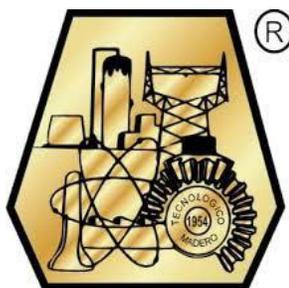


INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS

“PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA α -CELULOSA UTILIZANDO CATALIZADORES DE CARBURO DE Ni-Mo/HIDROXIAPATITA”

Que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:
Ing. Jonathan Jesús Malpica Maldonado

Director de tesis
Dr. José Aarón Melo Banda

Co-director de tesis
Dra. Ana Lidia Martínez Salazar



Cd. Madero, Tams., a 14 de Noviembre de 2018

OFICIO No.: U1.243/18

ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

ING. JONATHAN JESÚS MALPICA MALDONADO
No. DE CONTROL G11071101
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA α -CELULOSA UTILIZANDO CATALIZADORES DE CARBURO DE Ni-Mo/HIDROXIAPATITA”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SECRETARIO:	DRA.	ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR
VOCAL:	DRA.	MARGARITA GARCÍA HERNÁNDEZ
SUPLENTE:	DRA.	NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
DIRECTOR DE TESIS :	DR.	JOSÉ AARÓN MELO BANDA
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DRA.	ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
EXCELENCIA EN EDUCACIÓN TECNOLÓGICA®
“POR MI PATRIA Y POR MI BIEN”™

DR. JOSE AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

JAMB“MIAQ”mdcoa*



A la memoria de madre:

Antes de iniciar con los agradecimientos a todas las personas que hicieron posible la culminación de este trabajo, quisiera dedicar este tesis a una mujer que con tanto esfuerzo y sacrificio, me apoyo desde el inicio de mi trayectoria profesional.

Todos los días me siento orgulloso der ser tu hijo, y es por eso que cada día le doy gracias a dios el haberte puesto en mi camino.

Muchas gracias por todo tu amor incondicional mamá.

Agradecimientos

Un agradecimiento especial a mis padres, quien son las personas que siempre han confiado en mi, por nunca dejarme solo y acompañarme siempre en todo lo que me e propuesto. Gracias por todo su apoyo, y por sus sabios consejos que me han dado. Sobre todo quiero agradecer todo ese amor que me han dado.

A mis hermanos Josafat y Manuel, les quiero agradecer todo la paciencia y sus consejos que han dado, por todas esas horas de diversión que me han dado, por permanecer juntos haun en los momentos mas difíciles y seguir siendo una familia unida.

A mis compañeros de generación, les quiero agradecer todos esos momentos tan especiales que pasamos en las aulas del Centro de Investigación en Petroquímica y por todos esos momentos tan inolvidables que pasamos en cada reunión a final de cada semestre.

A mis compañeros en el laboratorio de microplantas, gracias por su apoyo y por su tiempo que me brindaron.

A mis practicantes, Ing. Daniela, Ing. Ruben y a Yoselin, gracias por todo su apoyo que me dieron en la culminación de mi trabajo de maestrías, gracias por permitirme ser parte la culminación de sus carreras profesionales, espero que realmente les sirva los conocimientos que les e transmitido y es espero verlos algun dia estudiando un posgrado afin a su vida profesional.

Al M.C. Josue por apoyarme con los análisis de cromatografía de gases de los gases producto de reacción.

Quiero agradecer al M.C. Marco Antonio, M.C. Daniel y al Ing. Luis por su amistad durante todos estos años, gracias por todos los consejos que me han brindado y por su tiempo y por todos esos momentos tan inolvidables en el laboratorio.

A mis revisores, Dra. Margarita García Hernández y Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, les quiero agradecer principalmente por su amistad y por todos sus consejos que me han dado, gracias por compartirme sus conocimientos conmigo.

Finalmente, quiero agradecer a mis asesores: Dr. José Aarón Melo Banda y Dra. Ana Lidia Martínez Salazar por poner su confianza en mi para la llevar a cabo este proyecto. Pero sobre todo quiero agradecerles por todos sus años de amistad, por su paciencia y asesorías en el desarrollo del proyecto. Siempre estaré agradecido por conmigo en las buenas y en las malas.

Gracias por compartir su experiencia profesional conmigo.

Por último quiero agradecer al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, por el apoyo brindado durante mis estudios de maestría.

Índice General

	Página
Resumen	VIII
Abstract	X
Introducción	1
Capítulo I	
1 Marco teórico y antecedentes	5
1.1 Hidrógeno	5
1.2 Métodos verdes para la producción de hidrógeno	6
1.3 Producción de hidrógeno a partir de biomasa.....	8
1.4 Procesos termoquímicos para la producción de hidrógeno.....	10
1.5 Principales factores que influyen en el rendimiento del proceso de gasificación de biomasa para la producción de hidrógeno.	13
1.6 Catalizador	16
1.7 Desactivación del catalizador	20
1.8 Productos secundarios de reacción	21
2 Metodología Experimental.....	23
Capítulo II	
2.1 Síntesis de los materiales catalíticos soportados en hidroxiapatita.....	23
2.1.1 Síntesis de Mo ₂ C.....	23
2.1.2 Síntesis de Mo ₂ C dopado con níquel	24
2.1.3 Extracción de la hidroxiapatita de hueso.....	25

2.1.4	Impregnación de la fase activa y del promotor en el soporte.....	26
2.2	Caracterización de los materiales.....	28
2.2.1	Difracción de rayos X (DRX).....	28
2.2.2	Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).....	28
2.2.3	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	29
2.2.4	Fisorción de nitrógeno (BET)	29
2.3	Evaluación catalítica	29
2.3.1	Condiciones de operación	29
2.3.2	Sistema de reacción	30
2.3.3	Procedimiento de operación.....	31
 Capítulo III		
3	Resultados y Discusiones	35
3.1	Determinación de las propiedades del carburo de molibdeno	35
3.1.1	Difracción de Rayos X (Mo_2C)	35
3.1.2	Microscopia electrónica de barrido-EDS (Mo_2C)	38
3.2	Determinación de las propiedades de la fase activa y del promotor ($\text{Mo}_2\text{C-Ni}$)	40
3.2.1	Difracción de Rayos X ($\text{Ni-Mo}_2\text{C}$)	40
3.2.2	Determinación de propiedades texturales.	43
3.2.3	Microscopia electrónica de barrido-EDS	44
3.3	Determinación de las propiedades del soporte.....	50
3.3.1	Difracción de rayos X.....	50
3.3.2	Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier	52
3.3.3	Determinación de las propiedades texturales.....	53

3.3.4	Microscopía electrónica de barrido-EDS	56
3.4	Determinación de las propiedades del Catalizador Ni-Mo ₂ C / HA	61
3.4.1	Difracción de rayos X.....	61
3.4.2	Microscopía electrónica de Barrido	62
3.5	Evaluación catalítica	63

Capítulo IV

4	Conclusiones	66
5	Referencias Bibliográficas	67
6	Anexos.....	74
6.1	Anexo “A”	75
6.2	Anexo “B”	76
6.3	Anexo “c”	80
6.4	Anexo D	83

Índice Tablas

Tabla	Descripción	Página
1.1	Métodos de producción de hidrógeno de acuerdo a la fuente de energía empleada [6].	7
1.2	Fuentes de origen de la biomasa.	8
1.3	Clasificación y composición de diferentes tipos de biomasa [32].	9
1.4	Composición del hueso tratado a 800 °C [28].	20
2.1	Relaciones Molares C/Mo para la síntesis de Mo ₂ C.	24
2.2	Condiciones de extracción de la hidroxiapatita proveniente de huesos bovino.	26
2.3	Nomenclatura de catalizadores Ni-Mo ₂ C/Hap.	26
2.4	Condiciones de operación.	30
2.5	Condiciones de alimentación en la sección A.	30
2.6	Materia prima y productos de reacción.	32
3.1	Fases obtenidas con diferentes relaciones molares C/Mo.	37
3.2	Tamaños de partícula de las muestras de Mo ₂ C.	38
3.3	Tamaños de cristalito correspondientes a las muestras de Ni-Mo ₂ C calculados por la ecuación de Sherrer a 39.40° 2θ y con un plano de (101).	42
3.4	Propiedades texturales de las muestras de Ni-Mo ₂ C.	43
3.5	Posiciones de los picos de hidroxiapatita tratada térmicamente entre 700 y 900 °C.	51
3.6	Propiedades texturales del soporte.	53
A-1	Parámetros y valores para la programación del horno eléctrico Thermolyne 79400 en la activación de la Atapulguita y la Sílica gel.	74
B-1	Propiedades de la carboximetil celulosa de sodio.	75
B-2	Condiciones de operación.	75
B-3	Composición del aire y pesos moleculares.	76

Índice de Figuras

Figura	Descripción	Página
1.1	Principales sectores con alto consumo de hidrógeno.	5
1.2	Estructuras cristalinas de los carburos intersticiales (grupos IV-VI)	17
1.3	Estructura del hueso.	19
1.4	Mecanismo de descomposición de la biomasa [56].	22
2.1	Metodología del método de síntesis de los catalizadores Ni-Mo ₂ C/Hidroxiapatita.	28
2.2	Esquema simplificado del sistema de reacción.	31
3.1	Patrones de difracción de rayos X correspondientes a la solución de heptamolipdato de amonio y sacarosa secados a 110 °C.	35
3.2	Perfiles de difracción de rayos X correspondientes las muestras de carburo de molibdeno con diferentes relaciones molares C/Mo.	36
3.3	Perfiles de difracción de DRX de las muestras de Mo ₂ C sintetizadas con una relación molar C/Mo = 2 a diferentes temperaturas de calcinación.	37
3.4	Microscopia SEM correspondientes a las muestras de carburo de molibdeno sintetizadas a 700 °C a) 650 X, b) 2,300 X, c) 4,300 X y d) EDS	39
3.5	Microscopia SEM correspondientes a las muestras de carburo de molibdeno sintetizadas a 800 °C a) 800 X, b) 2,700 X, c) 4,300 X y d) EDS.	39
3.6	Microscopia SEM correspondientes a las muestras de carburo de molibdeno sintetizadas a 900 °C a) 1200 X, b) 2,500 X, c) 4,000 X y d) EDS.	40
3.7	Perfiles de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de carburo de molibdeno dopados con diferentes cargas de níquel.	41
3.8	Perfiles de difracción de rayos x correspondientes a las muestras Ni-Mo ₂ C con cargas de níquel de 20 y 25 % sin exceso de sacarosa.	42

3.9	Tamaños de cristalito de las muestras correspondientes al material Ni-Mo ₂ C.	44
3.10	Microscopia SEM representativa a la muestra Ni-Mo ₂ C con 10% en peso de níquel, a) 10,000 X, b) 30,000 c) 40,000 X y d) 60,000X.	45
3.11	Análisis químico elemental representativo a la correspondiente a la muestra Ni-Mo ₂ C con 10% en peso de níquel.	45
3.12	Microscopia SEM representativa a la muestra Ni-Mo ₂ C con 15% en peso de níquel a) 10,000 X, b) 30,000 c) 40,000 X y d) 60,000X.	46
3.13	Análisis químico elemental representativo a la correspondiente a la muestra Ni-Mo ₂ C con 15% en peso de níquel.	46
3.14	Microscopia SEM representativa a la muestra Ni-Mo ₂ C con 20% en peso de níquel a) 10,000 X, b) 30,000 c) 40,000 X y d) 60,000X.	47
3.15	Análisis químico elemental representativo a la correspondiente a la muestra Ni-Mo ₂ C con 20% en peso de níquel.	47
3.16	Microscopia SEM representativa a la muestra Ni-Mo ₂ C con 25% en peso de níquel a) 10,000 X, b) 30,000 c) 40,000 X y d) 60,000X.	48
3.17	Análisis químico elemental representativo a la correspondiente a la muestra Ni-Mo ₂ C con 25% en peso de níquel.	48
3.18	Composición elemental de las muestras (% atómico) Ni-Mo ₂ C.	49
3.19	Composición elemental de las muestras (% peso) Ni-Mo ₂ C.	49
3.20	Patrones de difracción de rayos X de muestras de hueso tratados térmicamente.	50
3.21	Espectros FTIR de huesos antes y después del tratamiento térmico.	52
3.22	Tamaños de cristalito de las muestras correspondientes a las muestras HA, HA-7, HA-8 Y HA-9.	54
3.23	Isotermas adsorción y desorción de las muestras de hueso después del tratamiento térmico.	55
3.24	Distribución de tamaños de poros por el método BJH de las muestras de hueso después del tratamiento térmico.	55

