; pero los resultados de producción H₂ en la Fig. 56a, muestra que los catalizadores favorecen la descomposición de CH₄ (ecuaciones 2, 3 y 4). En contraste, los valores para NiO/SiO₂, WC, ReS₂ (2:7), ReS₂ (1:2) son menores a los valores en condiciones no catalíticas, por lo que estos catalizadores tienen propiedades catalíticas que evitan la formación de CH₄. La producción de H₂ y CH₄ a partir de la pirólisis de biomasa es un proceso bien reportado. El H₂ se forma principalmente a partir de la celulosa y hemicelulosa a través de la deshidrogenación de los grupos H-C-O-H en el rango de 650 a 950 °C, aunque también se ha observado la liberación de H₂ en temperaturas cercanas a 400 °C [102-103]. Sin embargo, de manera general la producción de H₂ incrementa con el aumento de la temperatura de pirólisis. Por otro lado, la formación de CH₄ viene principalmente a partir del craqueo de los grupos metoxilo (-OCH₃) y metileno (-CH₂-) durante la degradación de lignina entre 300 y 650 °C [104-105].

Las Figs. 56c y 56d muestran la producción de CO y la generación de carbón de 500 a 800 °C a partir de la pirólisis de EC usando 10% m/m de catalizador, respectivamente. La gráfica muestra que la producción de CO aumenta con el incremento de la temperatura, los valores a 800 °C son: NiO/SiO₂ (4064 ppm), WC (5300 ppm), ReS₂ (2:7) (5533 ppm), sin catalizador (▲, 15897 ppm), Re₂C (2:1) (24042 ppm), ReS₂ (1:2) (25319 ppm), Re₂C (1:1) (25347 ppm), ReB₂ (25734 ppm) y Re₃B (35966 ppm). Los valores de producción de CO usando 10% m/m de catalizador son muy diferentes a los valores sin catalizador, esto indica que los catalizadores tienen un efecto en la formación de CO a partir de la pirólisis de EC, de acuerdo con la ecuación 8. El incremento en la producción de CO usando los catalizadores tiene un efecto positivo en la producción de H₂ (ecuaciones 2, 3 y 5), como ha sido reportado por otros autores en la descomposición térmica de EC [92-99]. La generación de carbón en la Fig. 56d muestra que esta es independiente de la presencia de los catalizadores, aunque también se puede obtener a partir de CO (ecuaciones 9 y 10), los valores obtenidos en la pirólisis de EC son similares a los reportados en la literatura (de 11.2 a 21 mg) [106-109].

Ecuaciones para la formación de H₂:



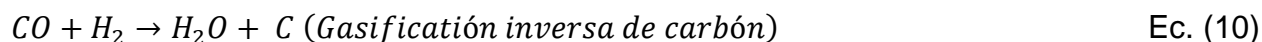
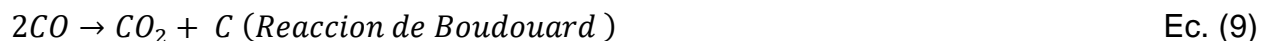
Ecuación para la formación de CH₄:



Ecuación para la formación de CO:



Ecuaciones para la formación de carbón:



Para evaluar el papel de la cantidad de catalizador sobre la producción de H₂, CH₄ y CO y la generación de carbón a partir de la pirólisis de EC de 500 a 800 °C, la Fig. 57 muestra los resultados usando 20% m/m de catalizador. La gráfica en la Fig. 57a muestra los valores de producción de H₂ a 800 °C: ReS₂ (2:7) (5551 ppm), WC (8078 ppm), NiO/SiO₂ (8356 ppm), ReS₂ (1:2) (10585 ppm), Re₂C (2:1) (16339 ppm), sin catalizador (▲, 16429 ppm), ReB₂ (19517 ppm), Re₂C (1:1) (20406 ppm) y Re₃B (41933 ppm). Estos valores son menores a los valores obtenidos usando 10% m/m de catalizador, por lo tanto, podemos mencionar que 10% m/m de catalizador es la masa óptima para maximizar la producción de H₂. Por otro lado, la Fig. 57b muestra los valores de producción de CH₄ a 800 °C: NiO/SiO₂ (832 ppm), ReS₂ (2:7) (962 ppm), WC (1512 ppm), ReS₂ (1:2) (1814 ppm), Re₃B (3748 ppm), ReB₂ (4363 ppm), Re₂C (1:1) (5362 ppm), Re₂C (2:1) (5610 ppm) y sin catalizador (▲, 6623 ppm). Estos valores son menores que los valores obtenidos usando 10% m/m de catalizador, por lo tanto, incrementar la masa de catalizador tiene un efecto negativo en la producción de CH₄. Como hemos observado el aumento de la masa de catalizador tiene efectos negativos en la producción de H₂ y CH₄ a partir de la pirólisis de EC, por lo que la masa de catalizador se convierte en un factor importante para la producción de H₂ a partir de la pirólisis de biomasa.

Finalmente, las Figs. 57c y 57d muestran la producción de CO y la generación de carbón a 800 °C, respectivamente. Los valores de producción de CO en la Fig. 57c son menores a los obtenidos usando 10% m/m de catalizador, por lo tanto el incremento de la masa de catalizador tiene un efecto negativo en la producción de CO. Así mismo, una disminución en la producción de CO tiene un efecto negativo en la producción de H₂ como ha sido reportado por otros autores [92-99]. Por otro lado, los resultados en la Fig. 57d confirman que el catalizador no tiene efecto en los valores de generación de carbón como se ha mostrado en la Fig. 56d.

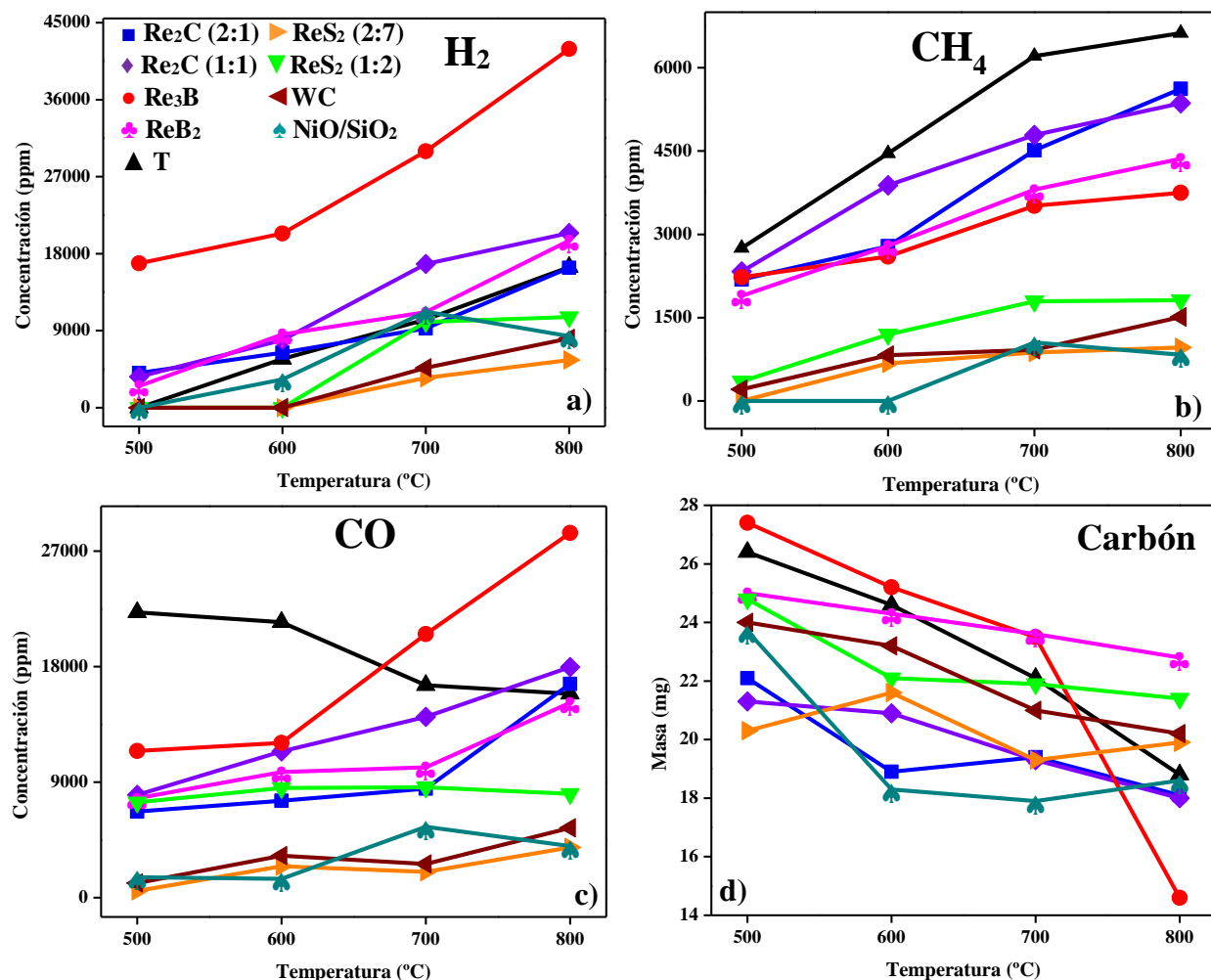


Figura 57. Producción de H₂ (a), CH₄ (b), CO (c) y generación de carbón (d) de 500 a 800 °C a partir de la pirólisis catalítica de EC utilizando 20% m/m de catalizador.

Para comparar los mejores resultados con otras metodologías usadas para la producción de H₂ usando otro tipo de biomasa, realizamos una extensa búsqueda de publicaciones acerca de la pirólisis de biomasa (para cualquier tipo de biomasa) que cumplieran con el requisito de proporcionar la cantidad de hidrógeno disponible en la biomasa usada para la producción de H₂ y la cantidad de H₂ obtenido en condiciones óptimas a 800 °C (o valores cercanos a esa temperatura). Con estos dos valores, podemos determinar el rendimiento de H₂, sin importar el tipo de biomasa y la metodología experimental utilizada, a partir de esta premisa y con el valor de área superficial construimos la Tabla VI. No se contempló la producción de H₂ a partir de la

gasificación de biomasa por que la producción de H₂ es sobre estimada debido a la formación de H₂ a través de la termólisis de la molécula de agua.

A partir de la información en la Tabla VI, podemos obtener varias conclusiones generales sobre la producción termocatalítica de H₂ a partir de biomasa: (i) el uso de un catalizador es de vital importancia para incrementar la producción de H₂ a partir de la pirólisis de biomasa; (ii) aunque diferentes biomasa y catalizadores han sido evaluados en la producción de H₂ vía pirólisis, su rendimiento de H₂ puede ser comparada con los resultados obtenidos usando nuestros catalizadores y EC; (iii) la máxima producción de H₂ es 77.4% usando 10% m/m de Re₃B; (iv) una gran área superficial BET implica más sitios activos; sin embargo, la recombinación de hidrógeno monoatómico para formar H₂ es una etapa crucial; (v) el contenido de hidrógeno en la biomasa (alrededor de 6% m/m) es un importante factor. Por lo tanto, aunque el área superficial BET de Re₂C, ReB₂ y Re₃B es pequeña, la recombinación de hidrógeno monoatómico sobre la superficie de estos catalizadores es muy activa.

Tabla VI. Producción de H₂ a partir de la pirólisis de diferentes biomasa en condiciones catalíticas y no catalíticas a 800 °C (a menos que otra temperatura sea mencionada).

Catalizador	Biomasa	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	% de rendimiento	Ref.
Re ₃ B	Endocarpo de coco	0.48	77.4	Este trabajo
Re ₂ C (2:1)	Endocarpo de coco	0.43	57.0	Este trabajo
20Ni1Ca/ZrO ₂	Celulosa	2.0	56.9 ^f	[110]
Re ₂ C (1:1)	Endocarpo de coco	0.85	53.8	Este trabajo
ReB ₂	Endocarpo de coco	0.43	53.2	Este trabajo
20Ni10CaO/ZrO ₂ (Cl) ^a	Celulosa	32.0	52.2 ^f	[111]
20Ni10CaO/ZrO ₂ (l) ^b	Celulosa	37.0	50.2 ^f	[111]
20Ni/ZrO ₂	Celulosa	127.0	48.5 ^f	[111]
N.C.	Paja de arroz	N.R.	48.1 ^g	[112]
20Ni/15CeO ₂ -ZrO ₂ (l) ^b	Celulosa	70.0	48.0 ^f	[113]
20Ni1Na/ZrO ₂	Celulosa	128.0	46.1 ^f	[110]
20Ni/15CeO ₂ -ZrO ₂ (S) ^c	Celulosa	30.0	46.1 ^f	[113]
20Ni1Mg/ZrO ₂	Celulosa	7.0	45.5 ^f	[110]
20Ni/50CeO ₂ -ZrO ₂ (l) ^b	Celulosa	47.0	44.9 ^f	[113]
20Ni/50CeO ₂ -ZrO ₂ (S) ^c	Celulosa	9.0	44.9 ^f	[113]
Ni/ZSM5-30	Polietileno	229.0	44.4 ^g	[114]
20Ni1K/ZrO ₂	Celulosa	148.0	43.5 ^f	[110]

20Ni/15CeO₂-ZrO₂(P)^c	Celulosa	135.0	42.7 ^f	[113]
20Ni/50CeO₂-ZrO₂(P)^c	Celulosa	140.0	42.1 ^f	[113]
Ni/C	Aserrín de picea	343.0	41.1 ⁱ	[115]
Ni/ZrAISBA-15 (I)^b	Celulosa	495.0	40.1 ^f	[116]
20Ni/ZrO₂	Celulosa	N.R.	37.4 ^f	[117]
NiO/Sepiolita	Jacinto de agua	N.R.	37.1 ⁱ	[118]
NiO	Celulosa	N.R.	36.8 ^f	[119]
20Ni/ZrO₂	Celulosa	164.0	34.8 ^f	[110]
20Ni/(10ZrO₂+Al₂O₃)	Celulosa	N.R.	33.4 ^f	[117]
20Ni/SiO₂	Celulosa	N.R.	32.8 ^f	[117]
20Ni/SBA-15	Celulosa	475.0	32.6 ^f	[120]
Ni/SiO₂	Celulosa	219.0	32.4 ^f	[116]
FeAl-LDHs^d	Aserrín	105.9	32.1 ^f	[121]
20Ni/KIT-6	Celulosa	397.0	32.0 ^f	[120]
20Ni/CeO₂	Celulosa	N.R.	31.8 ^f	[117]
N.C.	Hojas de Banyán	N.R.	31.5	[122]
ReS₂ (1:2)	Endocarpo de coco	41.79	31.4	Este trabajo
20Ni/Al₂O₃	Celulosa	N.R.	31.4 ^f	[117]
20Ni/SiO₂	Celulosa	232.0	29.8 ^f	[120]
20Ni/ZrO₂	Celulosa	122.0	28.9 ^f	[113]
N.C.	Endocarpo de coco	N.R.	28.8	Este trabajo
Ni/AISBA-15	Celulosa	386.0	28.4 ^f	[116]
20Ni/MCM-41	Celulosa	493.0	26.7 ^f	[120]
Fe/CaO	Aserrín	5.3	25.6	[123]
N.C.	Alga espirulina	N.R.	24.5	[124]
FeCa-LDHs^d	Aserrín	8.6	22.2 ^f	[121]
10Ni/CaO	Salvia roja	6.17	21.7 ^k	[125]
20Ni/SBA-16	Celulosa	328.0	21.2 ^f	[120]
N.C.	Celulosa	N.R.	20.0 ^f	[117]
N.C.	Composta	N.R.	19.2 ^l	[126]
N.C.	Celulosa	N.R.	18.7 ^f	[113]
KIT-6	Celulosa	667.0	18.4 ^f	[120]
CaO	Salvia roja	9.57	16.1 ^k	[125]
FeMg-LDHs^d	Aserrín	57.1	14.8 ^f	[121]
N.C.	Trozos de madera	N.R.	14.7	[127]
SBA-15	Celulosa	802.0	13.5 ^f	[120]
WC	Endocarpo de coco	38.52	12.7	Este trabajo
ReS₂ (2:7)	Endocarpo de coco	24.60	12.1	Este trabajo
MCM-41	Celulosa	852.0	11.0 ^f	[120]
5Ni-0.7Pd/MCF^e	Celulosa	638.0	10.9	[128]
5Ni-0.4Pd/MCF^e	Celulosa	628.0	10.7	[128]
NiO/SiO₂	Endocarpo de coco	189.83	10.6	Este trabajo
N.C.	Paja de trigo	N.R.	10.3 ^h	[129]
5Ni/MCF	Celulosa	816.0	9.4	[128]
5Ni-0.1Pd/MCF^e	Celulosa	637.0	9.4	[128]
N.C.	Cascara de arroz	N.R.	7.9 ^h	[129]
N.C.	Bagazo de caña	N.R.	7.4 ^h	[129]
N.C.	Bagazo de caña	N.R.	6.7	[130]
SBA-16	Celulosa	743.0	5.5 ^f	[120]

N.C.	Celulosa	N.R.	4.3 ^f	[111]
N.C.	Celulosa	N.R.	0.5	[128]

Notas-a: CI (Co-impregnación); b: I (Impregnación); c: S (Sol-gel), P (Precipitación); d: LDH (Layered double hydroxide, doble hidróxido en capas); e: MCF (Mesocellular foam, espuma mesocelular); f: valores a 700 °C; g: Sistema de plasma de microondas a 800 W (equivalente a 790 °C); h: valores a 850 °C; i: reactor de microondas a 400 W; j: reactor de microondas a 400 W (equivalente a 800 °C); k: valores a 750 °C; l: valores a 900 °C; N.C.: no catalizado; N.R.: no reportado.