3.25	Microscopia SEM representativa a la muestra HA-7 a) 3,500 X, b) 6,500 X, c) 11,000X y d) 23,000X.	57
3.26	Análisis químico elemental representativo a la correspondiente a la muestra HA-7.	57
3.27	Microscopia SEM representativa a la muestra HA-8 a) 3,500 X, b) 6,500 X, c) 11,000X y d) 23,000X.	58
3.28	Análisis químico elemental representativo a la correspondiente a la muestra HA-8.	58
3.29	Microscopia SEM representativa a la muestra HA-9 a) 3,500 X, b) 6,500.	59
3.30	Análisis químico elemental representativo a la correspondiente a la muestra HA-9.	59
3.31	Composición elemental de las muestras (% atómico) HA-7, HA-8 y HA-9.	60
3.32	Composición elemental de las muestras (% peso) HA-7, HA-8 y HA-9.	60
3.33	Perfiles de difracción de Rayos X de las muestras del catalizador NMH a) NMH-0, b) NMH-10, c) NMH-15, d) NMH-20 y e) NMH-25.	61
3.34	Imágenes SEM de las muestras del catalizador NMH a) NMH-0, b) NMH-10, c) NMH-15, d) NMH-20 y e) NMH-25.	62
3.35	Evaluación de la actividad catalítica del catalizador NMH -15.	64
3.36	Amplificación de la figura 3.35.	65
B-1	Monómero de la carboximetil celulosa	75
C-1	Tablero de programación del horno DEDUTEL OFT-1200x	79

Resumen

En la actualidad los combustibles fósiles se han convertido en la principal fuente de energía con mayor uso en la vida cotidiana de las personas. Sin embargo, las reservas de este energético han ido disminuyendo de forma considerable debido al uso excesivo de estos recursos. Es por ello que es necesario encontrar formas de energía que pueden remplazar de forma total el uso de los combustibles fósiles. Una de las mayores desventajas del uso constante de estos energéticos son los graves problemas de contaminación que ocasiona al medio ambiente por las emisiones de gases de efecto invernadero. La producción de estos gases ocurre principalmente en la oxidación de los recursos fósiles (combustión).

En años recientes, se ha puesto un gran interés en el empleo del hidrógeno como fuente de energía alterna capaz de sustituir el uso del petróleo como energético. Sin embargo, los procesos de producción de este elemento aun presentan algunas dificultades, ya que los principales procesos para su producción derivan del uso de hidrocarburos. Por otra parte, los procesos alternativos para la producción de hidrógeno no han sido usados a escala industrial debido a los altos costos de producción que presentan.

En la presente investigación, la producción de hidrógeno se llevó a cabo mediante el proceso de gasificación de biomasa usando catalizadores de carburo de molibdeno dopados con níquel y soportados en hidroxiapatita.

El carburo de molibdeno fue sintetizado junto con el carburo de níquel a través del método de temperatura de reacción programada. Se utilizaron como sales precursoras el heptamolibdato de amonio tetrahidratado como fuente de molibdeno, y como fuente de níquel se utilizó el nitrato de níquel hexahidratado, la fuente de carbón empleada fue la sacarosa. Las condiciones de carburización fueron a 900 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y una atmósfera reductora de hidrógeno. La hidroxiapatita se extrajo mediante tratamiento térmico de huesos provenientes de ganado bovino, las condiciones para la extracción de la hidroxiapatita fueron en un rango de temperatura de 700 a 900 °C (con el fin de observar una posible degradación del material) manteniendo una atmósfera inerte de nitrógeno, la rampa de calentamiento fue de 10 °C/min. Finalmente, la impregnación del Ni-Mo₂C en la hidroxiapatita fue por medio del método de humedad incipiente, usando como agente dispersante isopropanol. Los catalizadores

sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), Fisisorción de nitrógeno a 77 K, Microscopia electrónica de barrido (MEB) – Espectroscopía de Dispersión de rayos X (EDS), para conocer las propiedades texturales, estructurales y composición química, y así poder dar un posible explicación al comportamiento en la reacción de gasificación de biomasa para la producción de hidrógeno. Los materiales catalíticos fueron evaluados en sistema de reacción que consiste en reactor continuo de lecho fluidizado y sus equipos auxiliares. Los gases generados en la reacción fueron analizados por cromatografía de gases con el fin de conocer la conversión, la selectividad y la eficiencia de los catalizadores.

Abstract

Currently fossil fuels has become the main source of energy with greater use in people's daily lives. However, the reserves of this energy has been decreasing considerably due to the excessive use of these resources. That is why it is necessary to find forms of energy that can totally replace the use of fossil fuels. One of the biggest disadvantages of the constant use of these energy sources are the serious problems of pollution caused by the emission of greenhouse gases into the environment. The production of these gases occurs mainly in the oxidation of fossil resources (combustion).

In recent years, great interest has been placed on the use of hydrogen as a source of alternative energy capable of replacing the use of oil as an energy source. However, the production processes of this element still present some difficulties, since the main processes for its production derive from the use of hydrocarbons. On the other hand, alternative processes for the production of hydrogen have not been used on an industrial scale due to the high production costs they present.

In the present investigation, the production of hydrogen was carried out by the process of gasification of the α -cellulose using molybdenum carbide catalysts doped with nickel and supported in hydroxyapatite.

Molybdenum carbide was synthesized together with nickel carbide through a solid-solid method of programmed reaction temperature. The ammonium heptamolybdate tetrahydrate was used as the precursor salts as a source of molybdenum, and nickel nitrate hexahydrate was used as the nickel source, the source of carbon used was sucrose. The carburization conditions were at 900 ° C with a heating ramp of 10 ° C / min and a hydrogen reducing atmosphere. Hydroxyapatite was extracted by thermal treatment of bones from cattle, the conditions for the extraction of hydroxyapatite were in a temperature range of 700 to 900 ° C (in order to observe a possible degradation of the material) maintaining an inert atmosphere of nitrogen, the heating ramp was 10 ° C / min. Finally, the impregnation of the Ni-Mo₂C in the hydroxyapatite was by means of the incipient humidity method, using as isopropanol dispersing agent. The catalysts synthesized were characterized by X-ray diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy with Fourier

Transform (FTIR), Fisisorción de nitrogen at 77 K, Scanning Electron Microscopy (SEM) - X-ray Dispersion Spectroscopy (EDS)), to know the textural, structural and chemical composition properties, and thus be able to give a possible explanation to the behavior in the gasification reaction of α -cellulose for the production of hydrogen. The catalytic materials were evaluated in a reaction system consisting of a continuous fluidized bed reactor and its auxiliary equipment. The gases generated in the reaction were analyzed by gas chromatography in order to know the conversion, selectivity and efficiency of the catalysts.

Introducción

Los problemas relacionados con la contaminación del medio ambiente han sido provocados o asociados a diversos factores, entre ellos se encuentra la producción, transformación y consumo de productos derivados de recursos fósiles con el fin de ser utilizados como fuentes de energía.

Desde la antigüedad, el ser humano ha ido buscando la forma de poder aprovechar la naturaleza para su propio beneficio. Para ello, el hombre ha utilizado e ideado máquinas para poder aprovechar los diferentes tipos de energía que hay en el entorno que lo rodea. De acuerdo a los tipos de energía que el hombre ha podido utilizar, se han presentado nuevos avances tecnológicos para aprovechar esas fuentes de energía. El incremento de la cantidad de energía ha ido aumentando significativamente con el aumento de la población a nivel mundial y a la urbanización del terreno que habita el hombre[1].

En la actualidad, el petróleo se ha convertido no solamente en una de las principales fuentes de energía más utilizadas en el mundo, si no también es la base de muchos productos que se utilizan en la vida cotidiana del ser humano, y debido al consumo excesivo de petróleo crudo a nivel mundial las reservas han disminuido notablemente, por lo que es necesario encontrar nuevas formas de energía de provengan de fuentes alternas [2, 3].

Por otra parte, el consumo excesivo de recursos fósiles ha provocado, el deterioro del medio ambiente en todos sus sentidos (aire, agua y suelo). Las emisiones de gases de efecto invernadero (SO_x , NO_x y CO_x) en la atmósfera en nuestro planeta han ocasionado un problema muy serio de contaminación en el aire.

Muchos organismos gubernamentales y no gubernamentales han propuesto muchas ideas para frenar este problema de contaminación, y una posible solución que se han propuesto es el uso de hidrógeno como fuente para la obtención de energía [2–6].

Una de las mayores ventajas del empleo del hidrógeno en comparación con los recursos fósiles es la de no generar gases de efecto invernadero (GEI) en la combustión de este, ya que la combustión del hidrógeno tiene como resultado la formación de vapor de agua como residuo de esta reacción. Además, en comparación con otros combustibles fósiles como el metano, propano y gasolinas, etc., el hidrógeno presenta mayor poder calorífico, es decir, se puede obtener mayor cantidad de energía a través su combustión [7].

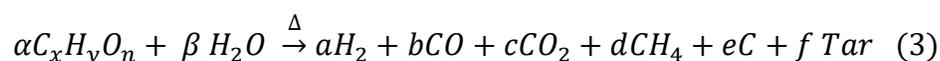
Por otra parte, los procesos más utilizados para la producción de hidrógeno implican el uso de recursos fósiles como materia prima; cerca del 96 % de la producción de hidrógeno utiliza metano como materia prima [8, 9]. En la actualidad, el proceso más utilizado para la producción de hidrógeno es la reformación de metano [9–11], siendo la reformación húmeda de metano (reacción 1) y la reformación seca de metano (reacción 2) las más utilizadas a nivel industrial [12].



En los procesos para la producción de hidrógeno se puede introducir un índice para poder medir la eficiencia del proceso, este índice es la relación molar entre el hidrógeno producido en la reacción y el monóxido de carbono que se genera. Por lo general se utilizan los procesos de reformación húmeda y la reformación seca de metano con índices H₂/CO de 3:1 y 1:1 respectivamente, para medir la eficiencia de los procesos de producción de hidrógeno [12].

Las energías alternas han sido utilizadas desde hace tiempo como formas de obtención de energía desde antes de que se utilizaran los recursos fósiles como principal fuente para la obtención de energía. Muchas de estas energías alternas usadas provienen de diferentes fuentes naturales. Por ejemplo, se puede utilizar el viento, el agua, la energía solar, la biomasa, entre otras para la obtención de energía. Estas fuentes de energía no producen emisiones de gases de efecto invernadero cuando son utilizadas para la obtención de energía [13].

Uno de los temas más interesantes que se ha discutido a lo largo de estos años es la aplicación de la biomasa para ser utilizada como materia prima en procesos para la producción de hidrógeno, debido a que el hidrógeno es uno de sus principales componentes, sin embargo, la cantidad de este elemento o de algún otro tipo de elementos pueden variar de acuerdo al tipo de la biomasa, procedencia y grado de descomposición de esta. Por lo general, los principales productos que se obtiene de la biomasa son gases como el metano, dióxido de carbono, hidrógeno, entre otros (reacción 3).



En la reacción 3 el componente $C_xH_yO_n$ representa de forma general la molécula de la biomasa [6].

Sin embargo, las tecnologías verdes para la producción de hidrógeno disponibles en la actualidad aún presentan muchos inconvenientes, como las bajas conversiones y poca eficiencia en los procesos [6]. Otro de los mayores problemas que tienen estos procesos, es el empleo de materiales catalíticos constituidos principalmente con metales nobles (platino, rodio, rutenio, etc.) para aumentar la conversión de hidrógeno en estos procesos [14–19]; el uso de estos metales provoca aumentos considerables en los costos de producción al ser metales con costos muy elevados y muy difíciles de encontrar en la corteza terrestre de nuestro planeta.

Algunas investigaciones [11, 20–22] han demostrado que los carburos de los metales de transición tienen propiedades catalíticas muy similares a la de los metales nobles, siendo el carburo de molibdeno con estructura cristalina hexagonal (hpc) el que presenta un mayor interés en los estudios reportados.

La actividad catalítica del carburo de molibdeno es atribuida a la estructura electrónica inducida debido al efecto ligando en el carbón. El incremento de la relación molar C/Mo provoca que las especies de carburo sean más estables por el descenso de la actividad del molibdeno causada por la transferencia de electrones del molibdeno al carbón [23].

Algunas investigaciones [11, 24, 25] han logrado demostrar un aumento muy importante en la selectividad en la producción de hidrógeno en catalizadores con contenido de níquel. En el 2008 A. Venungopal y col. [26] presentaron un material catalítico de níquel soportado en hidroxiapatita. Los experimentos realizados mostraron una buena actividad para la producción de hidrógeno a través del proceso de descomposición de metano. Concluyendo que el catalizador Ni/Hap con 30 % en peso de níquel tiene la mayor actividad catalítica.

Por otra parte, la hidroxiapatita es un biocerámico extraído de huesos, este material no ha sido muy estudiado a fondo en el campo de la catálisis. El estudio de las propiedades de este material [27–29] muestran una alta estabilidad térmica y mecánica, además, estos estudios muestran una alta porosidad de la hidroxiapatita extraída por métodos térmicos. En conclusión, el uso de la hidroxiapatita puede ser de gran utilidad en el material catalítico para la producción de hidrógeno a través de biomasa.

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, se planteó en el desarrollo de esta tesis el objetivo de producir hidrógeno a través de una molécula modelo como la carboximetil celulosa de sodio (CMC) un compuesto que se encuentra en gran abundancia en la biomasa. Este compuesto resulta de fácil adquisición debido a que se encuentra en gran cantidad en la biomasa.

El proceso por el cual se obtuvo el hidrógeno es del tipo termo-catalítico, y los materiales catalíticos que se emplearon en la producción de hidrógeno son carburo de molibdeno con estructura cristalográfica hexagonal dopados con níquel y soportados en hidroxiapatita [(Ni-Mo₂C/Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂].

Capítulo I

1 Marco teórico y antecedentes

1.1 Hidrógeno

En un futuro no muy lejano se espera que el hidrógeno tenga un rol muy importante como una de las principales fuentes de energía, ya que puede ser utilizado como un combustible capaz de sustituir a los combustibles fósiles que hoy en día son la principal fuente de energía.

A pesar de los grandes beneficios que tiene el hidrógeno, aun no se puede considerar como una fuente de energía principal debido a que se encuentra formando parte de otros compuestos presentes en la naturaleza, por lo que significa que se requiere de algún tipo de proceso para su obtención [13].

Las aplicaciones del hidrógeno en el sector industrial son muy amplias. Estas aplicaciones van desde el procesamiento de petróleo, petroquímica, producción de fertilizantes, industria metalúrgica hasta la industria eléctrica para la síntesis de materiales aislantes [30]. De acuerdo a los datos reportados en el 2016 por “F. Ausfelder y A. Bazzanella” [8] los principales sectores industriales donde existe un alto consumo de hidrógeno (Fig. 1.1) son la *industria química*

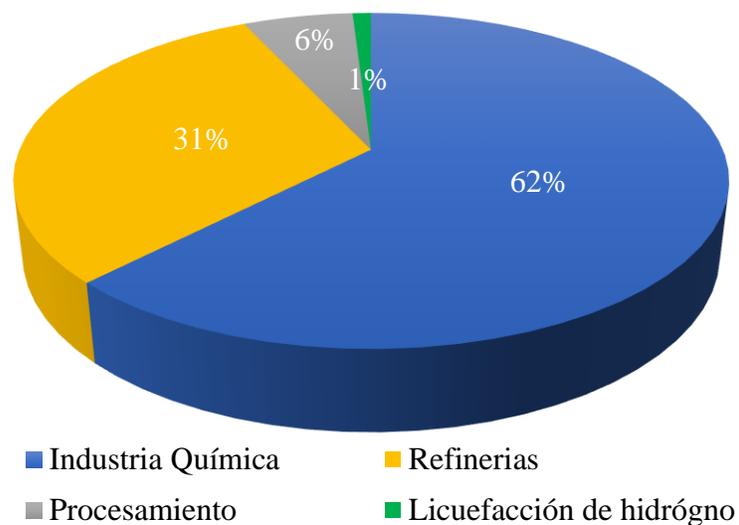


Figura 1.1 Principales sectores con alto consumo de hidrógeno.

(donde el hidrógeno es utilizado como materia prima para la producción de amoníaco, metanol, polímeros, poliuretanos, etc.), en la *refinación* de crudo (procesos de hidrocrackeo e hidrotratamiento), en el *procesamiento de metales* para la reducción de directa y finalmente en la *licuefacción del hidrógeno* (para la producción de semiconductores industriales).

En la actualidad, los procesos para la producción de hidrógeno son en base al uso de recursos fósiles como materia prima, esto se debe a que aún existe una gran dificultad para competir contra los costos de producción de hidrógeno en los cuales se utilizan recursos fósiles; siendo aproximadamente el 96 % del hidrógeno que se produce es a través de recursos fósiles [8]. El empleo de combustibles fósiles provoca un incremento considerable en las emisiones de dióxido de carbono y de monóxido de carbono, así como otros gases como SO_x y NO_x .

En respuesta a la problemática del empleo de recursos fósiles como fuentes para la producción de hidrógeno, se han propuesto formas alternas para la producción de hidrógeno; estas propuestas utilizan como materia prima agua y en otros casos biomasa. De acuerdo al contenido de hidrógeno de estos dos elementos y a su gran abundancia en la naturaleza, hacen que sean candidatos perfectos para ser usados como materia prima en la producción de hidrógeno.

Los métodos que utilizan como materia prima formas alternas a los recursos fósiles se le puede considerar como métodos verdes, o en algunos casos las formas de energía que no proviene de recursos fósiles se le conoce como energías verdes [6].

1.2 Métodos verdes para la producción de hidrógeno

Para la producción de hidrógeno se pueden utilizar materias primas que no son provenientes de recursos fósiles, es posible poder obtenerlo a partir de alcoholes, biocombustibles, agua, biomasa, etc. [31]. En la tabla 1.1 se mencionan algunos métodos para la producción de hidrógeno de acuerdo a la fuente de energía que se utiliza para dichos procesos.

A pesar que la gran mayoría de estos métodos no se encuentran disponibles a escala industrial por sus altos costos y en algunos casos por la baja eficiencia que tienen, es decir, la producción de hidrógeno no es suficiente para costear el proceso a escala industrial. Estos procesos pueden

servir como punto de referencia para su mejoramiento, esto se puede lograr aumentando la eficiencia del proceso y bajando los costos de producción.

Tabla 1.1 Métodos de producción de hidrógeno de acuerdo a la fuente de energía empleada [6].

Fuente de energía	Método de producción de hidrógeno	Materia prima
Energía Eléctrica	<ul style="list-style-type: none"> • Electrólisis • Descomposición de arco de plasma 	<ul style="list-style-type: none"> • Agua • Gas natural
Energía Térmica	<ul style="list-style-type: none"> • Termólisis • Termo-catálisis • Procesos termoquímicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Agua • H₂S • Biomasa • Agua
Energía Solar	<ul style="list-style-type: none"> • PV-electrólisis • Foto-catálisis • Métodos foto-electroquímicos • Bio-fotólisis 	<ul style="list-style-type: none"> • Agua • Agua • Agua • Agua
Energía Bioquímica	<ul style="list-style-type: none"> • Fermentación oscura • Fermentación enzimática 	<ul style="list-style-type: none"> • Biomasa • Agua

En la tabla 1.1 se puede observar que la biomasa y el agua pueden ser usadas como fuentes para la producción de hidrógeno por métodos verdes, es importante destacar que estos recursos naturales son de gran abundancia en nuestro planeta, por lo que la obtención de estos no es difícil. El agua es un recurso muy valioso para desempeñar otras funciones vitales para el ser humano y a diferencia del agua, la biomasa se puede obtener como material de desecho en la mayoría de los casos.

1.3 Producción de hidrógeno a partir de biomasa

- Biomasa

La biomasa es un sólido compuesto por sustancias orgánicas e inorgánicas generadas por la actividad humana (procesos antropogénicos) y por la actividad natural [32]. La biomasa se genera por los vegetales a través de la captación de la energía solar y por medio de la asimilación del dióxido de carbono atmosférico y del agua mediante el proceso de fotosíntesis. De acuerdo a la fuente de procedencia de la biomasa, esta puede variar su composición. Meng. Ni. y col. [33] la biomasa puede provenir de cuatro bloques generales (tabla 1.2).

Tabla 1.2 Fuentes de origen de la biomasa [33].

Fuente de origen	Descripción
Cultivos energéticos	Cultivos energéticos herbáceos, cultivos energéticos leñosos, cultivos industriales, cultivos agrícolas y cultivos acuáticos.
Residuos agrícolas y desperdicios	Residuos de cultivos y desechos animales.
Desechos forestales	Residuos de madera, residuos de tala, árboles y arbustos residuos del molino.
Residuos municipales e industriales	Residuos sólidos urbanos (RSU), lodos de depuradora y residuos de la industria.

Stanilav V. Vassiley y col. [32] realizaron una clasificación de la biomasa de acuerdo a su origen (véase tabla 1.3), además se muestra la composición de estos grupos de biomasa que toma en consideración de acuerdo al origen de esta.

Tabla 1.3 Clasificación y composición de diferentes tipos de biomasa [32].

Tipo de biomasa	Descripción	% de elementos contenido				
		C	O	H	N	S
Biomasa de madera y madera	Coníferas o deciduas; angiospermas o gimnospermas; suave o duro; tallos, ramas, follaje, corteza, papas fritas, grumos, pellets, briquetas, aserrín, aserradero y otros de diversas especies de madera.	57.0	45.3	10.2	0.7	.42
Biomasa herbácea y agrícola	Anuales o perennes y basados en el campo o procesados, tales como: ❖ Pastos y flores ❖ Paja ❖ Otros residuos	52.0	44.5	6.5	2.6	0.27
Biomasa acuática	Algas marinas o de agua dulce; macroalgas (azul, verde, azul-verde, marrón, rojo) o microalgas; algas marinas, algas marinas, lago hierba, jacinto de agua, otros.	50.6	44.6	6.4	2.8	0.28
Biomasa de residuos de animales y de humanos	Huesos, harina de huesos de carne, arena para gallinas, varios abonos, otros.	58.4	49.0	9.2	3.4	0.6
Biomasa contaminada y biomasa industrial residuos (semi-biomasa)	Residuos sólidos municipales, madera de demolición, combustible derivado de desechos, lodo de alcantarillado, desechos hospitalarios, lodo de pulpa de papel, papeles usados, residuos de cartón, tableros de partículas, tableros de fibra, madera contrachapada, paletas y cajas de madera, traviesas de ferrocarril, residuos de curtiduría, otros.	58.9	23.1	7.4	9.2	1.45
Mezclas de biomasa	Mezclas de las anteriores.	56.7	42.5	6.6	2.7	0.85

- Métodos de producción de hidrógeno

Los procesos para la producción de energía a partir de biomasa se pueden dividir en dos categorías: procesos termoquímicos y procesos biológicos. Dentro de los procesos termoquímicos se encuentran procesos como la pirólisis, licuefacción y gasificación.