IV.2.2 Pirólisis catalítica de celulosa

Con la finalidad de evaluar el efecto de los catalizadores más activos en la producción de H_2 a partir de la pirólisis de EC con respecto a los componentes mayoritarios de la biomasa, para EC (celulosa (36.3 % m/m), hemicelulosa (25.1 % m/m) y lignina (28.7 % m/m)) [101], evaluamos la pirólisis catalítica de celulosa para la producción de H_2 , CH_4 y CO y la generación de carbón de 500 a 800 °C utilizando 10 y 20% m/m de Re_2C (2:1), Re_3B , ReB_2 , ReS_2 (1:2) y NiO/SiO_2 , los resultados se muestran en las Figs. 58 y 59.

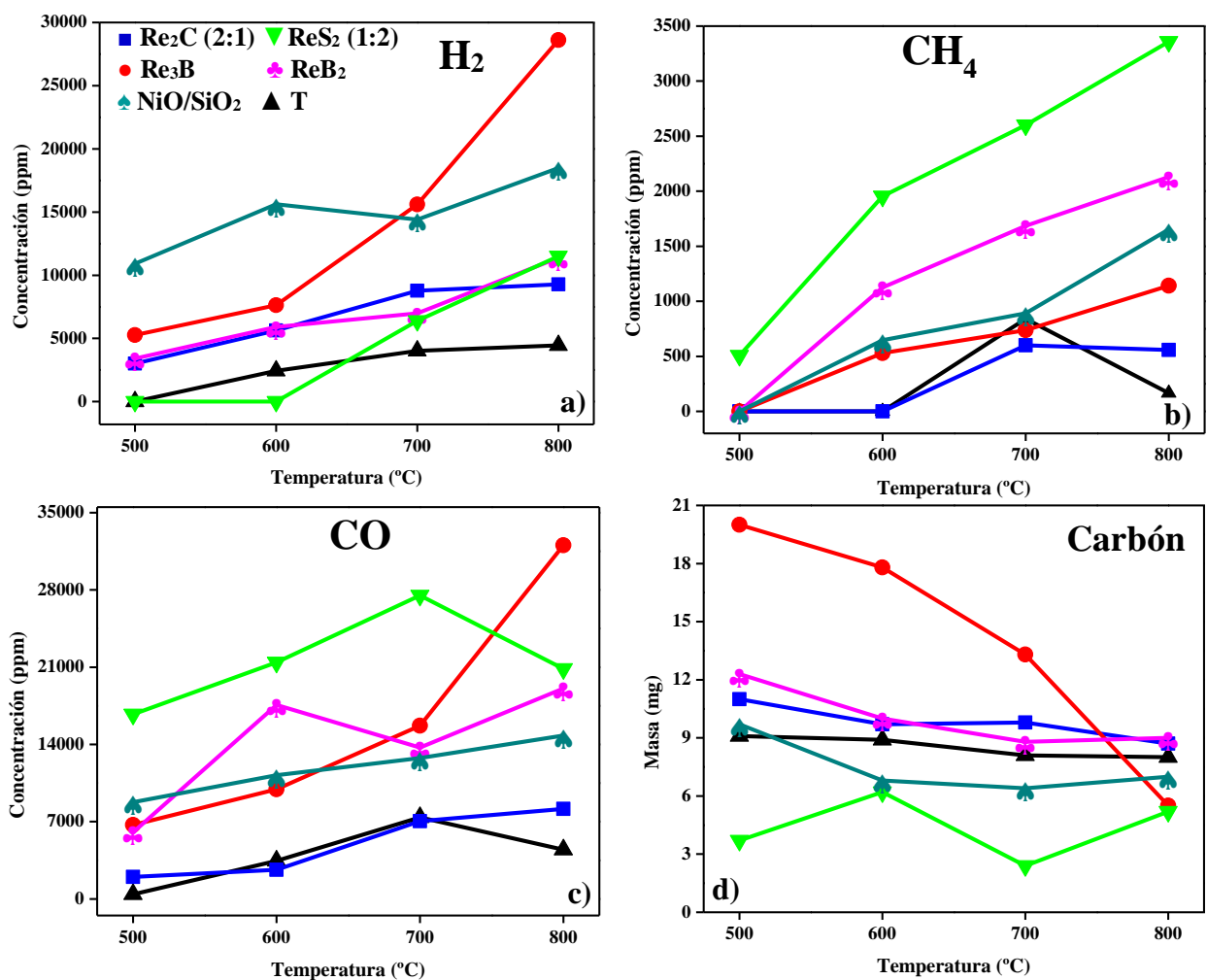


Figura 58. Producción de H_2 (a), CH_4 (b), CO (c) y generación de carbón (d) de 500 a 800 °C a partir de la pirólisis catalítica de celulosa utilizando 10% m/m de catalizador.

La Fig. 58a muestra la producción de H_2 utilizando 10% m/m de catalizador, la gráfica muestra los siguientes valores a 800 °C: sin catalizador (\blacktriangle , 4453 ppm), Re_2C (2:1) (9272 ppm), ReB_2 (11389 ppm), ReS_2 (1:2) (11512 ppm), NiO/SiO_2 (18486 ppm) y Re_3B (28616 ppm). Los resultados muestran que el Re_3B es el catalizador más activo en la producción de H_2 a partir de celulosa, este resultado está en gran concordancia con los resultados de producción de H_2 a partir de la pirólisis de EC en las Figs. 56a y 57a. Widyawati *et al.* [131] reportaron que durante la pirólisis no catalítica de celulosa, la producción de H_2 es baja y constante a $T < 500$ °C, y a partir de esa temperatura esta incrementa poco alcanzado un pico a 750 °C. También encontraron un gran pico de pérdida de masa a 355 °C, atribuida a la formación de H_2O por la deshidratación de celulosa. Además, encontraron que la mayoría de H_2 se forma cuando la pérdida de masa era baja, sugiriendo que el H_2 procedía a partir de reacciones secundarias, como reformado de metano (ecuaciones 2 y 3) o craqueo de alquitrán (ecuaciones 5 y 6), más que por la pirólisis primaria de celulosa. Collard *et al.* [132] reportaron la pirólisis de celulosa a 600 °C usando Fe y Ni como catalizadores y observaron que el uso de catalizadores favorecía la formación de carbón debido a la formación de una estructura aromática por la descomposición térmica de la estructura de la celulosa, también mencionan que la formación de esos anillos aromáticos podría conducir a una estructura más condensada y a la formación de H_2 . Aquí confirmamos que el uso de catalizadores de renio incrementa la formación de H_2 , evitando la deshidratación de la celulosa y favoreciendo la deshidrogenación de los grupos H-C-O-H. Por otro lado, la Fig. 58b muestra la producción de CH_4 , los valores a 800 °C: sin catalizador (\blacktriangle , 116 ppm), Re_2C (2:1) (557 ppm), Re_3B (1141 ppm), NiO/SiO_2 (1654 ppm), ReB_2 (2129 ppm), y ReS_2 (1:2) (3359 ppm). Estos resultados muestran que el catalizador Re_3B tiene un efecto negativo en la formación de CH_4 , lo que significa que este catalizador posee la propiedad de favorecer la formación de H_2 y evitar la formación de CH_4 , que es una de las propiedades deseadas para un catalizador para ser utilizado en la producción de H_2 a partir de la pirólisis de biomasa. Las Figs. 58c y 58d muestran la producción de CO y la generación de carbón de 500 a 800 °C a partir de la pirólisis de celulosa usando 10% m/m de catalizador. La gráfica muestra que la producción de CO aumenta con el incremento de la temperatura, los valores a 800 °C son: sin catalizador (\blacktriangle , 4453 ppm), Re_2C (2:1) (8153 ppm), NiO/SiO_2

(14813 ppm), ReB_2 (19070 ppm), ReS_2 (1:2) (20852 ppm) y Re_3B (32042 ppm). El valor de producción de CO para Re_3B a 800 °C es el mayor, que está relacionado con alta producción de H_2 en la Fig. 58a y la baja producción de CH_4 en la Fig. 58b. Por lo que el catalizador Re_3B cumple las tres funciones primordiales para la producción de H_2 a partir de la pirólisis de biomasa, las cuales son: alta producción de H_2 , baja producción de CH_4 y alta producción de CO. Finalmente, la generación de carbón a partir de la pirólisis de celulosa (Fig. 58d) muestra que esta es dependiente de la presencia de los catalizadores. La gráfica muestra que los valores máximos y mínimos a 800 °C son de 9.0 mg para ReB_2 y de 5.2 mg para ReS_2 (1:2), respectivamente. Estos resultados muy similares a los encontrados en la literatura para carbón (de 6.5 a 8.5 mg a 800 °C) [133-135].

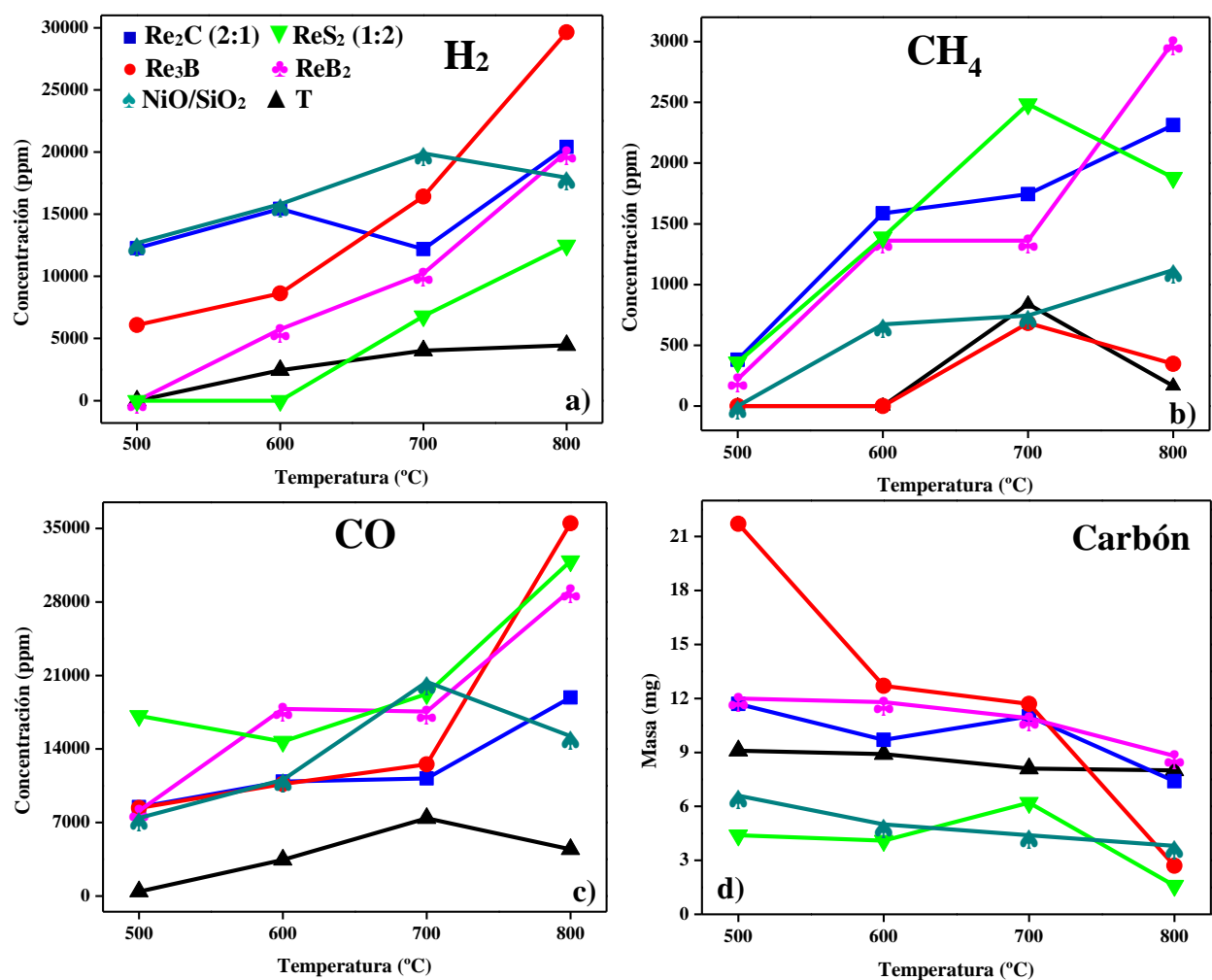


Figura 59. Producción de H_2 (a), CH_4 (b), CO (c) y generación de carbón (d) de 500 a 800 °C a partir de la pirólisis catalítica de celulosa utilizando 20% m/m de catalizador.

Con la finalidad de evaluar el papel de la cantidad de catalizador en la producción de H_2 , CH_4 y CO y la generación de carbón a partir de la pirólisis de celulosa, la Fig. 59 muestra los resultados usando 20% m/m de catalizador. La gráfica en la Fig. 59a muestra los siguientes valores para la producción de H_2 a 800 °C: sin catalizador (\blacktriangle , 4453 ppm), ReS_2 (1:2) (12494 ppm), NiO/SiO_2 (17949 ppm), ReB_2 (20012 ppm), Re_2C (2:1) (20421 ppm) y Re_3B (29632 ppm). Los resultados muestran que el catalizador Re_3B muestra la máxima producción de H_2 , mismo resultado que se mostró en la Fig. 58a para 10% m/m de catalizador. Con respecto al catalizador ReS_2 (1:2) su baja producción de H_2 puede ser atribuida a la reacción de S y H_2 para formar H_2S , un proceso que se usa para la síntesis de H_2S a partir de H_2 y S fundido a temperaturas entre 602-1290 °C [136]. Por otro lado, la Fig. 59b muestra la producción de CH_4 con los siguientes valores a 800 °C: sin catalizador (\blacktriangle , 116 ppm), Re_3B (347 ppm), NiO/SiO_2 (1120 ppm), ReS_2 (1:2) (1880 ppm), ReB_2 (2298 ppm) y Re_2C (2:1) (2312 ppm). Estos resultados confirman que el catalizador Re_3B tiene un efecto negativo en la formación de CH_4 . Como se mencionó con los resultados en las Figs. 58a y 58b, el catalizador Re_3B posee la propiedad de favorecer la formación de H_2 y evitar la formación de CH_4 . Esto confirma que el catalizador Re_3B posee las propiedades deseadas de un catalizador para ser utilizado en la producción de H_2 a partir de la pirólisis de biomasa.