Por otra parte, en los procesos biológicos se encuentran procesos como biofotólisis directa, biofotólisis indirecta, reacción de cambio biológico agua-gas, foto-fermentación y fermentación oscura [2]. Aunque los procesos biológicos pueden presentar algunas ventajas como el empleo de menor cantidad de energía, el uso de enzimas y bacterias para aumentar la selectividad y la producción de hidrógeno entre otras, no significa que sean procesos viables, ya que estos procesos tienen grandes limitaciones, esta razón se debe principalmente a la baja conversión en periodo de tiempo, los costos de los procesos se pueden incrementar debido a diversos factores que pueden influir en la vida de las bacterias, entre otros factores.

Por otra parte, la ventaja de los procesos termoquímicos es que su eficiencia generalmente es más alta ($\eta = 52\%$), y por lo tanto, los costos de producción suelen ser menores [3].

1.4 Procesos termoquímicos para la producción de hidrógeno

Los métodos termoquímicos involucran ciclos de reacciones químicas para la liberación del hidrógeno. Hay 3 métodos de producción de hidrógeno que se basan en la biomasa como materia prima (pirólisis, gasificación convencional y gasificación en agua supercrítica) [2]. En estos procesos la conversión ocurre a elevadas temperaturas ($700^{\circ}\text{C} - 900^{\circ}\text{C}$) que se aplican fundamentalmente a la biomasa seca de tipo lignocelulósico [34].

- Pirólisis

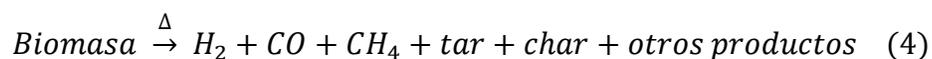
La pirólisis es la conversión de la biomasa en líquido, sólido y gas por medio del calentamiento de la biomasa en ausencia de aire a temperaturas cercanas a los 500°C , adicionalmente de los productos gaseosos producidos en la pirólisis, se produce un producto líquido llamado bio-aceite.

La pirólisis es uno de los procesos más importantes para obtener energía a través de la biomasa. Por medio de la pirólisis se puede generar un gas rico en hidrógeno. A su vez dentro del proceso de pirólisis hay tres métodos diferentes para producir hidrógeno. El primer método para la producción de hidrógeno es la reformación por vapor de agua del líquido obtenido de la pirólisis de la biomasa. El segundo método del proceso de pirólisis se realiza alrededor de 700 °C consiste en la eliminación de contenido de alquitrán del gas y mejorando la calidad del gas producto. En la segunda etapa se emplean catalizadores, normalmente Dolomitas y níquel, podrían usarse oxígeno, vapor de agua y altas temperaturas. Mientras que el tercer método del proceso de pirólisis se lleva a bajas temperaturas (< 750 °C) y hay una incorporación de un catalizador en el reactor donde se lleve a cabo la pirólisis de la biomasa [3].

Los productos resultantes de este proceso se pueden encontrar en fase líquida, sólida y gaseosa:

- Los productos gaseosos incluyen productos como: H₂, CH₄, CO, CO₂ y otros gases dependiendo de la naturaleza de la biomasa para la pirólisis.
- Los productos líquidos incluyen componentes como alquitranes y aceites que permanecen en estado líquido a temperatura ambiente.
- Productos sólidos que están compuestos principalmente por char y algunas veces por carbón puro y otros materiales inertes.

En la reacción 4 se puede observar de forma general los productos obtenidos a través del proceso de pirólisis [33].



G. van Rossum et al. en el 2009 [35] estudiaron el proceso de gasificación catalítica, usando aceite de pirólisis (utilizando como compuestos modelo glucosa y glicerol respectivamente) en una mini planta con un reactor de lecho fluidizado burbujeante. Para examinar la gasificación en agua caliente comprimido se utilizó un catalizador de rutenio (3 wt% Ru en rutilo TiO₂, con diámetro de partícula 70 a 100 μm aproximadamente). De acuerdo a las conclusiones que realizaron G. van Rossum et al. en el 2009 para el proceso de gasificación destacan las siguientes:

- En los procesos de gasificación a temperaturas mayores a 800 °C es necesario utilizar un catalizador para producir un gas de síntesis relativamente limpio (CO/H₂) o rico en metano. Por otro lado, cuando no utiliza un catalizador se puede producir un gas de síntesis con alto contenido de CO, CO₂, -R-C₂-C₂-R y alquitranses).
 - El aceite de pirólisis se puede reformar fácilmente a gas de síntesis en un sistema de un reactor de lecho fluidizado en presencia de un catalizador.
 - La gasificación catalítica de biomasa con agua caliente comprimida a altas temperaturas produce una mezcla de CH₄, H₂ y CO₂. Además, una de las ventajas de operar a temperaturas superiores es que existe un aumento significativo en la velocidad de reacción.
- Gasificación en agua supercrítica

Las propiedades del agua mostradas más allá del punto crítico juegan un papel significativo para las reacciones químicas, especialmente en procesos de gasificación. Por debajo del punto crítico, el agua líquida y el vapor de agua exhiben propiedades diferentes. En última instancia, cuando el agua alcanza el punto crítico (374° C y 22 MPa), las propiedades del líquido y del gas son idénticas [2].

La aplicación de este medio en la gasificación de biomasa tiene varias ventajas, una de ellas es que se puede tratar directamente con alto contenido de humedad en la biomasa, por lo que se puede evitar un proceso de secado de esta [2]. En estas condiciones el agua se convierte en un fluido con propiedades únicas que pueden ser usados con provecho en la destrucción de residuos peligrosos tales como los bifenilos policlorados (PCBs), o para la producción de hidrógeno, aunque existen pocos datos para la producción hidrógeno a través de este proceso [34].

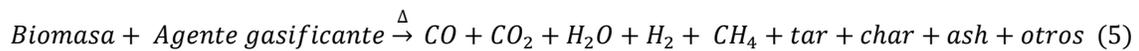
- Gasificación de la biomasa

El proceso de gasificación de biomasa es un tratamiento térmico, el cual resulta en la alta producción de productos gaseosos y pequeñas cantidades de char y cenizas. La gasificación no solamente implica una pirólisis; si no también una combustión para proporcionar suficiente

calor en la reacción endotérmica [3]. La gasificación de la biomasa es considerada como una forma de pirólisis, que tiene lugar a temperaturas altas y por lo regular, los productos de esta gasificación son hidrógeno y gas de síntesis.

La gasificación es la conversión de la biomasa en una mezcla de gas combustible a través de la oxidación parcial a altas temperaturas, normalmente estas temperaturas varían entre los 800 y 900 °C [2].

Algunos autores [2,3,33,34,36] llegan a la conclusión sobre los principales productos en los procesos de gasificación, en la reacción 5 se puede observar los productos que se obtienen a través de este proceso.



1.5 Principales factores que influyen en el rendimiento del proceso de gasificación de biomasa para la producción de hidrógeno.

Los factores que intervienen en las reacciones de gasificación son la temperatura de reacción, los agentes gasificantes, el lecho del gasificador y los tamaños de partícula de la materia prima. Cada uno de estos parámetros puede actuar en forma que le brinde un beneficio a la reacción [15, 36–38]

- Efecto de la temperatura

Estudios realizados indican que al incrementar la temperatura de 600 a 800 °C hay una disminución en la concentración de alquitranes y char, por lo tanto, el rendimiento de la producción de hidrógeno y de gas de síntesis incrementa [39]. Algunos autores [15, 39–41] determinaron que la temperatura óptima para los procesos de gasificación con biomasa es alrededor de los 800 °C.

De acuerdo con Franco C. [40], el incremento del rendimiento de la producción de gas con el aumento de la temperatura podría ser ocasionada por las siguientes razones:

- I) La mayor producción de gas ocurre en el paso inicial de la pirólisis, cuya tasa es más rápido en temperaturas más altas.

- II) La producción de gas a través de las reacciones de gasificación de char son endotérmicas, favorables a temperaturas elevadas.
- III) El rendimiento del gas producto incrementa por la reformación húmeda y por el craqueo hidrocarburos pesados y de alquitranes.

En general, las temperaturas altas contribuyen a la disminución en las concentraciones de char y tras con altos pesos. Así mismo, se ve favorecida la producción de hidrógeno y en general la formación de gas de síntesis. Esto se puede explicar con mayor facilidad a través del principio de Le Chatelier-Braun; cuando una reacción es endotérmica la adición de calor favorece la reacción y esta se llevará a cabo más fácilmente a temperaturas elevadas. Por lo contrario, si la reacción es exotérmica, la adición de calor intentará inhibirla y por lo tanto, a altas temperaturas tiende a proceder en sentido inverso [39].

- o Efecto de los agentes gasificadores

El hidrógeno y el monóxido de carbono son dos especies de gases importantes como productos de reacción en la gasificación; las relaciones de estos productos pueden servir como indicadores para la determinación de la calidad del gas producto [43].

En las reacciones de gasificación de biomasa, el empleo de agentes gasificadores son indispensables para mejorar la distribución de reactantes en el reactor y por lo tanto mejorar la calidad del gas producto. Es decir, por medio de los agentes gasificadores se ve favorecida la reformación de la biomasa y de los productos no deseados como char o alquitranes por lo que aumenta la conversión de carbono en la reacción.

Como agentes gasificadores se utiliza aire, oxígeno, vapor de agua o mezclas de oxígeno-vapor de agua.

En un estudio realizado por Pengmei Lv. y col. en el 2007 [43] observaron el efecto de diferentes agentes oxidantes (mezclas de aire-vapor y oxígeno-vapor) para la reacción de gasificación. Ellos observaron que el contenido de H_2 y CO en la gasificación con vapor de agua - oxígeno es mayor que en la gasificación con aire. Esto es debido a que la presencia de vapor de agua y del oxígeno disminuye la cantidad de N_2 en caudal de gas producto, por lo que los tiempos de residencia son más largos, favoreciendo el craqueo y la reformación de la biomasa.

Así mismo, la presencia de vapor favorece reacciones de reformación más profundas en la biomasa provocando que se genere más H_2 .

- Efecto del tamaño de partícula de la biomasa

De acuerdo al trabajo realizado en el 2004 por P.M. Lv y colaboradores [37] concluye que el rendimiento y la composición del gas están relacionados con la velocidad de calentamiento de las partículas de biomasa, es decir a altas tasas de calentamiento producen más gases ligeros y menos carbón. Dado a que las partículas más pequeñas tienen mayor área superficial, y por lo tanto se podría esperar que tengan una velocidad más rápida de calentamiento. Se cree que el tamaño de partícula de la biomasa tenga cierta influencia en la composición del gas producto.

- Efecto del lecho del gasificador

La problemática en los procesos termoquímicos para la producción de hidrógeno es el empleo de temperaturas altas (600 a 1200 °C aproximadamente), traduciendo en términos económicos en elevados costos de operación para este tipo de sistemas de producción de hidrógeno.

En algunos sistemas de reacción el material del cual está constituido el lecho es un material catalítico, la aplicación de un material catalítico en sistemas para la producción de hidrógeno a través de procesos termoquímicos juega un papel importante en el ahorro de energía, debido a que la presencia de un catalizador ocasiona que la reacción se lleve a menor temperatura.

En la alimentación del gasificador, donde la ausencia de oxígeno y de vapor de agua externo provocan la pirólisis de la biomasa en los alquitranes y en char y una pequeña fracción de gas. Estos productos son difundidos en lecho catalítico con ayuda de los agentes gasificadores, donde los alquitranes y char son convertidos a gas durante la fluidización del catalizador [15].

Bishunu Acharya [44] estudió el efecto que tiene el óxido de calcio en la composición del gas producto y en el rendimiento de la producción de gas. Observaron que la presencia de óxido de calcio incrementa el rendimiento de la producción de hidrógeno; esto podría ser explicado con el principio de Le-Chatelier, una reacción se movería hacia adelante si la presión parcial de los productos es menor que la presión parcial de los reactantes. El óxido de calcio provoca la

remoción del dióxido de carbono lo cual causa que la presión parcial comience a disminuir, por lo que la reacción tiende a ir mejorando en la producción de hidrógeno.

1.6 Catalizador

Los catalizadores son sustancias que afectan la velocidad de una reacción, pero al final del proceso permanece sin cambio. La modificación de las velocidades de una reacción por acción de un catalizador se debe a que el catalizador toma un mecanismo distinto en la reacción [45]. Es decir, a través de un catalizador se puede obtener un producto final por medio de una ruta distinta, con una barrera energética mucho menor y afectando el rendimiento y la selectividad de una reacción .

Los catalizadores heterogéneos se pueden dividir en dos tipos de catalizadores: catalizadores soportados y catalizadores no soportados. En los catalizadores no soportados los metales no se encuentran dispersos en algún medio. Por otro lado, en los catalizadores soportados los metales se encuentran dispersos en un soporte.

Los catalizadores soportados está constituidos por tres componentes principales: fase activa, promotor y soporte. La fase activa es una sustancia catalítica que provoca el aumento de velocidad de reacción; por lo general están constituida por conductores metálicos (son metales que pueden formar óxidos fáciles de reducir), aislantes (óxidos metálicos no conductores y se caracterizan por su acidez) y los semiconductores (presentan variación en su conductividad eléctrica en función de la temperatura y catalizan reacciones con eficiencias similares a la de los metales nobles o de transición).

- Carburos metálicos

Los compuestos binarios de carbón y metales, metaloides y algunos no metales se conocen como carburos (E_xC_y). De acuerdo a las propiedades físicas y químicas sugieren que los carburos se pueden dividirse en 3 grupos principales:

- a) *Carburos iónicos*: están formados principalmente por elementos del grupo IA y IIA.
- b) *Carburos intersticiales*: están formados por metales de transición.
- c) *Carburos covalentes*: están formados principalmente por boro y silicio.

Los carburos iónicos son compuestos inestables a bajas temperaturas y se descomponen con gran facilidad en presencia de agua. Los carburos intersticiales poseen propiedades similares a la de los materiales cerámicos y a los metales nobles hablando particularmente de sus propiedades catalíticas [46].

Los carburos metálicos han adquirido un especial interés debido a sus propiedades físicas y catalíticas, estos compuestos presentan una alta resistencia, alta estabilidad térmica y mecánica y una elevada actividad catalítica, por lo tanto son materiales que pueden ser utilizados en proceso químicos donde las condiciones de presión y temperatura son muy elevadas.

o Propiedades de los carburos intersticiales

Los estudios realizados [11, 20–22] muestran en los carburos intersticiales una actividad catalítica muy similar a la actividad que presentan los metales nobles. La actividad catalítica del carburo de molibdeno es atribuida a la estructura electrónica inducida debido al efecto ligando en el carbón. El incremento de la relación molar C/Mo provoca que las especies de carburos sean más estables por el descenso de la actividad del molibdeno causada por la transferencia de electrones del molibdeno al carbón [23]. Las propiedades de los carburos intersticiales de los

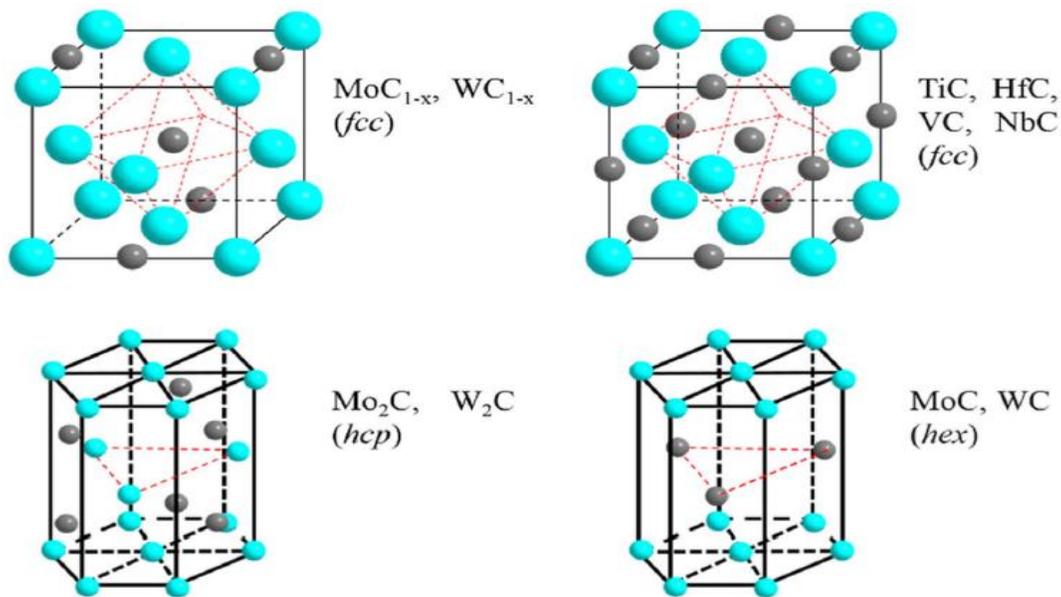


Figura 1.2 Estructuras cristalinas de los carburos intersticiales (grupos IV-VI).

metales de transición están relacionadas con su estructura electrónica y su estructura cristalina. El enrejado de metal de un carburo intersticial contiene tres formas: cúbica centrada en el cuerpo (fcc), hexagonal centrado en el cuerpo (hcp) y estructura hexagonal simple (hex). En estas estructuras, el átomo de carbono está situado en los sitios intersticiales entre los átomos del metal como se observa en la figura 1.2.

Los enlaces entre el carbón y el metal de transición en los carburos de un metal de transición pueden ser tres tipos de enlaces distintos: enlace metálico (reordenamiento de los enlaces metal-metal), enlace covalente (formación del enlace entre metal y no metal (carbón)), y enlace iónico (transferencia de cargas entre metales y no metales) [21, 46].

Se ha reportado que, debido a la estructura cristalina especial de los carburos intersticiales el carbón se inserta en el enrejado del metal-metal, lo que resulta en el incremento de la distancia del enlace metal-metal provocando una contracción en la banda “d” de los átomos de molibdeno en este caso, lo cual podría dar como resultado un incremento en la densidad de la banda d. Por otro lado, los orbitales del carbón S-P podrían hibridarse con la banda d del molibdeno, cuando se forma el carburo de molibdeno y el nuevo orbital d del Mo (reorganización de los orbitales S-P del carbón) se ampliará y habrá una distribución de energía más amplia que la de la matriz del metal Mo [48]. La importancia de esta información es importante debido a las propiedades electrónicas únicas, aunque la superficie del carburo de molibdeno es diferente de la matriz del metal, la actividad catalítica es similar a la de los metales nobles [49].

- Hidroxiapatita

Los huesos (véase figura 1.3) son las estructuras más duras del cuerpo de cada individuo, además son estructuras dinámicas. Los huesos se pueden distinguir por dos zonas muy diferentes. La parte exterior del hueso (cortical) se caracteriza por ser muy dura y densa, y es la encargada de conferir la resistencia necesaria para la función del hueso. La parte interior del hueso no es tan densa como la parte exterior; se caracteriza por tener una estructura porosa y se dispone en forma de trabéculas. A esta parte se le conoce como cuerpo esponjoso [50].

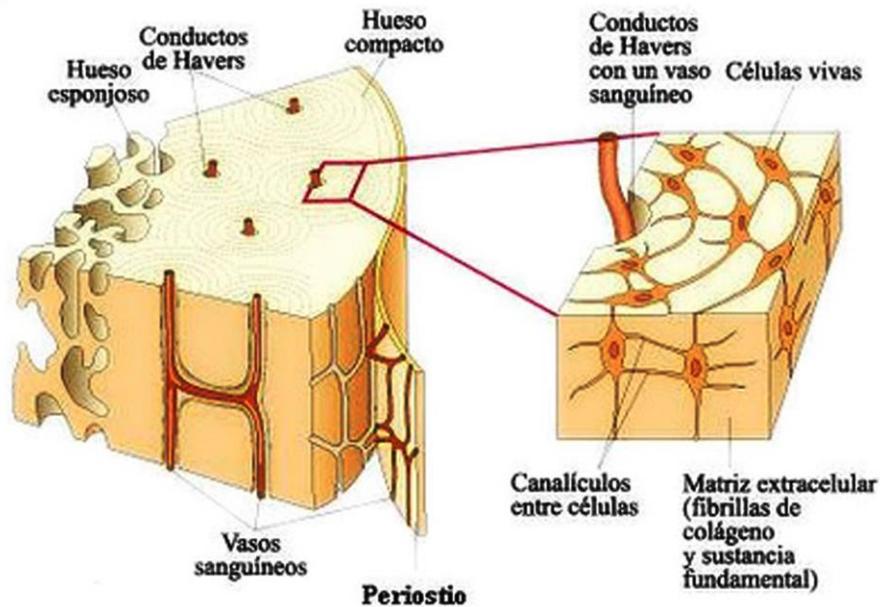


Figura 1.3 Estructura del hueso.

El hueso está constituido por material orgánico e inorgánico. las proteínas son el principal componente de la materia orgánica, mientras que el principal componente inorgánico es la hidroxiapatita cristalina $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$, junto con otros minerales como el sodio, magnesio, carbonato y fluoruro [51].

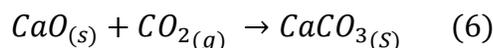
Los métodos de extracción de hidroxiapatita de huesos bovinos consisten principalmente en métodos térmicos. De acuerdo a lo reportado por M. Younesi [28] muestra el efecto provocado por el tratamiento térmico en la extracción de la hidroxiapatita. Debido al tratamiento térmico la hidroxiapatita sufre un cambio de composición, los compuestos que se obtienen se muestran en la tabla 1.4.

La composición de la hidroxiapatita tratada térmicamente puede variar de acuerdo al tipo de hueso bovino y al método utilizado para la extracción de la hidroxiapatita.

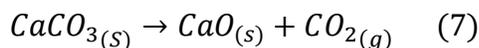
De acuerdo a Nicholas H. Florin [52] a través del óxido de calcio puede remover las emisiones de CO_2 que se producen en las reacciones de gasificación de biomasa, por lo tanto, la producción de hidrógeno incrementa. El CaO es usado comúnmente como agente adsorbente del CO_2 porque es capaz de eliminar concentraciones muy bajas de CO_2 . De acuerdo a la reacción 6 se muestra el mecanismo de la eliminación del CO_2 .

Tabla 1.4 Composición del hueso tratado a 800 °C [28].

Compuesto	Concentración (Por ciento Peso)
CaO	54.079
P₂O₅	42.860
MgO	1.342
Na₂O	1.530
K₂O	0.065
SrO	0.061



Cuando CaO alcanza el límite de la conversión se puede regenerar a través de un tratamiento térmico bajo una atmósfera inerte con temperaturas cercanas a 973 K de acuerdo a la reacción 7.



1.7 Desactivación del catalizador

La pérdida de la actividad catalítica ocurre por la desactivación del catalizador por acción de un veneno catalítico. La desactivación del catalizador de Mo₂C en diversos procesos (reformación seca de metano, reformación de metanol con vapor de agua, reacción de cambio de gas de agua, entre otras reacciones) se atribuye principalmente a la formación de carbón en la superficie del catalizador y la oxidación de la fase activa por la presencia de CO₂ y agua [52, 53].

De acuerdo al trabajo realizado por Shi. C. [54] preparó catalizadores de Ni-Mo₂C con relaciones molares de Ni/Mo de 1:1, 1:2 y 1:3 para el proceso de reformación seca de metano. Los resultados obtenidos mostraron que el catalizador con una relación molar de 1:2 obtuvo la mejor actividad catalítica a una temperatura de reacción de 800 °C con un tiempo de reacción

de 20 h. Para este catalizador la disociación de metano y CO₂ forma un balance, y por lo tanto ocurre una oxidación y al mismo tiempo ocurre una re-carbonización del catalizador. Como resultado la desactivación por los depósitos de carbono u oxidación en el catalizador es evitado.