Las Figs. 59c y 59d muestran la producción de CO y la generación de carbón de 500 a 800 °C a partir de la pirólisis de celulosa usando 20% m/m de catalizador, respectivamente. La gráfica muestra que la producción de CO aumenta con el incremento de la temperatura, los valores a 800 °C son: sin catalizador (\blacktriangle , 4453 ppm), NiO/SiO_2 (15216 ppm), Re_2C (2:1) (18915 ppm), ReB_2 (29126 ppm), ReS_2 (1:2) (31888 ppm) y Re_3B (35489 ppm). El valor de producción de CO para Re_3B a 800 °C es el mayor como en la Fig. 58c para 10% m/m de catalizador. Estos resultados de producción de H_2 (Figs. 58a y Fig. 59a), CH_4 (Figs. 58b y Fig. 59b) y CO (Figs. 58c y Fig. 59c) muestran que el catalizador Re_3B cumple las tres funciones primordiales para la producción de H_2 a partir de la pirólisis de biomasa, las cuales son: alta producción de H_2 y CO , y baja producción de CH_4 . Finalmente, la masa final de carbón a partir de la pirólisis de celulosa en la Fig. 59d muestra que ésta es dependiente de la presencia de los catalizadores. La gráfica muestra que los valores máximos y mínimos a 800 °C son de 8.8 mg para ReB_2

y de 1.2 mg para ReS_2 (1:2), respetivamente. Estos resultados son muy similares a los obtenidos para la pirólisis de celulosa con 10% m/m de catalizador (Fig. 58d).

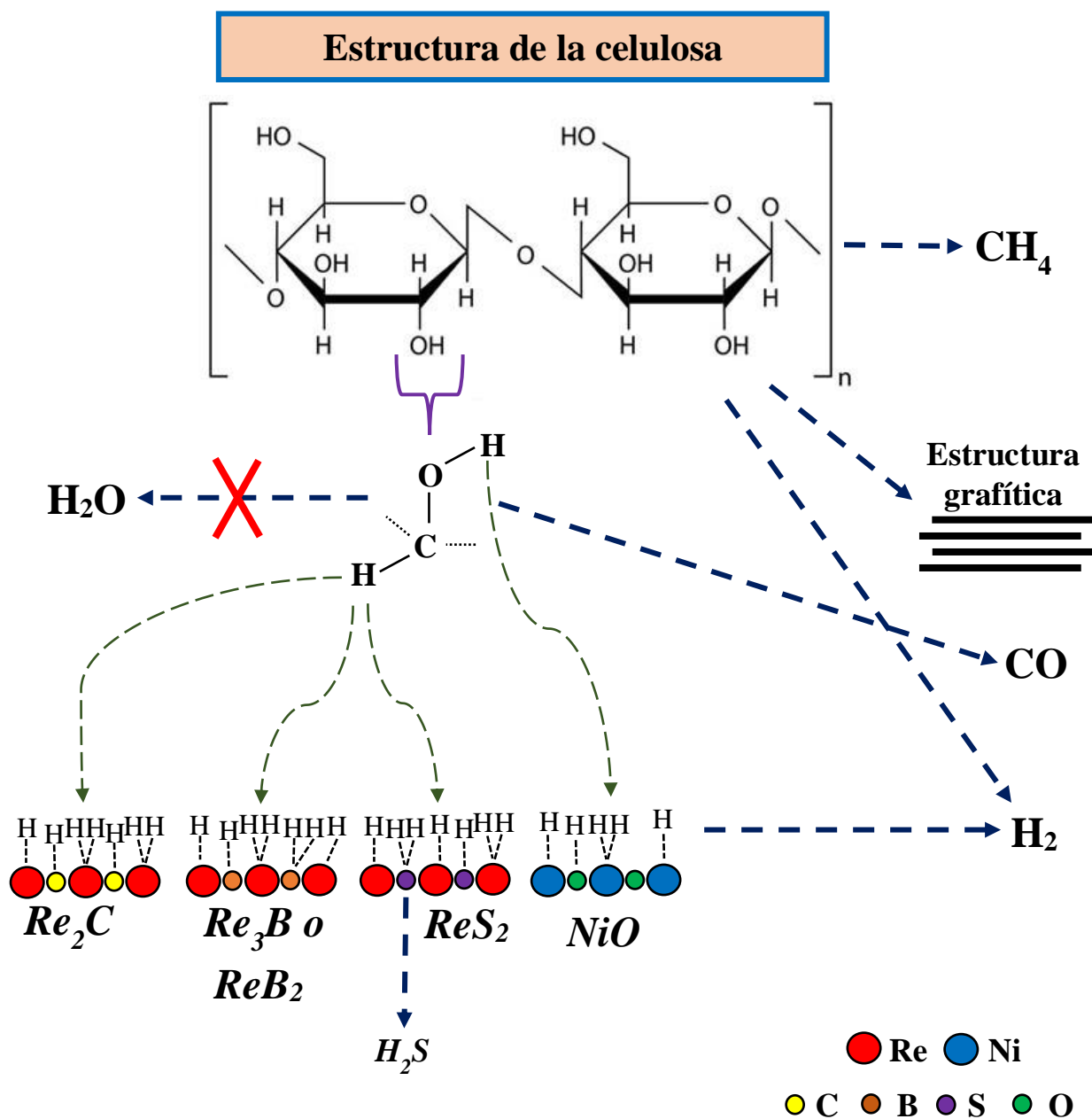


Figura 60. Mecanismo de reacción propuesto para la producción de H_2 a partir de la pirólisis catalítica de celulosa.

Finalmente, a partir de los resultados de producción de H_2 obtenidos de la pirólisis catalítica de celulosa podemos establecer un mecanismo para explicar la formación de H_2 , ver la Fig. 60. De manera general podemos establecer que tanto la descomposición

térmica y catalítica de celulosa son fuentes para la formación de CH_4 y CO , contrario a lo que se reporta en la literatura donde se menciona que CH_4 proviene principalmente de la descomposición térmica de lignina. Con respecto a la producción de H_2 , los resultados de la pirólisis catalítica de celulosa muestran que el uso de catalizadores de renio (Re_2C (2:1), Re_3B , ReB_2 , ReS_2 (1:2)) incrementa drásticamente la producción de H_2 . Esto significa que estos catalizadores favorecen la reacción de deshidrogenación de los grupos H-C-O-H en la celulosa y evitan la formación de H_2O por deshidratación de la misma.

IV.2.3 Pirólisis catalítica de lignina

Con la finalidad de continuar la evaluación de los mejores catalizadores en la producción de H_2 a partir de EC, evaluamos la pirólisis catalítica de lignina para la producción de H_2 , CH_4 y CO y la generación de carbón de 500 a 800 °C, los resultados se muestran en las Figs. 61 y 62.

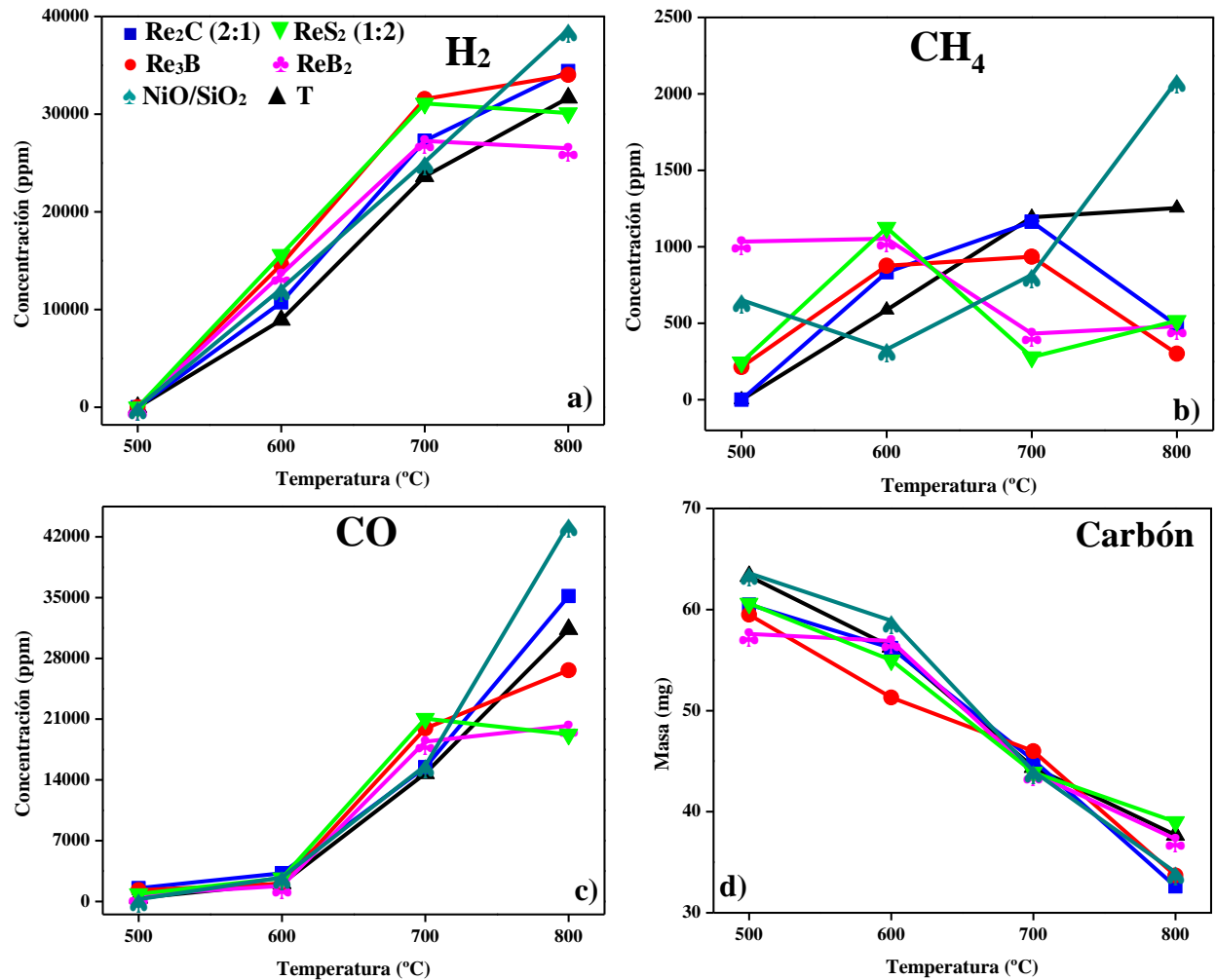


Figura 61. Producción de H_2 (a), CH_4 (b), CO (c) y generación de carbón (d) de 500 a 800 °C a partir de la pirólisis catalítica de lignina utilizando 10% m/m de catalizador.

La Fig. 61a muestra la producción de H_2 utilizando 10% m/m de catalizador, la gráfica muestra los siguientes valores a 800 °C: ReB_2 (26516 ppm), ReS_2 (1:2) (30111 ppm), sin catalizador (\blacktriangle , 31664 ppm), Re_3B (34028 ppm), Re_2C (2:1) (34399 ppm) y NiO/SiO_2 (38687 ppm). Los resultados muestran que solo los catalizadores Re_3B , Re_2C (2:1) y NiO/SiO_2 incrementan significativamente la producción de H_2 con respecto a la producción de H_2 solo por efecto de la temperatura, por lo que podemos mencionar que los catalizadores no modifican significativamente la producción de H_2 a partir de lignina. Podemos concluir que la producción de H_2 a partir de lignina es un proceso térmico, en contrate, con el proceso de producción de H_2 a partir de celulosa el cual es un proceso termocatalítico (Figs. 58a, 59a y 60).

Varios estudios sobre la producción de H_2 a partir de la pirólisis de lignina han sido reportados. En cuestión de la pirólisis no catalítica de lignina; Ferdous *et al.* [137] reportaron la pirólisis de lignina de 350 a 800 °C encontrando un incremento en la concentración de H_2 en función del aumento de la temperatura; también reportaron la obtención de hasta un 73% del H_2 disponible en la lignina; y mencionaron que la formación de H_2 es el resultado de los rompimientos de las subunidades de lignina y el reordenamiento de los anillos aromáticos a alta temperatura [138]. Baumlin *et al.* [139] reportaron la obtención de hasta un 40% del H_2 disponible en la lignina por pirólisis rápida. Widyawati *et al.* [131] reportaron una gran producción de H_2 entre 500 y 900 °C durante la pirólisis de lignina y encontraron un pico máximo de producción a 750 °C. También reportaron que a comparación de la pirólisis de celulosa, la pirólisis de lignina genera una gran cantidad de grupos CH_3 - y la formación de H_2O por deshidratación de lignina es mucho menor. Por lo tanto en el proceso de formación de H_2 a partir de la pirólisis de lignina, la formación de H_2 a través de las ecuaciones 1-6 no se lleva a cabo. Jung *et al.* [140] reportaron que a temperaturas mayores a 500 °C, la producción de H_2 incrementa debido al rompimiento y deformación de los enlaces $C=C$ y $C-H$ en anillos aromáticos. En cambio, para la pirólisis catalítica de lignina; Lv *et al.* [141] reportaron la pirólisis de lignina a 700 °C usando dolomita y níquel como catalizadores encontrando un destacado incremento en la producción de H_2 . Collard *et al.* [132] reportaron la pirólisis de lignina a 600 °C usando Fe y Ni como catalizadores encontrando un incremento en la producción de H_2 , este hecho se lo atribuyen a que los metales catalizan la formación de

una estructura gráfica a partir de craqueo de los anillos aromáticos resultando en un significativo incremento en la formación de H₂. Yu *et al.* [142] reporta la pirólisis de lignina con dolomita y no encontró un cambio en la producción de H₂; mientras que usando Na₂CO₃ se observó una disminución en la producción de H₂. Estos resultados son de gran importancia ya que implican que la producción de H₂ a partir de biomasa es dependiente catalíticamente solo de la fracción de celulosa y hemicelulosa, y no de la fracción de lignina.

Por otro lado, la Fig. 61b muestra la producción de CH₄, la gráfica muestra los siguientes valores a 800 °C: Re₃B (301 ppm), ReB₂ (481 ppm), Re₂C (2:1) (485 ppm), ReS₂ (1:2) (517 ppm), sin catalizador (▲, 1254 ppm) y NiO/SiO₂ (2089 ppm). Estos resultados muestran que el catalizador Re₃B tiene un efecto negativo en la formación de CH₄. La formación de CH₄ (ecuación 7) es uno de los principales problemas en la producción de H₂ a partir de biomasa, ya que la formación de CH₄ implica la reacción de H₂ con carbono para su formación.

Las Figs. 61c y 61d muestran la producción de CO y la generación de carbón de 500 a 800 °C a partir de la pirólisis de lignina usando 10% m/m de catalizador, respectivamente. La gráfica para la producción de CO muestra un aumento con el incremento de la temperatura, los valores a 800 °C son: ReS₂ (1:2) (19244 ppm), ReB₂ (20230 ppm), Re₃B (26625 ppm), sin catalizador (▲, 31347 ppm), Re₂C (2:1) (35182 ppm) y NiO/SiO₂ (43477 ppm). Como ya se había mencionado antes un incremento en la producción de CO es indicativo de la formación de H₂, por lo tanto existe una correspondencia entre la producción de H₂ y la producción de CO. Widyawati *et al.* [131] también reportaron un pico de formación de CO a 700 °C, que coincide con el pico de formación de H₂ a través de la deshidrogenación de anillos aromáticos. Finalmente, la generación de carbón a partir de la pirólisis de lignina en la Fig. 61d muestra que ésta es independiente de la presencia de los catalizadores. La gráfica muestra que los valores máximos y mínimos a 800 °C son de 32.6 mg para Re₂C (2:1) y de 39 mg para ReS₂ (1:2), respectivamente. Estos resultados están en concordancia con los valores reportados en la literatura para carbón (43 y 44 mg de carbón a 800 °C) provenientes de la pirólisis de lignina [137, 143].