1.8 Productos secundarios de reacción

Para este caso se denominarán productos secundarios a aquellos productos de bajo valor como “alquitranes y char”.

○ Alquitranes

Los alquitranes o Tar, son hidrocarburos que contienen mezclas, que pueden formar líquidos o depósitos de sólidos altamente viscosos por el enfriamiento de la fase gaseosa generalmente por debajo de la temperatura ambiente, los alquitranes son en gran parte compuestos aromáticos. Además de los componentes principales como el carbón e hidrógeno, puede haber otros elementos contenidos como el oxígeno, nitrógeno o azufre. Debido a la naturaleza de los alquitranes el contenido de oxígeno es variable, pero este puede ser significativamente mayor en el alquitrán proveniente de la pirólisis que en el alquitrán proveniente de los procesos de gasificación [55]. La formación de los alquitranes se forman como producto de reacciones térmicas o en regímenes de oxidación parcial [56].

En los procesos de gasificación, la formación de los alquitranes está directamente relacionada con las condiciones de reacción. La formación de los alquitranes se lleva a cabo en la etapa de pirólisis en el proceso de gasificación, en este proceso puede existir una descomposición y una recombinación de alquitranes. Para llegar a este paso primeramente ocurre una serie de reacciones complejas que sufre la biomasa para el rompimiento de sus enlaces. Posteriormente los alquitranes continuarán con una serie de reacciones (procesos de reformación de los alquitranes) hasta formar compuestos de cadena y/o estructura molecular más simples. En la figura 1.4 se muestra un mecanismo simplificado para la descomposición de alquitranes [56, 57].

De acuerdo a las condiciones de operación en los procesos de gasificación y de acuerdo a la procedencia de la biomasa alimentada, se pueden clasificar los alquitranes generados en 5 categorías diferentes en base a su peso molecular.

Se desconocen alquitranes que componen la categoría 1, estos compuestos tienen peso molecular muy elevado y no es posible ser detectados por cromatografía de gases. Los alquitranes que componen la segunda categoría son compuestos condensables, oxígenos altamente solubles en agua de bajo peso molecular. Los alquitranes de la categoría 3 a 5 son compuestos aromáticos con un número creciente de anillos aromáticos. En la categoría 3 se incluyen compuestos con un único anillo. En la categoría 4 y 5 se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) [58].

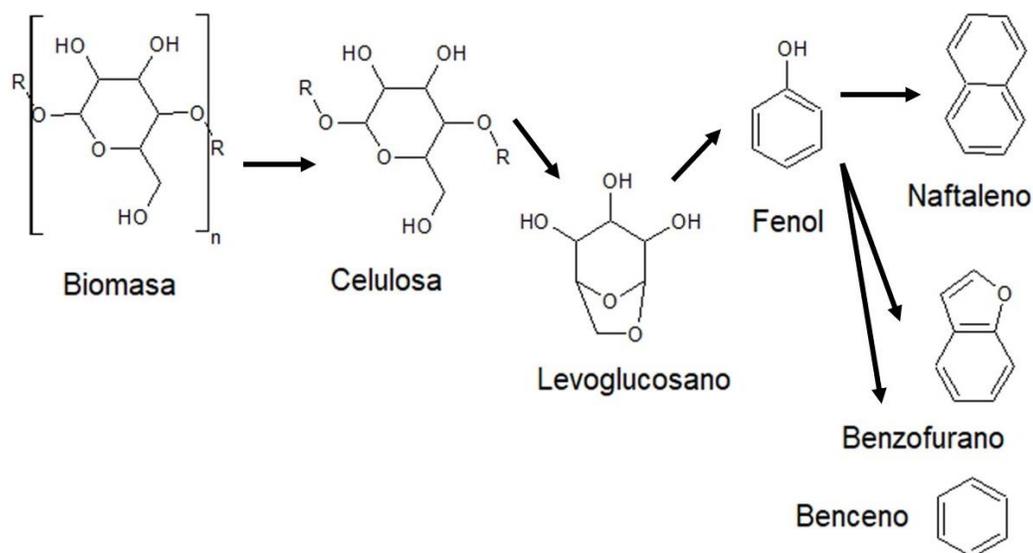


Figura 1.4 Mecanismo de descomposición de la biomasa [56].

De acuerdo a las condiciones de proceso, los compuestos de alquitranes se pueden clasificar en primarios, secundarios y terciarios. Los alquitranes primarios se forman por la descomposición de los bloques de biomasa. Los alquitranes secundarios y terciarios son formados por la desintegración de alquitranes primarios y por la recombinación de los fragmentos. En estos compuestos hay remoción de oxígeno y algo de hidrógeno.

- Char

El término char es usado para definir un material generado por los procesos de combustión incompleta que ocurren en fuegos naturales o provocados por la mano del hombre. Char o carbón vegetal es el producto del calentamiento de la biomasa en ausencia o en presencia de aire por encima de 250 °C.

Capítulo II

2 Metodología Experimental

El desarrollo del presente trabajo consiste en sintetizar 5 materiales catalíticos de Ni-Mo₂C soportados en hidroxiapatita extraída de hueso de ganado bovino (vaca). Además, se pretende observar el efecto de las cargas de níquel (0 a 25 por ciento en peso) en el catalizador, así como el efecto de la temperatura en la producción de hidrógeno a partir del proceso de gasificación de la biomasa.

La metodología en el presente trabajo se divide en tres tareas importantes: la primera parte consistirá en la síntesis del material catalítico de Ni-Mo₂C/HA. La segunda parte de este trabajo se basa en la determinación de las propiedades del catalizador, y finalmente la tercera parte consiste en la evolución del catalizador en un sistema de reacción para la producción de hidrógeno a partir de la biomasa.

2.1 Síntesis de los materiales catalíticos soportados en hidroxiapatita

La preparación del material catalítico Ni-Mo₂C soportado en hidroxiapatita (NiMo/HA) se realizó en tres etapas diferentes. La primera etapa consiste en la síntesis de la fase activa de carburo de molibdeno y del promotor de níquel, mientras que en la segunda etapa se lleva a cabo la preparación del soporte catalítico (extracción de la hidroxiapatita contenida en hueso). Finalmente, en la tercera etapa ocurre la impregnación de la fase activa (β -Mo₂C) y del promotor (Ni) en el soporte catalítico (hidroxiapatita).

2.1.1 Síntesis de Mo₂C

La síntesis de carburo de molibdeno se hizo en base al método propuesto por Gerardo Vitale en el 2011 [22]. usando diferentes relaciones molares C/Mo (véase tabla 2.1) con el fin de observar el efecto que tienen estas relaciones molares en la estructura cristalográfica del carburo de molibdeno, la temperatura utilizada para la síntesis de Mo₂C fue de 800 °C. Posteriormente se realizó otro estudio con la relación molar C/Mo que proporcione la estructura hexagonal, este

estudio se realiza con la finalidad de observar el efecto de la temperatura en la síntesis de Mo₂C en un rango de 700 °C a 900°C.

Tabla 2.1 Relaciones molares C/Mo para la síntesis de Mo₂C.

Muestra	Nomenclatura	Relación Molar C/Mo
Mo ₂ C	E1	1
Mo ₂ C	E2	2
Mo ₂ C	E3	6.3

2.1.2 Síntesis de Mo₂C dopado con níquel

La síntesis de carburo de molibdeno dopado con níquel se hizo utilizando el método una modificación del método anteriormente descrito; el cual consiste sintetizar carburo de molibdeno a partir de una sal de precursora de heptamolibdato de amonio tetrahidratado como fuente de molibdeno y sacarosa como fuente de carbón. Así mismo, parte del método propuesto por *Anjie Zhang* [11] en el 2011 el cual se utilizó para la síntesis de carburo de molibdeno dopado con níquel.

Los materiales de Ni-Mo₂C se prepararon a partir de dos sales precursoras como fuente de Mo y como fuente de Ni, además se utilizó sacarosa como fuente de carbón. Las sales utilizadas como precursores fueron nitrato de níquel hexahidratado (Ni (NO₃)₂·6H₂O) y heptamolibdato de amonio tetrahidratado [NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] con una relación molar C/Mo = 2 (*en base a los resultados de la tabla 3.1*). Se sintetizaron materiales Ni-Mo₂C con un porcentaje en peso de níquel de 0%, 10%, 15%, 20% y 25%.

Las sales precursoras de los metales fueron disueltas en un medio acuoso manteniendo una agitación constante por 15 min. La solución de níquel se agregó a la solución de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (AHM) y se mantuvo con agitación constante por 2 horas.

Posteriormente los precursores son colocados en un cuarto de temperatura regulado a 383.15 K por 12 horas. Posteriormente los precursores M1, M2, M3, M4 y M5 son disueltos con la mínima cantidad de agua posible y se prepara la solución de sacarosa. Finalmente, la solución de sacarosa se agregó a la solución acuosa de los precursores y se mantuvo en agitación

constante por 2 horas. La solución acuosa de los precursores y de la sacarosa se introdujeron en cuarto de temperatura regulado a 383.15 K por 12 horas.

Para la obtención Ni-Mo₂C los precursores (M1, M2, M3, M4 y M5) se pasan por un proceso de carburización (con base a las condiciones de operación del anexo A), el cual consiste en reducir los precursores que están compuestos principalmente por óxidos de níquel y molibdeno (complejo Ni-MoxOy-C), el carbono contenido en este complejo bajo esta atmósfera reductora de hidrógeno (4 litros por hora) puro forma los compuestos de Ni-Mo₂C. La temperatura de carburización es de 900 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y con un tiempo de reacción de 2 horas. Después de la obtención de los carburos, estos se colocaron en un baño sonicador durante 5 horas usando como agente dispersante isopropanol con el fin de lograr una disminución en el tamaño de partícula.

2.1.3 Extracción de la hidroxiapatita de hueso

La metodología a seguir en la preparación del soporte catalítico es de acuerdo a Nasser C.K. Rojas Mayorga en el 2015 [59] usando un método de descomposición térmica. Antes de preparar el hueso bovino para su calcinación, se debe realizar una serie de pasos con el fin de preparar el hueso. Es muy importante limpiar los huesos con agua y acetona con el fin de eliminar residuos de grasa y cartílago que contienen estos como excedente. Posteriormente los huesos fueron cortados en pequeños trozos para poder reducir el tamaño de partícula a 1 mm de diámetro aproximadamente.

Posteriormente de haber obtenido el polvo de hueso, se prepara el horno de calcinación (con base a las condiciones de operación del anexo A) con un flujo de nitrógeno de 400 ml/min, esto con el fin de mantener una atmósfera inerte en la calcinación.

Con el fin de poder determinar cuál es la temperatura más adecuada para la extracción de la hidroxiapatita se hizo una comparación de las muestras de hueso calcinado con un barrido de temperatura de 700 °C a 900 °C. En la tabla 2.2 se muestran las condiciones de extracción de la hidroxiapatita.

Tabla 2.2 Condiciones de extracción de la hidroxiapatita proveniente de hueso bovino.

Muestra	Temperatura (°C)	Rampa de calentamiento (°C/min)	Tiempo de calcinación (hrs)
HA-7	700	10	2
HA-8	800	10	2
HA-9	900	10	2

2.1.4 Impregnación de la fase activa y del promotor en el soporte

Los carburos de molibdeno dopados con níquel fueron soportados en la hidroxiapatita, el contenido de los metales en el soporte de hidroxiapatita es del 20 % en peso. La impregnación de los metales en el soporte de hidroxiapatita se realizó a través del método de humedad incipiente usando 5 ml de isopropanol por cada gramo de catalizador como medio dispersante. La mezcla de isopropanol con los metales se mantuvo en agitación constante con una temperatura de 323.15 K durante 2 horas, posteriormente se eliminó el isopropanol en un cuarto de temperatura a 393.15 K. En la tabla 2.3 se muestra la nomenclatura de los catalizadores de Ni-Mo₂C/HA.

Tabla 2.3 Nomenclatura de los catalizadores Ni-Mo₂C/Hap.

Fase activa	Nomenclatura	Cantidad de Ni
Mo₂C	NMH-0	0
Ni-Mo₂C	NMH-1	10
Ni-Mo₂C	NMH-2	15
Ni-Mo₂C	NMH-3	20
Ni-Mo₂C	NMH-4	25

En la figura 2.1 se muestra un diagrama de flujo del proceso completa para la síntesis del material catalítico, en este se muestran los procesos para la síntesis de carburo de molibdeno dopado con níquel, así como la extracción de la hidroxiapatita contenida en el hueso

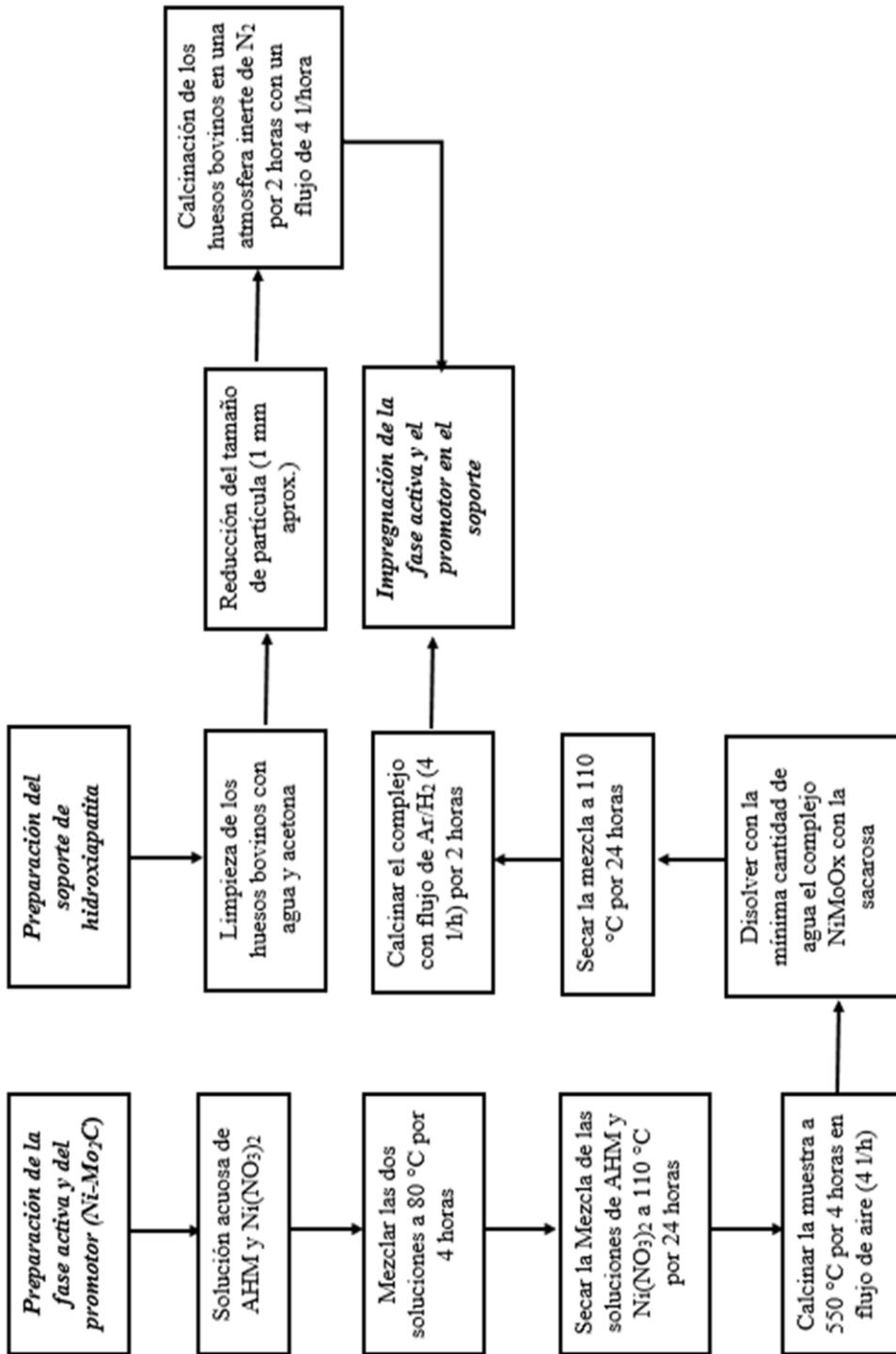


Figura 2.1 Metodología del método de síntesis de los catalizadores Ni-Mo₂C / Hidroxiapatita.

2.2 Caracterización de los materiales

A través de las siguientes técnicas de caracterización se caracterizaron los materiales sintetizados con la finalidad de identificar propiedades características del material catalítico. Además, los catalizadores sintetizados fueron evaluados por medio de un proceso de gasificación de biomasa para la producción de hidrógeno

- Difracción de rayos X (DRX)
- Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)
- Microscopia electrónica de barrido (MEB)
- Fisisorción de nitrógeno (BET)

2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica de caracterización permite caracterizar la homogeneidad de la fase cristalina de partículas cristalinas de los metales. Además, por medio de esta técnica es posible identificar sólidos cristalinos que constituyen a los catalizadores. Es importante identificar a través de esta técnica los patrones de difracción del carburo de molibdeno con el fin observar la fase cristalográfica hexagonal que se esté formando.

2.2.2 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) es una técnica en la cual da información sobre la presencia de grupos funcionales importantes de los cuales está constituido el soporte del material catalítico y sobre todo el efecto que tiene el tratamiento térmico al momento de la extracción de la hidroxiapatita por efecto de la temperatura.

Además, con esta técnica de espectroscopía podemos observar si hay una aparente degradación del material por efecto de la temperatura, a través de la pérdida de grupos funcionales presentes en la muestra de hidroxiapatita.

Esta técnica de caracterización se llevó a cabo en el Centro de Investigación en Petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero; el equipo utilizado fue un espectrofotómetro Brand de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100, este análisis se hizo en la zona del infrarrojo medio ($4000\text{-}380\text{ cm}^{-1}$).

2.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica que permite ver a detalle la morfología y el tamaño de partículas de los materiales catalíticos utilizados.

En ambas técnicas se puede observar la dispersión de los metales y si pudiese existir una aglomeración en la superficie del soporte, y por lo tanto cambiar los métodos de síntesis y de impregnación de la fase activa y promotor propuestos.

Esta técnica de caracterización se llevó a cabo en el Centro de Investigación en Petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero; el equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-7100F operando en modo SEM y GB-LOW a 2.0 y 20 KeV.

2.2.4 Fisisorción de nitrógeno (BET)

La fisisorción de nitrógeno es una técnica muy utilizada para la determinación de propiedades texturales (área específica, volumen y diámetro de poro, etc.) en los materiales catalíticos sintetizados, así como en el carburo de molibdeno dopado con níquel y en el hueso.

La determinación de las propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno a 77 K se hizo por medio del equipo Quantachrome Autosorb-iQ en el el Centro de Investigación en Petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

2.3 Evaluación catalítica

2.3.1 Condiciones de operación

Las condiciones de reacción fueron definidas a través de la búsqueda bibliográfica [15,37,38,60] para procesos y de producción de hidrógeno por medio de gasificación de biomasa, seleccionando aquellos valores de gran relevancia para poder optimizar el proceso. De acuerdo a los datos recopilados existen 5 parámetros fundamentales que tienen mucha importancia para maximizar la producción de hidrógeno; estos parámetros son: “tamaño de partícula de la biomasa, temperatura de reacción y la relación equivalente entre el aire teórico que requiere la reacción y el aire neto en el reactor (ER). En el punto 1.5 se describen otros

factores que influyen en los procesos de gasificación de biomasa. En la tabla 2.4 se muestran las condiciones de operación del sistema catalítico.

Tabla 2.4 Condiciones de operación

Temperatura de reacción	(800 °C)
Presión en el reactor	1 atm
Masa del catalizador	0.5 g
ER	0.23
Tiempo de reacción	5 horas
Flujo másico de CMC	2.8 g/h

2.3.2 Sistema de reacción

La evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores “NMH (NiMo/HA)” se llevaron a cabo en un sistema continuo para la producción de hidrógeno a través del proceso de gasificación. En la figura 2.2 se muestra un esquema del sistema de reacción dividido en tres secciones principales. La sección A está constituida por equipos que sirven para suministrar la alimentación de los reactantes al reactor y elevar la temperatura a 110 °C de las corrientes de alimentación de agua y aire, en la tabla 2.5 se muestran las condiciones de alimentación de agua y de aire en el sistema de reacción (en el anexo B se muestran los cálculos realizados para determinar los flujos de aire y agua requeridos en la reacción).

Tabla 2.5 Condiciones de alimentación en la sección A.

Parámetro	Aire	Agua	Etanol
Temperatura	28 °C	28 °C	28
Presión	1	1	1
Flujo	0.1ml/s	70 ml/h	70 ml /h

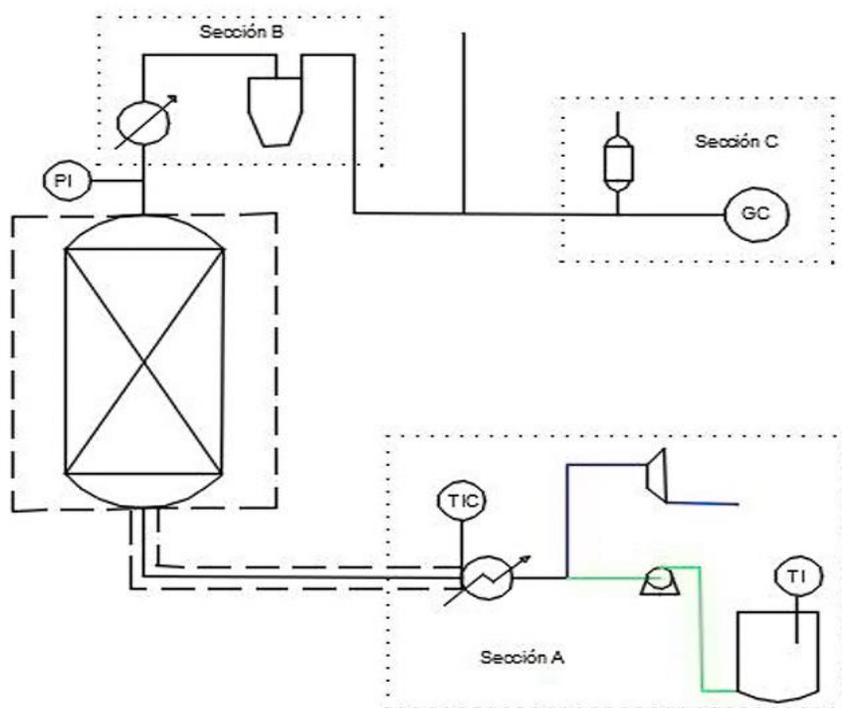


Figura 2.2 Esquema simplificado del sistema de reacción.

La sección B está constituida por equipos para separar las partículas sólidas (char y alquitranes con alto peso molecular) y así evitar que estas ocasionen alguna obstrucción en las líneas de proceso, además, esta sección cuenta con un enfriador para retirar el exceso de agua en la corriente para así poder cuantificar por medio de un cromatógrafo de gases los gases producto de reacción. finalmente, en la sección III se encuentra el cromatógrafo de gases y un dispositivo para tomar muestra de los gases.

2.3.3 Procedimiento de operación

- Procedimiento de pre-operación

El primer paso para el arranque y operación de la planta es la verificación de los equipos de seguridad con los que cuenta el laboratorio, se debe de hacer una revisión de los siguientes puntos antes del arranque de la planta:

- Características del sistema (Materia prima y condiciones de operación).
- Verificación de los dispositivos de seguridad (extintores y alarmas contra incendio).
- Plan de evacuación de las instalaciones.
- Revisión del funcionamiento de los servicios auxiliares de la microplanta.
- Revisión de los instrumentos de control.
- Revisión del equipo de proceso.