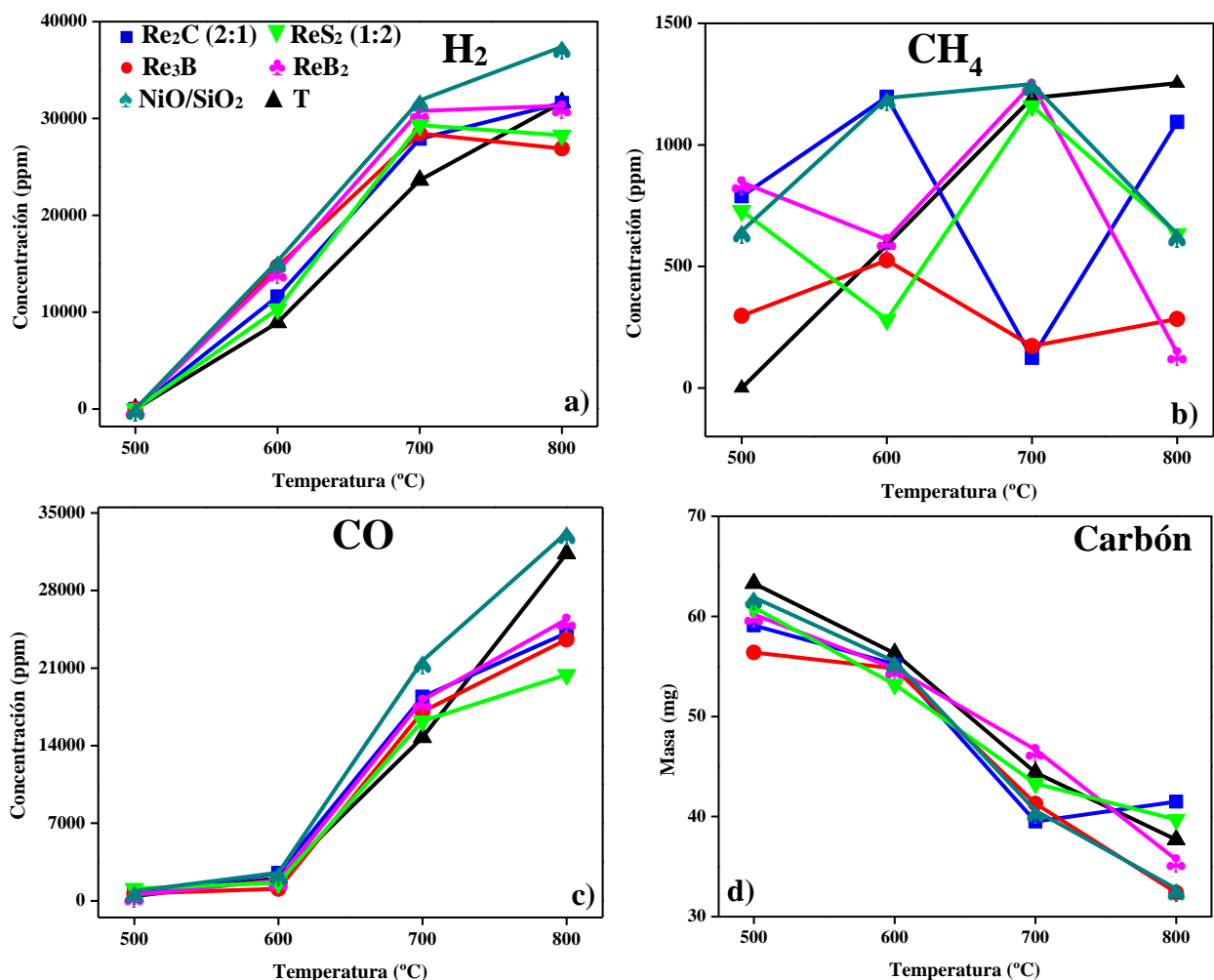


Figura 62. Producción de H₂ (a), CH₄ (b), CO (c) y generación de carbón (d) de 500 a 800 °C a partir de la pirólisis catalítica de lignina utilizando 20% m/m de catalizador.

Con la finalidad de evaluar el papel de la cantidad de catalizador sobre la producción de H₂, CH₄ y CO y la generación de carbón a partir de la pirólisis de lignina, la Fig. 62 muestra los resultados usando 20% m/m de catalizador. La gráfica en la Fig. 62a muestra los siguientes valores para la producción de H₂ a 800 °C: Re₃B (26889 ppm), ReS₂ (1:2) (28272 ppm), ReB₂ (31324 ppm), Re₂C (2:1) (31594 ppm), sin catalizador (▲, 31664 ppm) y NiO/SiO₂ (37393 ppm). Los resultados muestran que incrementar la cantidad de catalizador no incrementa la producción de H₂, esto indica el limitado efecto que tienen los catalizadores en la formación de H₂ a partir de la pirólisis de lignina.

Por otro lado, la Fig. 62b muestra la producción de CH_4 , la gráfica muestra los siguientes valores a $800\text{ }^\circ\text{C}$: ReB_2 (144 ppm), Re_3B (284 ppm), NiO/SiO_2 (633 ppm), ReS_2 (1:2) (634 ppm), Re_2C (2:1) (1094 ppm) y sin catalizador (\blacktriangle , 1254 ppm). Estos resultados muestran que la producción de CH_4 incrementa con los catalizadores Re_2C (2:1) y ReS_2 (1:2) utilizando 20% m/m de catalizador, mientras que los catalizadores ReB_2 , Re_3B , NiO/SiO_2 muestran un comportamiento contrario. Esto confirma que los catalizadores no participan activamente en la producción de H_2 y CH_4 .

Las Figs. 62c y 62d muestran la producción de CO y la generación de carbón de 500 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ a partir de la pirólisis de lignina usando 20% m/m de catalizador, respectivamente. La gráfica muestra que la producción de CO aumenta con el incremento de la temperatura, los valores a $800\text{ }^\circ\text{C}$ son: ReS_2 (1:2) (20410 ppm), Re_3B (23577 ppm), Re_2C (2:1) (24159 ppm), ReB_2 (25391 ppm), sin catalizador (\blacktriangle , 31347 ppm) y NiO/SiO_2 (33211 ppm). Los resultados de producción de CO utilizando 20% m/m de catalizador son menores a los obtenidos con 10% m/m de catalizador mostrados en la Fig. 61c. Este resultado confirma que los catalizadores no participan activamente en la producción de H_2 , ya que un incremento en la producción de CO es siempre un indicativo de un incremento en la formación de H_2 . Por último, la generación de carbón a partir de la pirólisis de lignina en la Fig. 62d muestra que esta es independiente de la presencia de los catalizadores. La gráfica muestra que los valores máximos y mínimos a $800\text{ }^\circ\text{C}$ son de 41.5 mg para Re_2C (2:1) y de 32.4 mg para Re_3B , respectivamente. Estos resultados son similares a los obtenidos para la pirólisis de lignina con 10% m/m de catalizador mostrados en la Fig. 61d. A partir de los resultados de la pirólisis catalítica de lignina podemos establecer que a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y sin catalizador obtenemos la mayor producción de H_2 .

Finalmente, de la misma manera que para la pirólisis catalítica de celulosa; a partir de los resultados de producción de H_2 obtenidos de la pirólisis catalítica de lignina podemos establecer un mecanismo para explicar la formación de H_2 , ver la Fig. 63. Podemos establecer que los procesos para la formación de H_2 , CO y la generación de carbón no requieren la presencia de los catalizadores de renio. Con respecto a la formación de CH_4 , la compleja estructura de la lignina y su pirólisis no permite establecer

si la formación de CH₄ es un proceso catalítico o si es un proceso térmico. Por último, podemos concluir de acuerdo a nuestros resultados que la formación de H₂ a partir de la pirólisis de lignina es un proceso térmico.

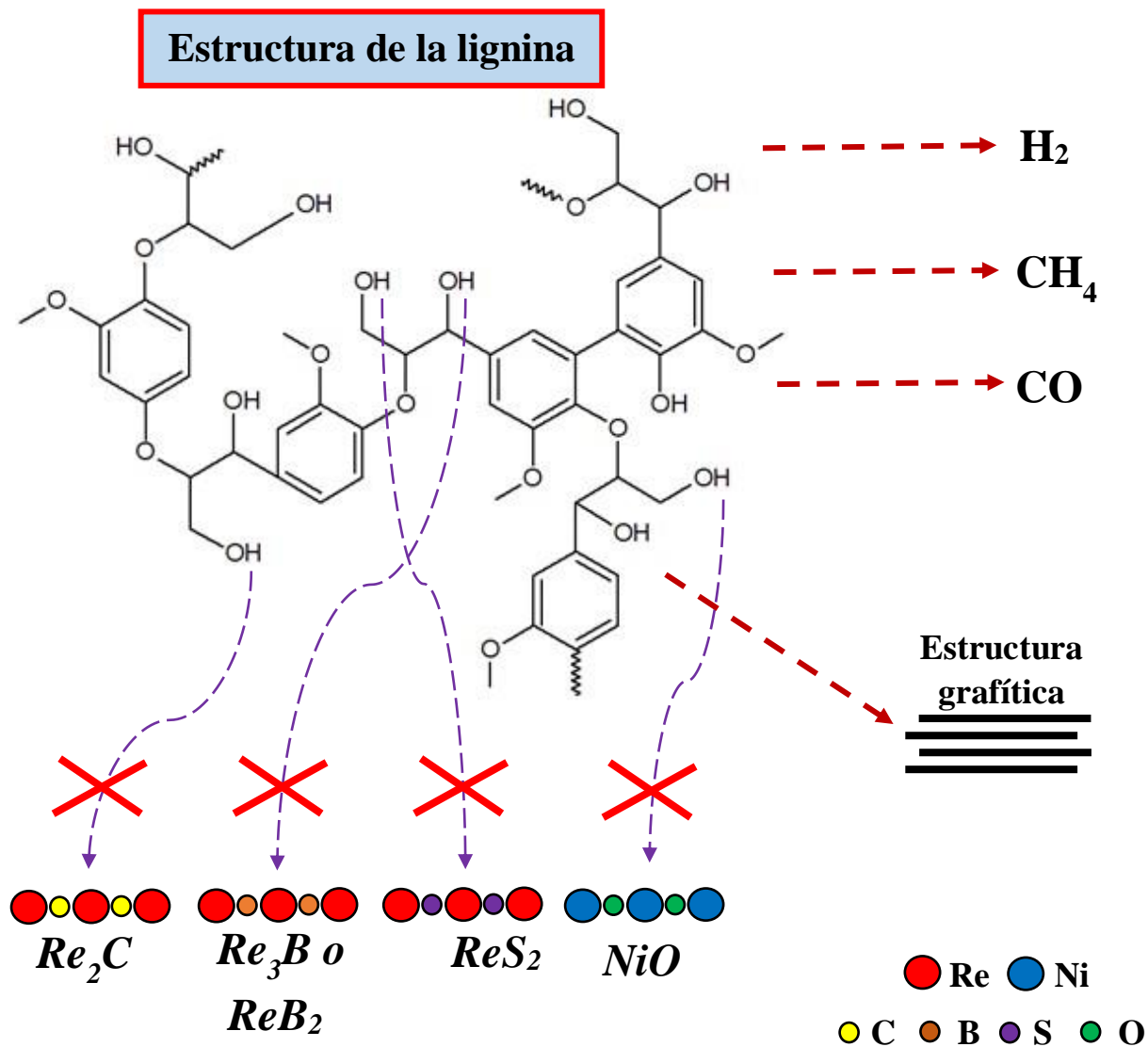


Figura 63. Mecanismo de reacción propuesto para la pirólisis catalítica de lignina.

IV.3 Elucidación del mecanismo para la producción catalítica de H₂

En catálisis, la quimisorción de moléculas es un proceso que puede ser disociativo o no disociativo, donde la formación de un enlace químico entre el adsorbato y el adsorbente tiene un valor de calor de adsorción. De acuerdo a la teoría química de la catálisis, un catalizador adecuado forma un compuesto inestable que sirve como una etapa intermedia en la reacción para proceder a los productos finales. Las energías típicas para la quimisorción en catálisis están en el intervalo de 20-400 kJmol⁻¹[144]. Por otro lado, un catalizador con baja actividad interactúa muy débilmente o muy fuertemente con los reactantes, y no forma un compuesto intermediario o es tan estable que el reactante envenena el catalizador. La Tabla VII muestra las energías de adsorción de H sobre los elementos químicos presentes en los catalizadores evaluados en la producción de H₂ a partir de la pirólisis de EC. A partir de esas energías de adsorción, podemos ver que los valores para la adsorción sobre Re son adecuados para la formación de un compuesto intermediario ni muy estable con una alta energía de adsorción ni muy inestable con una baja energía de adsorción de acuerdo al principio de Sabatier, a partir de esta premisa podemos establecer que Re juega el principal papel en los carburos, boruros y sulfuros de renio.

Ahora analizaremos la energía de adsorción de H en C, B, y S. Los valores de energía para los alótropos de carbono son pequeñas, por lo tanto, la adsorción de H sobre C crea un compuesto intermediario inestable con efecto negativo para la formación de H₂. Como ya ha sido reportado por Ferro *et al.* [145], la etapa de recombinación de dos átomos de H adsorbidos sobre la superficie de grafito, es la etapa que más afecta la velocidad de formación de H₂. Por lo tanto, la presencia de C en los catalizadores Re₂C (2:1) y Re₂C (1:1) parece tener un aparente efecto negativo en la velocidad de formación de H₂, pero la baja área superficial de estos catalizadores aumenta la probabilidad de colisión de dos átomos de H que es la etapa final para la formación de H₂. Con respecto a la adsorción de H sobre B; podemos mencionar que los valores para la adsorción de H sobre B son muy parecidos a los reportados para Re. Por otro lado, Ferro *et al.* [146] estudiaron la interacción entre H y grafito dopado con boro. Identificaron sitios estables de adsorción para uno y dos átomos de H sobre la superficie de grafito sustituida por uno

o dos átomos de boro. Ellos encontraron que durante la adsorción de 2 átomos de H sobre átomos de B adyacentes, espontáneamente estos se recombinaban para formar H₂ a 0.3 nm de la superficie. Además, calcularon como -440 kJmol⁻¹ la energía de formación de H₂ a partir de la fase gaseosa y de -9.1 kJmol⁻¹ la energía de adsorción de H₂ sobre la superficie dopada con B. Todos estos resultados teóricos son consistentes con el incremento en la retención experimental de H en grafito dopado con B expuesto a flujos de H₂. Ferro *et al.* [145] continuaron el estudio de la difusión de H sobre grafito dopado con boro. Encontraron que la adsorción de H sobre C en C₃B como celda modelo es de -163 kJmol⁻¹, 89 kJmol⁻¹ más grande que grafito puro. En cuestión de difusión de H reportaron una energía de 52 kJmol⁻¹ mucho más baja que para grafito puro con 411 kJmol⁻¹. Para la adsorción de dos átomos de H, ellos encontraron que la energía de adsorción de dos átomos de H es 94-135 kJmol⁻¹ más grande para C₃B que para grafito puro. Finalmente, en la etapa de recombinación, reportaron que la energía de activación para la recombinación es de solo 9 kJmol⁻¹, la energía de reacción es de -110 kJmol⁻¹ y la energía de interacción de 442 kJmol⁻¹ que es la energía de formación de H₂. Ellos concluyeron que B favorece la difusión de un átomo aislado de H sobre la superficie y disminuye dramáticamente la energía de activación para la recombinación, además, mencionaron que la difusión es la etapa limitante para la recombinación de dos átomos adsorbidos en la superficie de grafito dopado con boro. Por lo tanto, la alta producción de H₂ utilizando Re₃B y ReB₂ se debe a la presencia de B que aumenta la velocidad de formación de H₂ vía la disminución de la energía de activación para la recombinación de H en la superficie de los catalizadores y su baja área superficial que incremental la probabilidad de la colisión de dos átomos de H. Ahora para la adsorción de H sobre S, los valores de energía de adsorción son pequeñas; por lo tanto, la formación de un compuesto intermediario inestable tiene un efecto negativo en la formación de H₂. Además, podemos mencionar que los catalizadores ReS₂ (1:2) y ReS₂ (2:7) pueden estarse descomponiendo por la reacción de S y H₂ para formar H₂S, como ya habíamos mencionado anteriormente. Por lo tanto, la baja producción de H₂ utilizando los catalizadores ReS₂ (1:2) y ReS₂ (2:7) es atribuida principalmente al consumo de H₂ para la formación de H₂S y la alta área superficial de estos catalizadores.

Ahora pasaremos a analizar las energías de adsorción de H sobre los catalizadores comerciales WC y NiO. Con respecto a la adsorción de H sobre W; podemos observar que los valores para la adsorción de H sobre W son muy parecidos a los reportados para Re. Gaston *et al.* [167] reportaron que la energía de adsorción de H sobre C en WC es de 435 kJmol^{-1} , esta energía es lo suficientemente grande que afecta dramáticamente la difusión y la recombinación de H en la superficie de WC, por lo tanto esta y la alta área superficial explica la baja producción de H_2 utilizando WC. Por otro lado, las energías de adsorción de H sobre Ni también son similares a las de Re, pero la alta área superficial del catalizador NiO/SiO_2 es la principal causa de su baja producción de H_2 , ya que afecta dramáticamente la difusión y la recombinación de H para la formación de H_2 .

Tabla VII. Energías de adsorción de hidrógeno monoatómico sobre los sitios activos presentes en los catalizadores probados.

Proceso	Energía de adsorción (kJmol^{-1})	Referencias
Re-H	280, 272, 127, 125	[147-150]
C-H (CNT)	190, 185, 158	[151-153]
C-H (grafeno)	140, 138, 73, 72, 66	[154-158]
C-H (grafito)	31	[159]
B-H	290, 144, 140	[161-162]
S-H	110 (PtS_2), 103 y 63 (MoS_2)	[163-165]
W-H	308, 280, 263, 88	[166-169]
C-H (WC)	435	[167]
Ni-H	299, 200, 197	[170-172]

Con la finalidad de determinar las propiedades químicas en la superficie de los catalizadores más activos (Re_3B , ReB_2 , y Re_2C (2:1)) en la producción de H_2 a partir de la pirólisis de EC, estos fueron caracterizados por TPR y FTIR. Las mediciones de TPR se llevaron a cabo en un analizador TPR, TPO, TPD y BET ChemBET Quantachrome; mientras que los espectros FTIR fueron obtenidos usando un espectrofotómetro IR-Tracer-100 Shimadzu con pastillas de KBr. Los resultados para TPR se muestran en la Fig. 64, mientras que los resultados de FTIR se muestran en la Fig. 65. Los perfiles TPR

de Re_3B y ReB_2 se muestran en las Fig. 64a y Fig. 64b, respectivamente. El perfil de consumo de H_2 de Re_3B muestra dos picos traslapados, el primero a aproximadamente

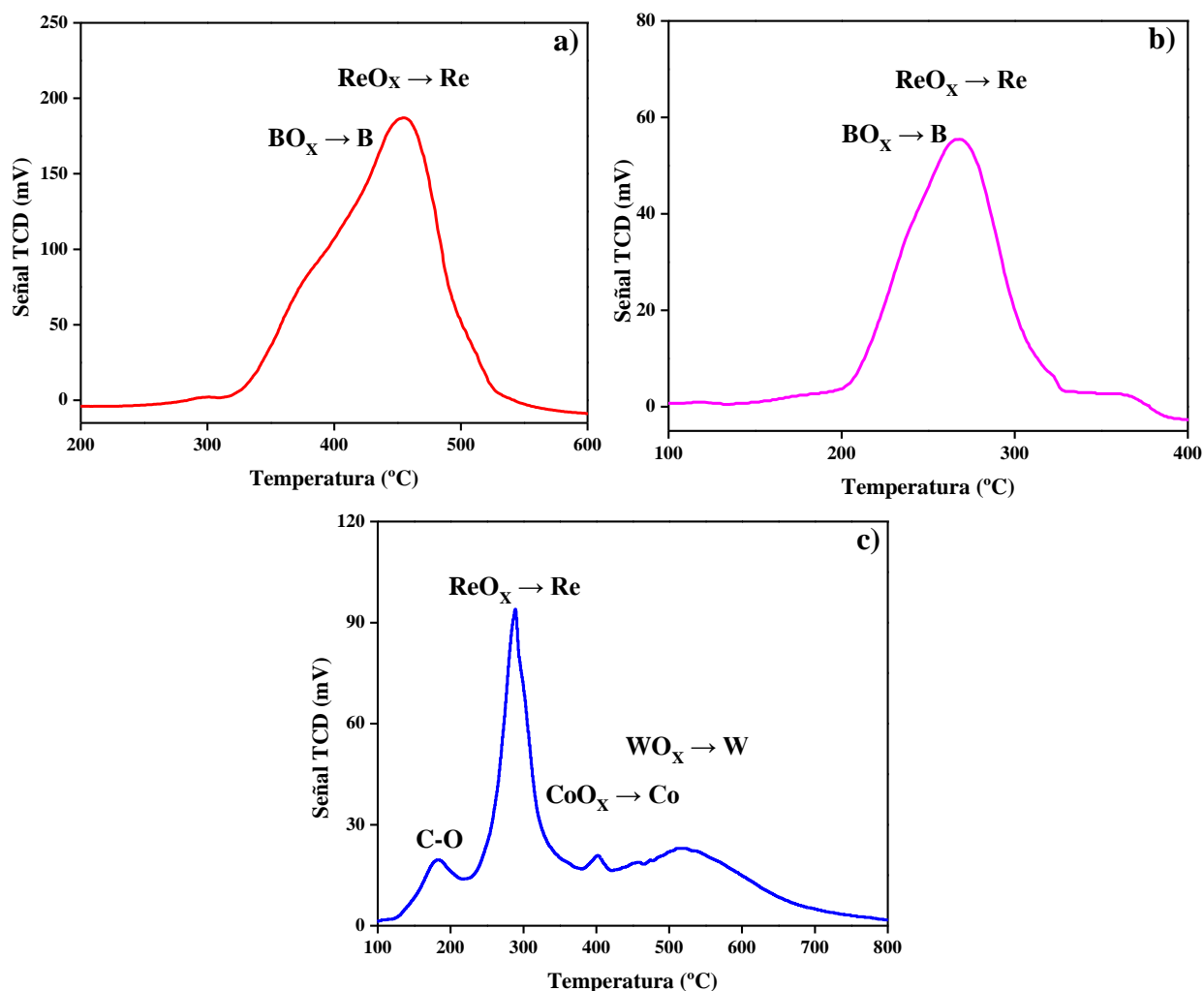


Figura 64. Caracterización TPR de Re_3B (a), ReB_2 (b), y Re_2C (2:1) (c).

380 °C para la reducción de las especies BO_x y el segundo pico a 454 °C para la reducción de las especies ReO_x [173-175]. Mientras que el perfil de ReB_2 también muestra dos picos traslapados a 237 °C y 266 °C para la reducción de las especies BO_x y ReO_x , respectivamente. Por último, el perfil TPR de Re_2C (2:1) en la Fig. 64c muestra la reducción de las especies ReO_x , CoO_x [176-177] y WO_x [178] a 287 °C, 400 °C y 518 °C, respectivamente; la señal de reducción a aproximadamente 200 °C puede ser asignada a la reducción de C-O o a la formación de CH_4 por la reacción del carbono remanente y H_2 [179-180]. Hablando cuantitativamente en los tres catalizadores: la

reducción de la especie ReO_x es la que más consume H_2 lo que indica que los sitios de Re son los más abundantes en los catalizadores; los sitios BO_x son los segundos más abundantes y finalmente los sitios C-O son los menos abundantes. Esto implica que de acuerdo al consumo de H_2 , los catalizadores tiene el siguiente orden $\text{Re}_3\text{B} > \text{Re}_2\text{C} (2:1) > \text{ReB}_2$, los anterior esta en gran concordancia con la producción de H_2 para cada uno de los catalizadores, $\text{Re}_3\text{B} (77.4\%) > \text{Re}_2\text{C} (2:1) (57.0\%) > \text{ReB}_2 (53.2\%)$. Por último, la reducción de las especies WO_x y CoO_x son consecuencia de la oxidación del medio de molienda. Con respecto al análisis de FTIR, los espectros de los catalizadores Re_3B , ReB_2 y $\text{Re}_2\text{C} (2:1)$ se muestran en las Fig. 65a-b, Fig. 65c-d y Fig. 65e, respectivamente. Los espectros de Re_3B en la Fig. 65a y de ReB_2 en la Fig. 65c muestran los mismos picos de absorción a 547 cm^{-1} (B-O), 787 cm^{-1} (B-O), 915 cm^{-1} (Re-O), 1194 cm^{-1} (B-O), 1450 cm^{-1} (B-OH), 3200 cm^{-1} (B-OH) y 3400 cm^{-1} (B-OH) que indican la oxidación de la superficie debido a la reacción con O_2 y H_2O [181-184]. Un pico de adsorción a 648 cm^{-1} puede ser asociado con la estructura de los boruros de renio. El intervalo de $2100\text{-}2600 \text{ cm}^{-1}$ es muy importante para entender las propiedades químicas de los boruros de renio, los picos de absorción en este intervalo indican las propiedades reductivas debido al estiramiento del enlace B-H [184-186]. Como podemos observar en los espectros para Re_3B en la Fig. 65b y para ReB_2 en la Fig. 65d, ambos muestran estos picos de absorción característicos del enlace B-H. Con respecto al catalizador $\text{Re}_2\text{C} (2:1)$ su espectro en la Fig. 65e muestra picos de absorción a 913 cm^{-1} (Re-O), 1633 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} (O-H) para la adsorción de agua. Con la finalidad de caracterizar las propiedades químicas superficiales de los catalizadores en función de la temperatura de pirólisis de EC, estos fueron caracterizados por FTIR de 500 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Los espectros para Re_3B en la Fig. 65a y de ReB_2 en la Fig. 65c muestran la desaparición de los picos de absorción atribuidos a la oxidación y reducción de su superficie, esto indica que conforme se incrementa la temperatura de pirólisis la superficie de los catalizadores está libre de oxígeno y una vez que los sitios activos de Re y B están disponibles para adsorber H monoatómico, los hidrógenos monoatómicos se recombinan y dejan la superficie de los catalizadores como H_2 , los sitios están disponibles de nuevo y la formación de H_2 reinicia.

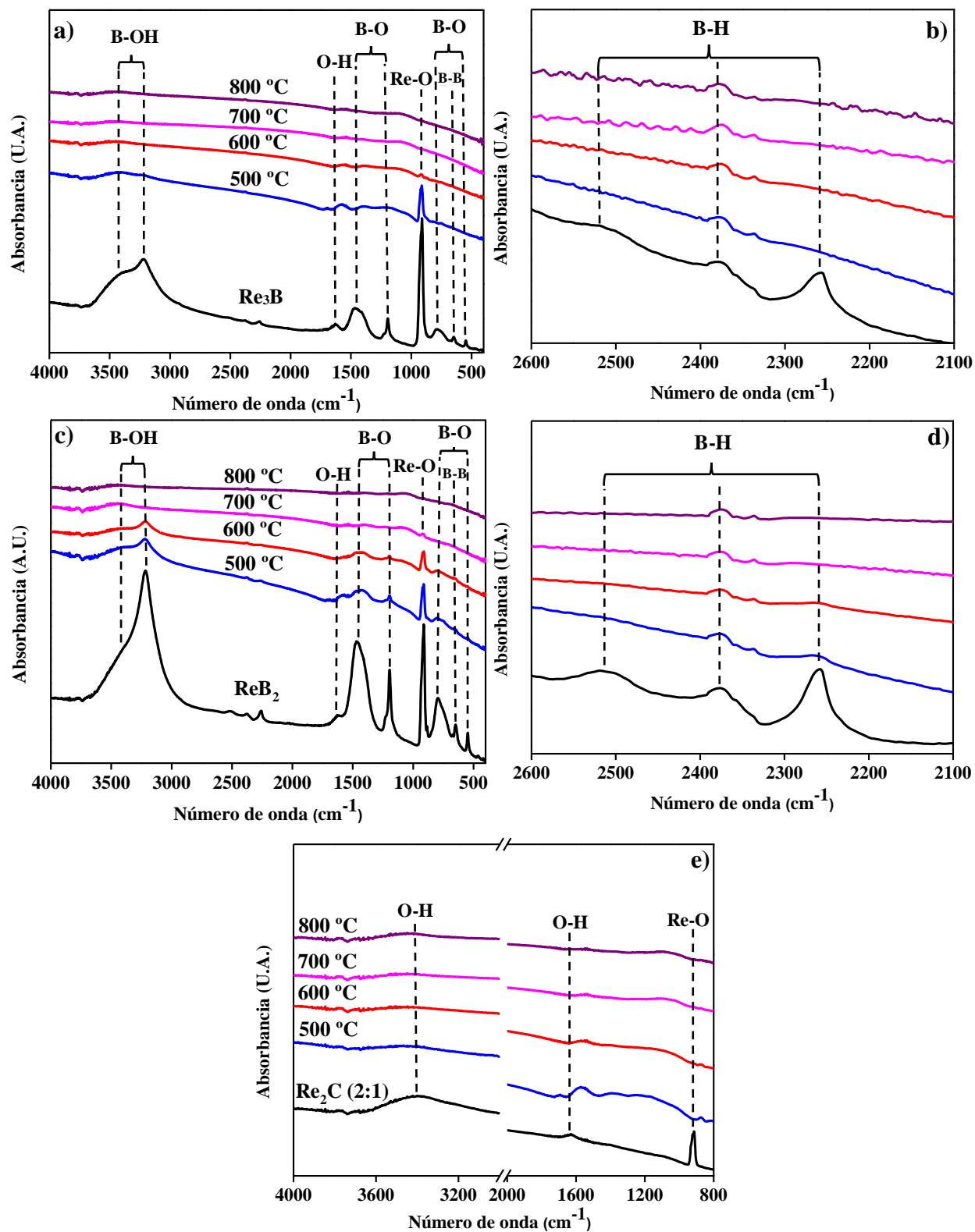


Figura 65. Caracterización FTIR de los catalizadores: Re_3B (a, b), ReB_2 (c, d) y Re_2C (2:1) (e).

Este proceso es muy evidente en los espectros para Re_3B en la Fig. 65b y de ReB_2 en la Fig. 65d, donde podemos observar la desaparición de las bandas asociadas a la vibración del enlace B-H desde los 500 °C hasta los 800 °C. Con respecto al catalizador Re_2C (2:1) los espectros en las Fig. 65e, muestran también la desaparición de la banda asociada a la vibración Re-O al incrementar la temperatura de pirólisis de EC. Estos resultados confirman que Re es el principal sitio activo involucrado en la actividad catalítica para la formación de H_2 a partir de la pirólisis de EC, esto acompañado con los resultados del análisis termodinámico de adsorción de H monoatómico mostrado en la Tabla VII y la caracterización TPR de los catalizadores. Finalmente, podemos concluir que la diferencia de producción de H_2 entre los catalizadores Re_3B y Re_2C (2:1), es la actividad catalítica de B y C en el ciclo de formación de H_2 a partir de la pirólisis de EC.

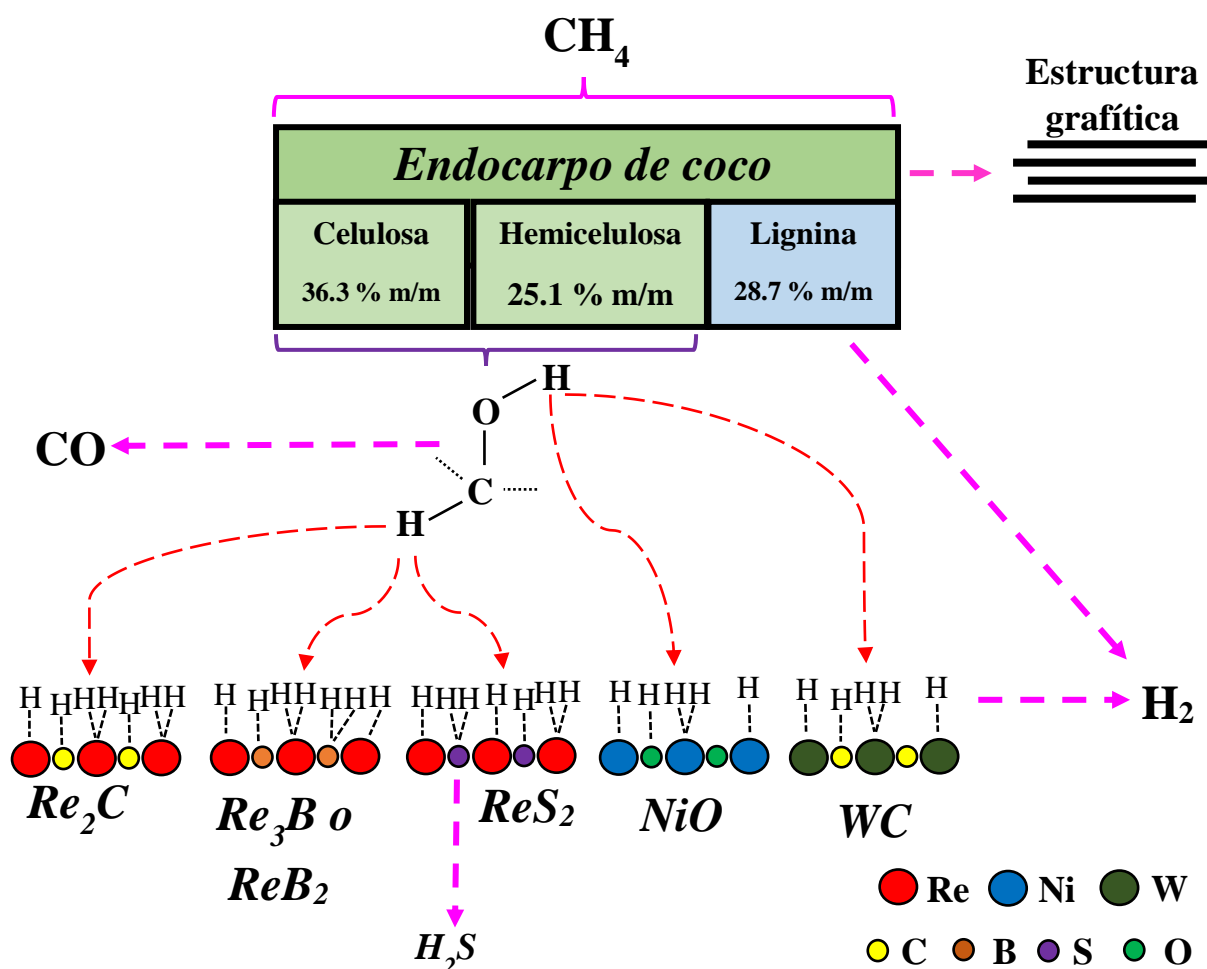


Figura 66. Mecanismo de reacción para la producción de H_2 a partir de la pirólisis catalítica de endocarpo de coco.

Ahora con los resultados de producción de H_2 a partir de la pirólisis de EC, celulosa y lignina, las energías de adsorción de H monoatómico sobre los sitios activos presentes en los catalizadores y la caracterización por TPR y FTIR de los catalizadores podemos establecer un mecanismo para explicar la formación catalítica de H_2 a partir de la pirólisis de EC, el mecanismo puede observarse en la Fig. 66. De manera general podemos establecer que tanto la descomposición térmica y catalítica de celulosa y lignina son fuentes para la formación de CH_4 y CO , contrario a lo que se reporta en la literatura donde se menciona que CH_4 proviene principalmente de la descomposición térmica de lignina. Con respecto a la producción de H_2 , los resultados de la pirólisis catalítica de celulosa muestran que el uso de catalizadores de renio incrementa drásticamente la producción de H_2 ; caso contrario con los resultados de la pirólisis catalítica de lignina donde el incremento en la producción de H_2 utilizando los catalizadores de renio es pequeña. Ahora vamos a hablar en particular de la formación de H_2 a partir de la pirólisis catalítica de celulosa apoyándonos en la Fig. 66. La baja producción de H_2 del catalizador NiO/SiO_2 podemos atribuirlo principalmente a su alta área superficial aunque sus valores de energía de adsorción de H monoatómico sobre Ni son muy similares a los de Re; mientras que para el catalizador WC también tiene alta área superficial pero la energía de adsorción de H monoatómico sobre C en WC es lo suficiente grande que limita la velocidad de formación de H_2 . Con respecto a la baja producción de H_2 con los catalizadores ReS_2 (1:2) y ReS_2 (2:7) podemos establecer su alta área superficial, las bajas energía de adsorción de H monoatómico sobre S y la reacción de S en los catalizadores con H_2 para favorecer la formación de H_2S . Para los catalizadores Re_2C (2:1) y Re_2C (1:1) su alta producción de H_2 podemos atribuirlo a su baja área superficial, las energía de adsorción de H monoatómico sobre Re y que las caracterizaciones TPR y FTIR del catalizador Re_2C (2:1) muestran que Re es el principal centro catalítico para la formación de H_2 . Finalmente, la alta producción de H_2 con los catalizadores Re_3B y ReB_2 podemos atribuirlo su baja área superficial, las energías de adsorción de H monoatómico sobre Re y B, y que las caracterizaciones TPR y FTIR de los catalizadores Re_3B y ReB_2 muestran que Re y B son ambos centros catalíticos para la formación de H_2 . La diferencia en la producción de H_2 entre Re_3B y ReB_2 podemos atribuirla a la cantidad de centros catalíticos de Re y B en la caracterización TPR de ambos

catalizadores, los datos de consumo de H_2 de Re_3B son drásticamente mayores con respecto a los de ReB_2 , ya que la cantidad de sitios catalíticos de Re y B tiene relación con el consumo de H_2 . Por último, podemos establecer que la deshidrogenación de los enlaces C-H y C-O-H en las fracciones de celulosa y hemicelulosa en EC favorecen la formación de H_2 en la superficie de los catalizadores de renio.

V. CONCLUSIONES

En este trabajo de doctorado se llevó a cabo la síntesis mecanoquímica de catalizadores de carburos (Re_2C (2:1) y Re_2C (1:1)), boruros (Re_3B y ReB_2) y sulfuros de renio (ReS_2 (1:2) y ReS_2 (2:7)). Estos catalizadores fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión y adsorción-desorción de N_2 . Estos materiales y los catalizadores comerciales (NiO/SiO_2 y WC) fueron utilizados en la producción de H_2 a partir de la pirólisis de EC, celulosa y lignina de 500 a 800 °C utilizando 10 y 20% m/m de catalizador. La pirólisis catalítica de EC muestra una máxima producción de H_2 a 800 °C y 10% m/m de catalizador, con los siguientes valores máximos de producción: ReB_2 (53.2%), Re_2C (1:1) (53.8%), Re_2C (2:1) (57.0%) y Re_3B (77.4%). Un análisis exhaustivo de la producción no catalítica y catalítica de H_2 a partir de la pirólisis de biomasa, muestra que la producción de Re_3B (77.4%) es la más alta que ha sido reportada. La producción de H_2 a partir de la pirólisis de EC usando catalizadores de renio puede ser vista como un proceso termocatalítico. La pirólisis catalítica de celulosa muestra también una máxima producción de H_2 a 800 °C y 10% m/m de catalizador usando Re_3B . La pirólisis catalítica de lignina muestra de igual manera una máxima producción de H_2 a 800 °C sin catalizador. La producción de H_2 a partir de la pirólisis de lignina puede ser vista como un proceso térmico. Los análisis TPR, FTIR, los valores de energía de adsorción de H monoatómico y los valores de área superficial nos permitieron determinar que los centros termo-catalíticos de Re y B en Re_3B son la causa de su alta actividad catalítica hacia la producción de H_2 a partir de la pirólisis de EC. Finalmente, podemos recomendar el uso de Re_3B como catalizador en la producción de H_2 a partir de la pirólisis de biomasa.

VI. PERSPECTIVAS

- Sintetizar los catalizadores con alta pureza y medir su actividad catalítica en la producción de H₂.
- Determinar el mecanismo de reacción en la producción de H₂ sobre ReB₂, Re₂C y Re₃B a partir de la pirólisis de EC y celulosa.
- Evaluar Ni y NiO de baja área superficial en la producción de H₂ a partir de la pirólisis de celulosa y EC.
- Preparar un catalizador para obtener una alta producción de H₂ a partir de la pirólisis de lignina.
- Evaluar la producción de H₂ utilizando otros materiales de desecho biomásico de alta generación en México.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Weimer AW, Carbide, Nitride and Boride Materials, Synthesis and Processing, Chapman Hall, London, 2012.
- [2] Popova S. Boiko L. *HTHP*. 3,237-8, 1971.
- [3] Juarez-Arellano EA. *et al. Z Kristallogr.* 223, 492-501, 2008.
- [4] Juarez-Arellano EA. *et al. J Alloy Compd.* 481, 577-88, 2009.
- [5] Zhao Z. *et al. Cryst Growth Des.* 10, 5024-6, 2010.
- [6] Dyachkova T. *et al. Nanosist: fiz him mat.* 5, 574-8, 2014.
- [7] Yasui N. *et al. Cogent Phys.* 2,1076702, 2015.
- [8] Popova S. *et al. JETP Lett.* 16, 609-610, 1972.
- [9] Matteazzi P, Le Car G. *J Am Ceram Soc.* 74, 1382-90, 1991.
- [10] Granados-Fitch MG. *et al. Int J Refract Met Hard Mater.* 55, 11-5, 2016.
- [11] Leicht G. *et al. Solid State Commun.* 61, 531-4, 1987.
- [12] Davis S. *Catal Lett.* 2, 1-8, 1989.
- [13] Schubert B. Tributsch H. *J Appl Electrochem.* 20, 786-92, 1990.
- [14] Murray H. *et al. Inorg Chem.* 33, 4418-20, 1994.
- [15] Kelty S. *et al. J Am Chem Soc.* 116, 7857-63, 1994.
- [16] Ho C. *et al. Phys Rev B.* 55, 15608-13, 1997.
- [17] Jacobsen J. *et al. Catal Lett.* 63, 179-83, 1999.
- [18] Quantaro J. *et al. J Catal.* 192, 307-15, 2000.
- [19] Coleman K. *et al. J Am Chem Soc.* 124, 11580-1, 2002.
- [20] Brorson M. *et al. J Am Chem Soc.* 124, 11582-3, 2002.
- [21] Yella A. *et al. Chem Mater.* 20, 3587-93, 2008.
- [22] Chiang L. *et al. Catal Lett.* 1, 177-82, 1988.
- [23] Ho T. *et al. J Catal.* 276, 114-22, 2010.
- [24] Junfeng Y. *et al. J Labelled Comp Radiopharm.* 42, 233-43, 1999.
- [25] Tu W. Denizot B. *J Colloid Interf Sci.* 310, 167-170, 2007.
- [26] Briscoe H. *et al. J Chem Soc.* 1439-43, 1931.
- [27] Broadbent H. *et al. J Am Chem Soc.* 76, 1519-23, 1954.
- [28] McDonald J. Cobble J. *J Phys Chem.* 66, 791-4, 1962.
- [29] Ryashentseva M. *et al. Chem Heterocycl Compd.* 8, 82-4, 1972.
- [30] Vodopyanov A. *Russ J. Appl Chem.* 84, 1071-2, 2011.
- [31] Seisenbaeva G. *et al. N J Chem.* 27, 1059-64, 2003.
- [32] Portnoi K. Romashov V. *Powder Metall Met Ceram.* 11,378-84, 1972.
- [33] Aronsson B. *et al. Act. Chem Scand.* 14,733-41, 1960.
- [34] Aronsson B. *et al. Act Chem Scand.* 14, 1001-5, 1960.
- [35] Lue C. *et al. Phys Rev B.* 78, 033107, 2008.
- [36] Juarez-Arellano EA *et al. Solid State Sci.* 25, 85-92, 2013.
- [37] Tyutyunnik A. *et al. J Struct Chem.* 55, 84-8, 2014.
- [38] Kawano A. *et al. J Phys Soc Jpn.* 72, 1724-28, 2003.
- [39] Locci A. *et al. Ceram Int.* 35, 397-400, 2009.
- [40] Guo S. *J Eur Cera Soc.* 34, 4443-9, 2014.
- [41] Levine J. *et al. Adv Funct Mater.* 19, 3519-33, 2009.
- [42] La Placa S. Post B. *Acta Cryst.* 15, 97-9, 1962.
- [43] Otani S. *et al. J Alloy Compd.* 252, L19-L21, 1997.
- [44] Otani S. *et al. J Alloyd Compd.* 477, L28-L29, 2009.

- [45] Zhou W. *et al. Phys Rev B.* 76, 184113, 2007.
- [46] Chung H. *et al. Science.* 316, 436-9, 2007.
- [47] Chung H. *et al. Appl Phys Lett.* 92, 261904, 2008.
- [48] Levine J. *et al. J Am Chem Soc.* 130, 16953-8, 2008.
- [49] Koehler M. *et al. J Phys D: Appl Phys.* 42, 095414, 2009.
- [50] Zogal O. *et al. J Appl Phys.* 106, 033514, 2009.
- [51] Porres J. *et al. J Phys Condens Matter.* 22, 045701, 2010.
- [52] Qin J. *et al. Adv Mater.* 20, 4780-3, 2008.
- [53] Latini A. *et al. Chem Mater.* 20, 4507-11, 2008.
- [54] De Bonis A. *et al. Appl Surf Sci.* 257, 5315-8, 2011.
- [55] Ivanov B. *et al. J Am Chem Soc.* 131, 11744-50, 2009.
- [56] Nishiyama K. *et al. J Phys Conf Ser.* 176, 012043, 2009.
- [57] Orlovskaya N. *et al. J Mater Res.* 26, 2772-9, 2011.
- [58] Granados-Fitch MG. *et al. J Am Ceram Soc.* 101, 3148-55, 2018.
- [59] Rojas E. *Gobernar las metrópolis.* USA, BDI, 2006.
- [60] Reporte CESOP, 51, 2012.
- [61] Zúñiga B. *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados.* México, 109 pp., 1999.
- [62] Zakzeski J. *et al. Chem Rev.* 110, 3552-99, 2010.
- [63] Huber G. *et al. Chem Rev.* 106, 4044-98, 2006.
- [64] Claassen P. *et al. Appl Microbiol Biotechnol.* 52, 741-55, 1999.
- [65] Zaldivar J. *et al. Appl Microbiol Biotechnol.* 56, 17-34, 2001.
- [66] Gorling M. *et al. Appl Energy.* 112, 440-7, 2013.
- [67] Wang T. *et al. Appl Energy.* 136, 775-80, 2014.
- [68] Galadima A. Muraza O. *Energy Convers Manag.* 105, 338-54, 2015.
- [69] Patel M. Kumar A. *Renew Sust Energ Rev.* 58, 1293-1307, 2016.
- [70] Reforma Energética, 2013.
- [71] Programa de Desarrollo del Sistema Eléctrico Nacional 2019-2033.
- [72] Boletín Energías Limpias, 4, Noviembre de 2018.
- [73] Abdalla AM. *et al. Energy Convers Manag.* 165, 602-27, 2018.
- [74] Dincer I. Acar C. *Int J Hydrogen Energ.* 40, 11094-111, 2011.
- [75] Schoijet M. *Límites del crecimiento y cambio climático.* México, Siglo XXI, 2008.
- [76] Arregi A. *et al. Energy Convers Manag.* 165, 696-719, 2018.
- [77] Gupta R. *Hydrogen Fuel, Production, Transport, and Storage.* USA, CRC Press, 2009.
- [78] Saratele G. *et al. J Sci Ind Res.* 67, 962-79, 2008.
- [79] Armor J. *Appl Catal A-Gen.* 176, 159-76, 1999.
- [80] Balat M. *Energ Source Part A.* 30, 552-64, 2008.
- [81] Lin S. *et al. Energy Convers Manag.* 46, 869-80, 2005.
- [82] Cotton A. *et al. Energy Procedia* 37, 2232-44, 2013.
- [83] Wang W. *et al. Ind Eng Chem Res.* 49, 5094-5101, 2010.
- [84] El-Emam R. *et al. Int J Hydrogen Energ.* 40, 11168-77, 2015.
- [85] Mena R. *et al. Int J Hydrogen Energ.* 40, 2927-38, 2015.
- [86] Yilmaz F. *et al. Renew Sust Energ Rev.* 56, 171-8, 2016.
- [87] Panwar N. *et al. Renew Sust Energ Rev.* 16, 1801-16, 2012.

- [88] Parthasarathy P. Narayanan K. *Renew Energ.* 66, 570-9, 2014.
- [89] Torres W. *et al. Catal Rev.* 49, 407-456, 2007.
- [90] FAOSTAT 2017.
- [91] Fang Z. Smith Jr RL. Qi X. *Production of Hydrogen from Renewable Resources.* Springer, Dordrecht, 2015.
- [92] Hoque M. Bhattacharya S. *Energy.* 26, 101-110, 2001.
- [93] Chaiprasert P. Vitidsant T. *Am J Appl Sci.* 6, 332-6, 2009.
- [94] Ghani W. *et al. Energies* 2, 258-68, 2009.
- [95] Moghadam R. *et al. Energy Convers Manag.* 87, 670-5, 2014.
- [96] Nanda S. *et al. Energy Convers Manag.* 110, 296-306, 2016.
- [97] Fagbemi L. *et al. Appl Energ.* 69, 293-306, 2001.
- [98] Siengchum T. *et al. Fuel.* 105, 559-65, 2013.
- [99] Rout T. *et al. J Environ Chem Eng.* 4, 3696-705, 2016.
- [100] Midilli A. *et al. Renew Sust Energy Rev.* 9, 255-71, 2005.
- [101] Raveendran K. *et al. Fuel.* 74, 1812-22, 1995.
- [102] Xin S. *et al. J Anal Appl Pyrolysis.* 116, 263-71, 2015.
- [103] Yang H. *et al. Fuel.* 86, 1781-88, 2007.
- [104] Avni E. *et al. Fuel.* 64, 1495-501, 1985.
- [105] Zhao J. *et al. Polym Degrad Stab.* 108, 133-38, 2014.
- [106] Daud WMAW. Ali WSW. *Bioresour Technol.* 93, 63-9, 2004.
- [107] Li W. *et al. Ind Crops Prod.* 28, 190-8, 2008.
- [108] Mohd Din AT. *et al. J Hazard Mater.* 161, 1522-9, 2009.
- [109] Duan XH. *et al. Waste Biomass Valori.* 3, 131-9, 2012.
- [110] Ryczkowski R. *et al. J Therm Calorim.* 126, 103-10, 2016.
- [111] Ryczkowski R. *et al. Reac Kinet Mech Cat.* 121, 97-107, 2017.
- [112] Lin YC. *et al. Fuel.* 119, 21-6, 2014.
- [113] Grams J. *et al. Int J Hydrogen Energ.* 41, 8679-87, 2016.
- [114] Yao D. *et al. Appl Catal B-Environ.* 227, 477-87, 2018.
- [115] Lestinski P. *et al. J Anal Appl Pyrolysis.* 124, 175-9, 2017.
- [116] Grams J. *et al. Energy Fuels.* 31, 14089-96, 2017.
- [117] Matras J. *et al. Kinet Catal.* 53, 565-9, 2012.
- [118] Liu S. *et al. Int J Hydrogen Energ.* 39, 13128-35, 2014.
- [119] Ruppert AM. *et al. Appl Catal B-Environ.* 145, 85-90, 2014.
- [120] Grams J. *et al. Int J Hydrogen Energ.* 41, 8656-67, 2016.
- [121] Yang S. *et al. J Anal Appl Pyrolysis.* 137, 29-36, 2019.
- [122] Lin YC. *et al. Bioresour Technol.* 161, 304-9, 2014.
- [123] Yang S. *et al. J Anal Appl Pyrolysis.* 125, 1-8, 2017.
- [124] Lin KC. *et al. Energy.* 64, 567-74, 2014.
- [125] Xu A. *et al. J Anal Appl Pyrolysis.* 130, 216-23, 2018.
- [126] Chum YN. *et al. J Mech Sci Technol.* 27, 263-72, 2013.
- [127] Dufour A. *et al. Int J Hydrogen Energ.* 34, 1726-34, 2009.
- [128] Widyaningrum RN. *et al. Catal Commun.* 35, 45-50, 2013.
- [129] Waheed QMK. Williams PT. *Energy Fuels.* 27, 6695-704, 2013.
- [130] Parthasarathy P. Narayanan S. *Korean J Chem Eng.* 32, 2236-46, 2015.
- [131] Widyawati M. *et al. Int J Hydrogen Energy.* 36, 4800-4813, 2011.
- [132] Collard FX. *et al. J Anal Appl Pyrolysis.* 95, 213-226, 2012.

- [133] Yeo JY. *et al. J Energy Inst.* 92, 27-37, 2019.
- [134] Ferreiro Al. *et al. Fuel.* 215, 57-65, 2018.
- [135] Wang W. *et al. J Anal Appl Pyrolysis.* 131, 93-100, 2018.
- [136] Dowling NI. *et al. Ind Eng Chem Res.* 29, 2327-2332, 1990.
- [137] Ferdous D, *et al. Fuel Process Technol.* 70, 9-26, 2001.
- [138] Ferdous D. *et al. Energy Fuels.* 16, 1405-1412, 2002.
- [139] Baumlin S. *et al. Int J Hydrogen Energy.* 31, 2179-2192, 2006.
- [140] Jung KA. *et al. J Anal Appl Pyrolysis.* 120, 409-415, 2016.
- [141] Lv P. *et al. Energy Fuels.* 18, 1865, 1869, 2004.
- [142] Yu H. *et al. Renew Energ.* 121, 559-567, 2018.
- [143] K. Akubo *et al.*, Pyrolysis-catalytic steam reforming of agricultural biomass wastes and biomass components for production of hydrogen/syngas, Journal of the Energy Institute, <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.10.013>.
- [144] Kralik M. *Chem Pap.* 68, 1625-1638, 2014.
- [145] Ferro Y. *et al. J Chem Phys.* 120, 11882-11888, 2004.
- [146] Ferro Y. *et al. J Chem Phys.* 118, 5650-5657, 2003.
- [147] Ducros R. *et al. Surf Sci.* 55, 509–22, 1976.
- [148] Pallassama V. *et al. Phys Rev B.* 60, 6146-54, 1999.
- [149] Poulter KF. Pryde JA. *J Phys D Appl Phys.* 1, 169–72, 1968.
- [150] Muschiol U. *et al. Surf Sci.* 333, 127–32, 1995.
- [151] Zhou Z. *et al. J Phys Chem B.* 110, 13363–69, 2006.
- [152] Shao X. *et al. Int J Hydrogen Energy.* 39, 10161–68, 2014.
- [153] Andreoni W. *et al. J Phys Chem C.* 116, 269–75, 2012.
- [154] Kayanuma M. *et al. Chem Phys Lett.* 495, 251–5, 2010.
- [155] Boukhalov DW. *et al. Phys Rev B.* 77, 1–7, 2008.
- [156] Yang M. *et al. AIP Adv.* 1, 032109, 2011.
- [157] Casolo S. *et al. J Chem Phys.* 130, 054704, 2009.
- [158] Katin KP., *et al. Phys Lett A.* 381, 2686–90, 2017.
- [159] Radosinski L. Kuchta B. *Adsorption.* 20, 875–82, 2014.
- [160] Marlid B. *et al. J Phys Chem.* 105, 12797-802, 2001.
- [161] Oku T. *Energies.* 8, 319-37, 2015.
- [162] Koi N. Oku T. *Sci Techol Adv Mat.* 5, 625-8, 2004.
- [163] Manchanda P. *et al Phys Rev B.* 94, 104426, 2016.
- [164] Chen W. *et al. Nano Lett.* 13, 509-14, 2013.
- [165] Han SW. *et al. Sci Rep.* 7, 7152, 2017.
- [166] Roberts JK. *Proccedings R Soc A.* 152, 445–63, 1935.
- [167] Gaston N. Hendy S. *Catal Today.* 146, 223–9, 2009.
- [168] Batt AM. *et al. Proccedings R Soc A.* 331, 377–81, 1972.
- [169] Johnson DF. Carter EA. *J Mater Res.* 25, 315–27, 2010.
- [170] Mele F. *et al. Surf Sci.* 251-252, 46-50, 1991.
- [171] Paul JF. Sautet P. *Surf Sci.* 356, L403-L409, 1996.
- [172] Klinke II DJ. Broadbelt LJ. *Surf Sci.* 429, 169-77, 1999.
- [173] Zhu S. *et al. J Catal.* 303, 70-9, 2013.
- [174] Kang KH. *et al. Appl Catal A.* 524, 206-13, 2016.
- [175] Veerakumar P. *et al. J Colloid Interface Sc.* 506, 271-82, 2017.

- [176] Sewell GS. *et al. Catal Lett.* 37, 255-60, 1996.
- [177] Tang CW. *et al. Thermochim Acta.* 473, 68-73, 2008.
- [178] Zaki MI. *et al. Thermochim Acta.* 523, 90-6, 2011.
- [179] Bahome MC. *et al. Appl Catal A Gen.* 287, 60–7, 2005.
- [180] Hill AK. Murciano LT. *Appl Catal B Environ.* 172–173, 129–35, 2015.
- [181] Uscategui AV. *et al. J Solid State Chem.* 220, 17, 2014.
- [182] Ayvali T. *et al. Chem. Commun.* 50, 10809, 2014.
- [183] Wang Y. *et al. Ceram Int.* 40, 12533-37, 2014.
- [184] Tsou HT. Kowbel W. *Surf Coat Tech.* 79, 139-50, 1996.
- [185] Shin WG. *et al. J Nanopart Res.* 13, 7187-91, 2011.
- [186] Desspande SV. *et al. Appl Phys Lett.* 65, 1757-59, 1994.

VIII. APENDICES

VIII.1 Valores de producción de H₂, CH₄ y CO y generación de carbón a partir de la pirólisis de EC

Catalizador	Especie	% m/m	Temperatura (°C)			
			500	600	700	800
T	H ₂ (ppm)	0	0	5686	10315	16427
	CH ₄ (ppm)	0	2753	4456	6209	6623
	CO (ppm)	0	22231	21468	16557	15897
	Carbón (mg)	0	26.4	24.6	22.1	18.8
Re ₂ C (2:1)	H ₂	10	3515	9605	17025	32522
		20	4044	6434	9524	16539
	CH ₄	10	2372	5654	6759	8126
		20	2187	2766	4513	5618
	CO	10	15942	34199	17253	24042
		20	6719	7554	8491	16654
	Carbón	10	26.4	23.5	21.7	19.3
		20	22.1	18.9	19.4	18.1
Re ₂ C (1:1)	H ₂	10	2582	6305	12575	30667
		20	3604	7896	16782	20406
	CH ₄	10	3658	3938	4219	8237
		20	2329	3883	4790	5362
	CO	10	12667	13865	10633	25347
		20	8014	11391	14090	17963
	Carbón	10	24.1	23.2	22.6	19.1
		20	21.3	20.9	19.3	18.0
Re ₃ B	H ₂	10	6685	17199	20792	44135
		20	16785	20352	29972	41933
	CH ₄	10	2624	6383	6470	8155
		20	2227	2599	3516	3748
	CO	10	11219	16440	14879	35966
		20	11434	12063	20541	28413
	Carbón	10	27.6	26.5	24.4	17.3
		20	27.4	25.2	23.5	14.6
ReB ₂	H ₂	10	4485	11316	13390	30327
		20	2512	8567	11154	19517
	CH ₄	10	3909	5734	6300	9469
		20	1894	2795	3806	4363
	CO	10	19567	20728	16344	25734
		20	7737	9797	10156	15183
	Carbón	10	25.6	23.7	23.7	23.3
		20	25.0	24.3	23.6	22.8
ReS ₂ (1:2)	H ₂	10	0	3044	10048	17918
		20	0	0	10013	10585
	CH ₄	10	620	2096	3855	4342

		20	359	1196	1794	1814
		10	11297	15311	13440	25319
	CO	20	7430	8551	8600	8095
	Carbón	10	25.1	22.5	22.9	19.7
20		24.8	22.1	21.9	21.4	
ReS₂ (2:7)	H ₂	10	0	0	5088	6923
		20	0	0	3477	5551
	CH ₄	10	623	857	1820	1736
		20	0	674	873	962
	CO	10	1861	3077	4836	5533
		20	531	2452	2018	3911
	Carbón	10	23.2	22.6	20.9	20.3
		20	20.3	21.6	19.3	19.9
NiO/SiO₂	H ₂	10	0	5285	8796	6096
		20	0	3291	11225	8356
	CH ₄	10	0	0	761	814
		20	0	0	1052	832
	CO	10	1339	1520	3719	4064
		20	1592	1463	5532	4014
	Carbón	10	23.2	20.6	19.2	19.7
		20	23.7	18.3	17.9	18.6
WC	H ₂	10	0	0	4102	7267
		20	0	0	4659	8078
	CH ₄	10	0	318	646	1326
		20	209	821	921	1512
	CO	10	740	884	1770	5300
		20	1140	3275	2632	5438
	Carbón	10	22.8	21.8	21.3	20.1
		20	24	23.2	21.0	20.2

VIII.2 Valores de producción de H₂, CH₄ y CO y generación de carbón a partir de la pirólisis de celulosa

Catalizador	Especie	% m/m	Temperatura (°C)			
			500	600	700	800
T	H ₂ (ppm)	0	0	2445	4019	4453
	CH ₄ (ppm)	0	0	0	840	166
	CO (ppm)	0	413	3447	7400	4453
	Carbón (mg)	0	9.1	8.9	8.1	8.0
Re ₂ C (2:1)	H ₂	10	3013	5640	8785	9272
		20	12262	15438	12192	20421
	CH ₄	10	0	0	600	557
		20	381	1586	1745	2312
	CO	10	1991	2651	7044	8153
		20	8461	10893	11193	18915
	Carbón	10	11.0	9.7	9.8	8.7
		20	11.7	9.7	11.0	7.4
Re ₃ B	H ₂	10	5277	7626	15600	28616
		20	6084	8630	16419	29632
	CH ₄	10	0	530	738	1141
		20	0	0	683	347
	CO	10	6711	9928	15693	32043
		20	8380	10669	12533	35484
	Carbón	10	20.0	17.8	13.3	5.5
		20	21.7	12.7	11.7	2.7
ReB ₂	H ₂	10	3407	5910	6988	11389
		20	0	5733	10234	20012
	CH ₄	10	0	1126	1686	2129
		20	222	1362	1361	2998
	CO	10	6033	17574	13717	19070
		20	8115	17811	17569	29126
	Carbón	10	12.3	10.0	8.8	9.0
		20	12.3	11.8	10.9	8.8
ReS ₂ (1:2)	H ₂	10	0	0	6390	11512
		20	0	0	6807	12494
	CH ₄	10	508	1954	2601	3359
		20	361	1390	2485	1880
	CO	10	16728	21430	27489	20852
		20	17160	14700	19244	31888
	Carbón	10	3.7	6.2	2.4	5.2
		20	4.4	4.1	6.2	1.6
NiO/SiO ₂	H ₂	10	10917	15614	14411	18486
		20	12679	15816	19900	17949
	CH ₄	10	0	646	891	1654
		20	0	672	746	1120
	CO	10	8769	11207	12765	14813
		20	7428	11077	20396	15216
	Carbón	10	9.7	6.8	6.4	7.0
		20	6.6	5.0	4.4	3.8

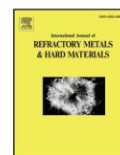
VIII.3 Valores de producción de H₂, CH₄ y CO y generación de carbón a partir de la pirólisis de lignina

Catalizador	Especie	% m/m	Temperatura (°C)			
			500	600	700	800
T	H ₂ (ppm)	0	0	8391	23636	31664
	CH ₄ (ppm)	0	0	588	1193	1254
	CO (ppm)	0	410	2064	14743	31347
	Carbón (mg)	0	63.3	56.3	44.4	37.3
Re ₂ C (2:1)	H ₂	10	0	10724	27294	34399
		20	0	11613	27901	31594
	CH ₄	10	0	834	1164	485
		20	789	1197	124	1094
	CO	10	1523	3241	15477	35182
		20	597	2505	18397	24159
	Carbón	10	60.5	56.2	45.1	32.6
		20	59.1	55.2	39.5	41.5
Re ₃ B	H ₂	10	0	14603	31563	34028
		20	0	14711	28450	26889
	CH ₄	10	214	877	935	301
		20	297	525	172	284
	CO	10	1303	2042	19945	26625
		20	666	1079	17076	23577
	Carbón	10	59.5	51.3	46.0	33.7
		20	56.4	54.8	41.3	32.4
ReB ₂	H ₂	10	0	13614	27267	26516
		20	0	14240	30783	31324
	CH ₄	10	1034	1054	432	481
		20	846	611	1250	144
	CO	10	772	1778	18430	20230
		20	536	1856	18115	25391
	Carbón	10	57.6	56.9	43.8	37.3
		20	60.2	54.8	46.7	35.7
ReS ₂ (1:2)	H ₂	10	0	15623	31100	30111
		20	0	10322	29307	28272
	CH ₄	10	245	1226	279	517
		20	729	281	1160	634
	CO	10	869	2681	21069	19244
		20	1108	1625	16228	20410
	Carbón	10	60.6	55.0	43.9	39.0
		20	60.9	53.2	43.3	39.7
NiO/SiO ₂	H ₂	10	0	12115	25104	38687
		20	0	15275	31883	37397
	CH ₄	10	653	330	818	2089
		20	645	1193	1250	633
	CO	10	233	2759	15657	43477
		20	857	2537	21657	33211
	Carbón	10	63.6	58.9	44.0	34.0
		20	61.9	55.5	40.6	32.8



Contents lists available at ScienceDirect

Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/IJRMHM

Mechanosynthesis of rhenium carbide at ambient pressure and temperature

M.G. Granados-Fitch^a, E.A. Juarez-Arellano^b, J.M. Quintana-Melgoza^c, M. Avalos-Borja^{a,d,*}^a Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, División de Materiales Avanzados, Camino a la Presa San José, Col. Lomas, sección 4, C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México^b Instituto de Química Aplicada, Universidad del Papaloapan, Circuito central # 200, Col. Parque Industrial, C.P. 68301 Tlaxiaco, Oaxaca, México^c Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, campus Tijuana, Tijuana, B.C., México^d Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, Apdo. Postal 2681, C.P. 22800 Ensenada, B.C., México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 June 2015

Received in revised form 30 October 2015

Accepted 1 November 2015

Available online 3 November 2015

Keywords:

Rhenium carbide

Polyhedral shape

Mechanosynthesis

Thermal stability

ABSTRACT

We report the synthesis of Re_2C at ambient pressure and temperature. The formation of rhenium carbide (Re_2C) from the elements was obtained by mechanochemical treatment after 640 min of milling. The microscopy analysis shows polyhedral particle agglomerates with diameters of less than 600 nm. Thermogravimetric analysis results revealed the stability of material at up to 800 °C as well as chemical and surface analysis of polyhedral particles which show oxidative properties and a surface area of $2.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectively.

© 2015 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction


Current research in materials science has been directed towards improving material properties [1]. It is known that the structure and constitution of materials can be better controlled by processing them under non-equilibrium conditions [2] such as rapid solidification, plasma processing, vapor deposition and mechanical alloying (MA) [3–5]. MA is a technique that allows the synthesis of materials starting from elemental powder mixtures; moreover, it improves the chemical and physico-chemical properties thereof. Carbides are of considerable interest for industrial applications due to their wear resistance, high temperature oxidation resistance, high hardness, high toughness and resistance to chemical attack. Their current applications are heat engine components, wear components, armor, corrosion resistant and high temperature burners, among others [6]. Among these, rhenium carbide is one of the most incompressible materials, which make it suitable for several industrial applications [7]. Nevertheless, it was established that rhenium does not form any carbide, neither at ambient pressure nor at low temperature. The Re–C phase diagram shows the limited solubility of carbon into rhenium [8]. Maximum solubility is reached at 11.7 at.% C at the eutectic temperature (2500 °C) and it falls sharply with the temperature (4.2 at.% C at 1800 °C). However, rhenium carbide obtained at high

pressure and temperature was reported in 1971 by Popova and Boiko [9]; they used 6 GPa and 800 °C in a molar mixture of $\text{Re:C} = 1:1$ and determined the crystal structure of ReC by X-ray diffraction. In 1972, Popova et al. [10] reported the synthesis of ReC with cubic structure, obtained from a powder mixture of rhenium and graphite in a pressure range of 16 to 18 GPa and 1000 °C. In 2008, Juarez-Arellano et al. [11] reported the formation of a hexagonal phase of Re_2C_2 in conditions of 12 GPa and 1400 °C in a mixture of equal parts rhenium and graphite. Moreover, the synthesis of rhenium carbide with a stoichiometry $\text{Re:C} = 2:1$ is reported in 2009 by Juarez-Arellano et al. [12]; they used laser heating in diamond cells at high pressure (10 to 70 GPa) and high temperature (1000 to 3727 °C) from leaves of rhenium (25 μm thick) and graphite as starting materials. The Re_2C phase has been studied by Zhao et al. [13] who in 2010 reported its synthesis under conditions of pressure from 2 to 6 GPa and temperature of 600 to 1600 °C from rhenium powder and carbon black as precursors using a cubic press. Also in 2014, Dyachkova et al. [14] reported the Re_2C phase, obtained from the mechanical blending of rhenium and carbon at high pressure treatment of 6 to 10 GPa and at a high temperature of 1800 °C. In summary, high pressure and moderate temperatures (above 550 °C) are required for the synthesis of Re_2C . Mechanochemical synthesis of rhenium carbide at room-temperature was reported by Matteazzi et al. in 1991 [15], but only they obtained a partial carburization of rhenium. In this study, we report the synthesis of rhenium carbide (Re_2C) at ambient pressure and temperature starting from rhenium powder and graphite through a high energy ball milling process. The synthesized material was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy

* Corresponding author at: Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, División de Materiales Avanzados, Camino a la Presa San José, Col. Lomas, sección 4, C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México.

E-mail address: miguel.avalos@ipicyt.edu.mx (M. Avalos-Borja).

Chemical stability of superhard rhenium diboride at oxygen and moisture ambient environmental conditions prepared by mechanical milling

Mizraim G. Granados-Fitch¹ | Juan M. Quintana-Melgoza² | Erick A. Juarez-Arellano³ | Miguel Avalos-Borja¹ 

¹División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, San Luis Potosí, México

²Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Tijuana, Baja California, México

³Instituto de Química Aplicada, Universidad del Papaloapan, Oaxaca, México

Correspondence

Miguel Avalos-Borja, División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, San Luis Potosí, México.
Emails: miguel_avalos_mx@yahoo.com.mx and miguel.avalos@ipicyt.edu.mx

Funding information

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Grant/Award Number: FC-2015-2-947

Abstract

In this study, rhenium diboride (ReB₂) was obtained by mechanosynthesis at 640 minutes of milling. The obtained ReB₂ was stored at oxygen and moisture ambient environmental conditions to know the chemical stability. The results indicate that ReB₂ is totally decomposed at oxygen and moisture ambient environmental conditions. Furthermore, the X-ray diffraction (XRD) analysis of ReB₂ samples after 26 months of storage shows that the final products of degradation are HReO₄ (liquid), H₃BO₃, HBO₂, and ReO₃. Finally, a schematic diagram of the degradation sequence of ReB₂ at oxygen and moisture ambient environmental conditions is proposed and validated with a thermodynamic analysis.

KEYWORDS

degradation, mechanosynthesis, octahedral particles, rhenium diboride

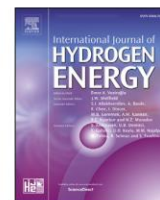
1 | INTRODUCTION

Hard and superhard materials such as nitrides, carbides, and borides of transition metals, as well as cubic boron nitride and diamond have been used in many applications where high hardness, incompressibility, and chemical inertness are priorities.¹ Rhenium diboride (ReB₂) was synthesized for the first time in 1962, its crystalline structure is hexagonal with $a = 0.2900$ nm and $c = 0.7478$ nm, with 2 ReB₂ units per unit cell.² Recently, ReB₂ has been classified as a superhard and incompressible material because it has hardness (20–60 GPa),^{3–9} bulk modulus (173–371 GPa),^{3–6,10–12} Young modulus (382–712 GPa),^{5,6,11} and incompressibility along the c axis (001 planes),⁴ therefore, it has been proposed as material to be used in cutting and

grinding tools. As was mentioned previously, the ReB₂ has superhard and incompressibility properties, but only 2 publications have reported its chemical properties. In 2008, Levine et al⁷ reported a thermogravimetric analysis (TGA) of ReB₂ in dry air showing an exothermic peak at 600°C due to the volatilization of rhenium oxide (ReO₃). While in 2011, Orlovskaya et al¹³ reported the formation of boric acid (H₃BO₃) and perhenic acid (HReO₄) after ReB₂ powder was exposed to oxygen and moisture ambient environmental conditions for 1 year. Therefore, a study about chemical properties of ReB₂ should be a priority to verify if the ReB₂ is a candidate material to be used for cutting, polishing, and grinding tools at oxygen and moisture ambient environmental conditions. Here, we reported the mechanosynthesis of ReB₂ and its chemical stability

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ije

Mechanism to H₂ production on rhenium carbide from pyrolysis of coconut shell

M.G. Granados-Fitch ^a, J.M. Quintana-Melgoza ^b, E.A. Juarez-Arellano ^c,
M. Avalos-Borja ^{a,*}

^a Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. División de Materiales Avanzados, Camino a La Presa San José, Col. Lomas, Sección 4, C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P, Mexico

^b Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Campus Tijuana, Tijuana B. C. Mexico

^c Instituto de Química Aplicada, Universidad del Papaloapan, Circuito Central # 200, Col. Parque Industrial, C.P. 68301, Tuxtepec, Oaxaca, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 April 2018

Received in revised form

28 November 2018

Accepted 5 December 2018

Available online 31 December 2018

Keywords:

Rhenium carbide

Hydrogen production

Biomass pyrolysis

Coconut shell

Catalytic mechanism

ABSTRACT

This paper reports, for the first time, the use of Re₂C as a catalyst for H₂ production from biomass. Re₂C has been synthesized from rhenium and graphite using 1:1 and 2:1 stoichiometries. The highest H₂ productions are obtained at 800 °C using 10 wt % of Re₂C catalysts. The yield of hydrogen production using Re₂C (1:1) as a catalyst is 53.8%, while with Re₂C (2:1) as a catalyst, it is 57.0%. The yield of 57.0% hydrogen using the Re₂C (2:1) catalyst is the highest reported using biomass. The TPR and FTIR indicate that the Re from the Re₂C is the main catalytic center involved in hydrogen generation from the decomposition of coconut shell. Finally, we proved that Re₂C is a good material that can be used as a catalyst in H₂ production from biomass.

© 2018 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

Molecular hydrogen (H₂) is an essential raw material in several industries around the world (e.g., chemical, petroleum, pharmaceutical and food). Ammonia synthesis, oil refineries, and methanol production are the largest consumers of H₂ in the world with 51%, 31%, and 10%, respectively [1]. The principal sources of H₂ are natural gas (48%), petroleum (30%), coal (18%) and a small percentage through water electrolysis (4%) [2]. Most industrial H₂ is obtained from four catalytic processes: steam

methane reforming (SMR) using principally Ru, Rh, Ni, Pd and Pt catalysts supported on a refractory material; partial oxidation of hydrocarbons (POx) using Ni, Rh, Pt, Pd, Ir, Ru and Re as catalysts; auto-thermal reforming (ATR), which is a combination of SMR and POx processes and coal gasification [3].

New methodologies for H₂ production have been reported, such as biomass steam gasification, biomass pyrolysis, photocatalytic, biological, bio-photolysis, dark fermentative, photo fermentative, artificial photosynthesis, photo-electrolysis, plasma arc decomposition, water thermolysis, thermochemical water splitting, among others [4–9]. Steam

* Corresponding author.

E-mail address: miguel.avalos@ipicyt.edu.mx (M. Avalos-Borja).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.042>

0360-3199/© 2018 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys

Degradation of rhenium carbide obtained by mechanochemical synthesis at oxygen and moisture environmental conditions



M.G. Granados-Fitch^a, J.M. Quintana-Melgoza^b, E.A. Juarez-Arellano^c, M. Avalos-Borja^{a,*}

^a Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, División de Materiales Avanzados, San Luis Potosí, San Luis Potosí, 78216, Mexico

^b Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Tijuana, Baja California, 22390, Mexico

^c Universidad del Papaloapan, Instituto de Química Aplicada, San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, 68301, Mexico

HIGHLIGHTS

- Re₂C has a high environmental stability up to 54 months of storage.
- WC-Co milling material is totally degraded at 54 months of storage.
- A schematic diagram of the degradation of Re₂C and WC-Co is proposed.
- The Re₂C can have a longer useful life in non-oxidative environments.

ARTICLE INFO

Keywords:

Rhenium
Tungsten
Carbide
Environmental stability
Degradation

ABSTRACT

In this paper, rhenium carbide (Re₂C) synthesized by mechanochemical synthesis was characterized by SEM and HRTEM, as well as XRD. The Re₂C was stored at oxygen and moisture environmental conditions in order to know the chemical stability for 2, 12, 27 and 54 months. The results of storage after 54 months indicate that Re₂C is partially degraded into ReO₃, while WC-Co milling material is totally degraded into H₂WO₄, W₁₈O₄₉, CoO and C. Finally, a schematic diagram of the degradation of Re₂C and WC-Co at oxygen and moisture environmental conditions is proposed and partially validated by thermodynamic analysis.

1. Introduction

Transition metal carbides have been mentioned as materials with potential application in heat engines, burners and wear components [1]. Rhenium carbide (Re₂C) has only been synthesized through high pressure and high temperature and mechanochemical methods [2–9]. Recently, the determination of bulk modulus (405 GPa and 386 GPa) and the Vickers hardness (17.5 GPa) of Re₂C have shown its potential use as a material in grinding and polishing tools [4,5,7]. Among those properties, the priority is to establish its use in hard materials in order to determine the chemical stability of Re₂C at oxygen and moisture environmental conditions. In a previous paper, we reported the mechanochemical synthesis of Re₂C and its thermal stability (TGA analysis up to 800 °C in a nitrogen atmosphere) [9]. TGA revealed the possible formation of rhenium oxide from the degradation of Re₂C at oxygen and moisture environmental conditions. In this work, we present an extensive study of Re₂C stability by storing it for 2, 12, 27 and 54 months at oxygen and moisture environmental conditions. Furthermore, a schematic diagram of the degradation of Re₂C and WC-Co

milling material at oxygen and moisture environmental conditions is proposed.

2. Materials and methods

2.1. Synthesis and characterization of Re₂C

The synthesis of Re₂C used in this study has been previously reported; in summary, rhenium and graphite were milled for 640 min in a planetary mill Fritsch Pulverisette 7 using a tungsten carbide bowl [9]. The X-ray diffraction (XRD) pattern of Re₂C stored at oxygen and moisture environmental conditions for two months was performed in a SmartLab Rigaku diffractometer. The morphology and microstructure characterization were performed with a scanning electron microscope (Thermo Fisher Scientific-Helios Nanolab 600) and a transmission electron microscope (Thermo Fisher Scientific Tecnai F30). In addition, the MacTempas[®] program was used in the simulation of HRTEM images [10].

* Corresponding author.

VIII.8 Congresos

1. **Cartel: Morphology, stability and surface chemical properties of crystalline ReB_2 phase. World Congress and Expo on Nanotechnology and Materials Science. Dubai, Emiratos Arabes Unidos, 2015.**
2. **Cartel: Caracterización de partículas de Re_2C y ReB_2 por SEM y TEM obtenidas por molienda mecánica. IV Reunión Nacional de Difractometría. Acapulco, México, 2015.**
3. **Presentacion: Synthesis of rhenium carbide at ambient pressure-temperature used as a catalyst in hydrogen production from coconut Shell. Energy Materials Nanotechnology. Hong Kong, 2015**
4. **Cartel: Environmental degradation of rhenium carbide obtained by mechanochemical synthesis. 5th Latin American Congress of Photocatalysis Photoelectrochemistry and Photobiology. Guanajuato, Mexico, 2017.**
5. **Cartel: Characterization of Re_2C obtained from different $\text{Re}:\text{C}$ stoichiometries. 19th International Microscopy Congress. Sydney, Australia, 2018.**
6. **Cartel: Chemical stability of rhenium diboride at oxygen and moisture environmental conditions. IX Congreso Nacional de Cristalografía. Oaxaca, Mexico, 2018.**
7. **Cartel: H_2 production from coconut shell pyrolysis using Re_2C as catalyst. 6th Nano today conference. Lisboa, Portugal, 2019.**