El personal que opere la microplanta debe estar capacitada y tener conocimiento de las líneas de proceso.

Posteriormente de realizar las actividades anteriores se debe hacer una inspección en las líneas para verificar que no exista alguna fuga en el sistema de reacción, así mismo, se debe hacer una inspección en las válvulas del sistema.

- Materia prima y productos de reacción

En la tabla 2.6 se muestran las materias primas y los productos que se esperan generar en la reacción de gasificación de la biomasa para la producción de hidrógeno.

Tabla 2.6 Materia prima y productos de reacción.

Materia prima	Fase	Producto de reacción	Fase
CMC	Sólido	Hidrógeno	Gas
Aire comprimido	Gas	Metano	Gas
Vapor de agua	Gas	Dióxido de carbono	Gas
----	----	Monóxido de carbono	Gas
----	----	Alquitranes	Líquido
----	----	Char	Sólido

Antes de operar la planta, es importante tener conocimiento de los riesgos y de las características de estas sustancias.

- Procedimiento de operación

Posteriormente de haber realizado las tareas establecidas en los puntos anteriores, se procede con el arranque de la microplanta.

Antes de encender el horno del reactor, se recomienda enchaquetar la línea de alimentación al reactor con cintas de calentamiento y con materiales aislantes para evitar pérdidas significativas de calor en la línea de alimentación. La cinta de calentamiento debe ir conectada en un controlador de temperatura.

Antes de introducir las materias primas, el reactor se debe encontrar en las condiciones de operación establecidos en la tabla 2.6 y el catalizador ya debe estar introducido en el interior del reactor tubular. En el anexo C se muestra el procedimiento para programar el horno de calentamiento del reactor. El tiempo estimado en llegar a la temperatura de reacción es aproximadamente 1 hora con 30 min.

Cuando el horno del reactor se encuentre a la temperatura de 450 °C se procede a medir los flujos de aire y de agua que van a la alimentación del reactor, debido a que no se disponen de instrumentos más sofisticados para la medición de los reactantes, esta se hace de forma manual por lo que es necesario hacer estas mediciones con tiempo de anticipación. Es importante hacer la medición de agua en estado líquido y sin la carboximetil celulosa de sodio (con el fin de evitar pérdidas de la CMC).

Cuando la temperatura se encuentre a 500 °C se debe encender la parrilla eléctrica para hacer un precalentamiento del agua y de la carboximetil celulosa de sodio, manteniendo una temperatura de 35°C a 38°C en el vaso donde se encuentran almacenadas.

El sistema de enfriamiento de los productos de reacción se debe introducir cuando la temperatura del reactor haya alcanzado los 800 °C

Finalmente, cuando la temperatura del reactor este en un rango de 790 °C a 800 °C se comienza a alimentar el reactor con las materias primas.

La reacción de gasificación del CMC para la producción de hidrógeno tiene como duración de 5 horas.

- Procedimiento de post-operación

Posteriormente, a las 5 horas de reacción se deja de suministrar el flujo de aire, el flujo de alimentación agua/CMC concluyó por lo que es recomendable desconectar la bomba que suministra estos reactantes y así mismo cerrar las válvulas de alimentación.

El sistema de enfriamiento de los productos de reacción se debe de dejar de suministrar cuando la temperatura del reactor haya alcanzado los 500 °C con el fin de impedir que los productos de reacción salgan con la temperatura suficiente para romper el contenedor de sólidos.

Por ningún motivo el horno debe ser abierto el mismo día que se efectuó la reacción ya que se corre el riesgo de sufrir alguna quemadura, así mismo el reactor no debe ser desconectado de las líneas de proceso, ya que se puede correr el riesgo de que el hidrógeno contenido se pueda quemar con la temperatura del reactor.

Para efectuar los cambios del catalizador y de la limpieza del reactor se debe hacer el día posterior a la reacción.

Capítulo III

3 Resultados y Discusiones

3.1 Determinación de las propiedades del carburo de molibdeno

3.1.1 Difracción de Rayos X (Mo_2C)

En la figura 3.1 se muestran los resultados correspondientes a las mezclas de los precursores del carburo de molibdeno. Estos resultados muestran que en ambos precursores existe una actividad cristalina baja. Esta baja actividad cristalina se atribuye principalmente a la mezcla molecular en la fase de solución acuosa, la cual forma productos en fase amorfa [61,62]. Sin embargo, el tratamiento térmico a temperaturas altas, muestran la actividad cristalina correspondiente a la fase hexagonal y a la fase cúbica del carburo de molibdeno, tal como se muestra en la figura 3.2 y 3.3.

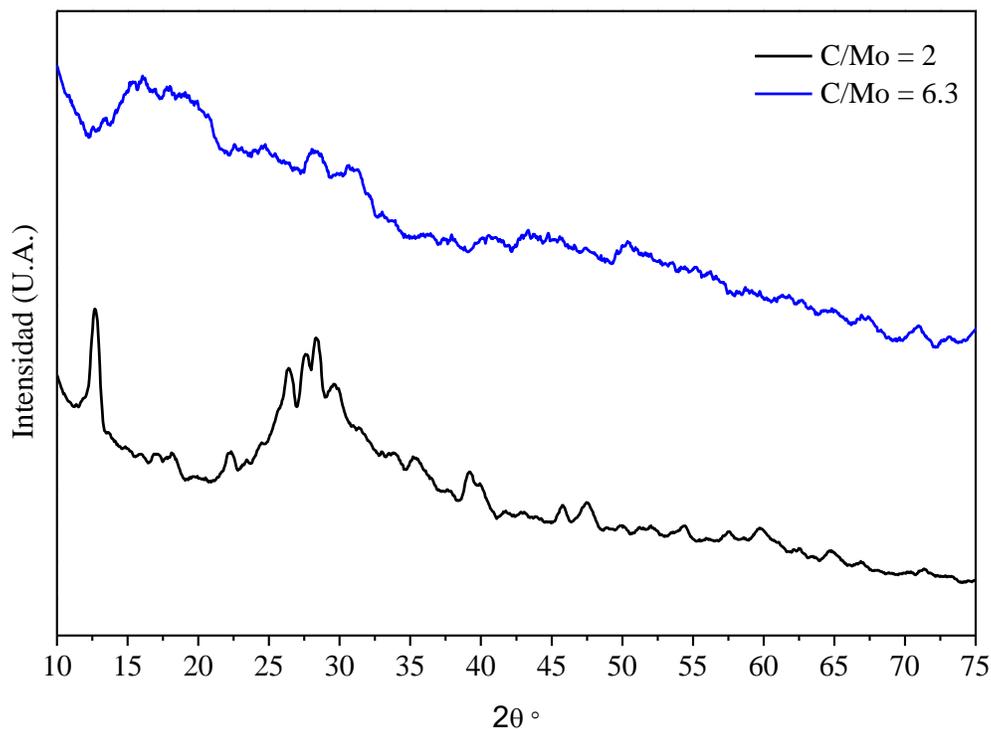


Figura 3.1 Patrones de difracción de rayos X correspondientes a la solución de heptamolipdato de amonio y sacarosa secados a 110 °C.

En la figura 3.2 se muestra los perfiles de difracción de las muestras de carburo de molibdeno sintetizadas con diferentes relaciones molares C/Mo. Se puede observar que el carburo de molibdeno en con relación $C/Mo = 1$ muestra picos característicos del dióxido de molibdeno y trazas de Mo_2C en fase beta. De acuerdo a los resultados presentados por Guzman y colaboradores [63], este comportamiento se atribuye a la baja conversión del MoO_2 en Mo_2C debido al bajo contenido de carbon en la muestra. Por otra parte la presencia del dióxido de molibdeno en la muestra se atribuye a que es una especie que se presenta antes de que ocurra la carbonización de las muestras tal como se representa en la reacción 8 [64].

En la muestra de carburo de molibdeno con relación molar $C/Mo = 2$ presenta picos característicos correspondientes a la estructura hexagonal [62].

Finalmente, la muestra sintetizada con una relación molar C/Mo corresponde al carburo de molibdeno en fase alfa [62]. En la tabla 3.1 se muestran la fase y la estructura de los resultados obtenidos de estas muestras.

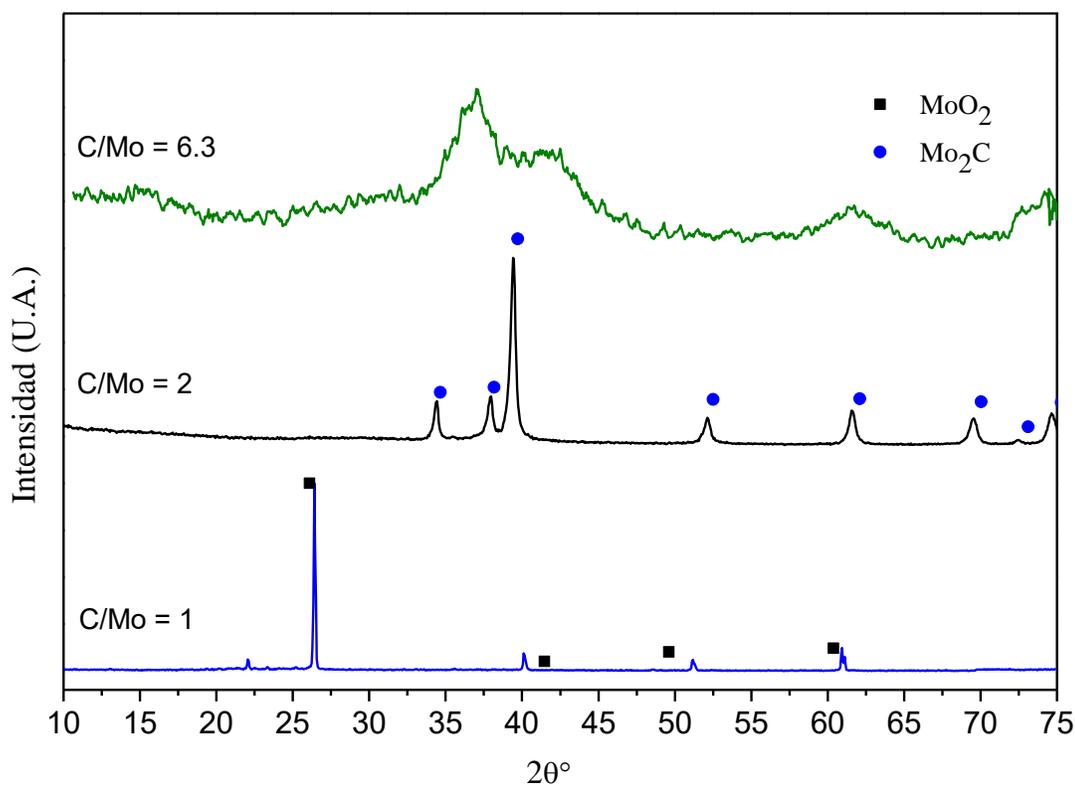


Figura 3.2 Perfiles de difracción de rayos X correspondientes las muestras de carburo de molibdeno con diferentes relaciones molares C/Mo.

Tabla 3.1 Fases obtenidas con diferentes relaciones molares C/Mo.

Relación C/Mo	Fase	Estructura cristalina
1	MoO ₂	Monoclinica
2	β-Mo ₂ C	Hexagonal
6.3	α-Mo ₂ C	cúbica



En la figura 3.3 se muestran los perfiles de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de carburo de molibdeno en fase beta sintetizadas a 700, 800 y 900 °C. En estos perfiles de difracción de rayos X muestran que los picos corresponden al carburo de molibdeno en fase beta al presentar sus picos característicos a 34.65, 38.18, 39.72, 52.51, 62.11, 70.05 73.12 75.29 y 76.29° ángulos 2θ, con sus planos (100), (002), (101), (012), (110), (013), (200), (112) y (201) respectivamente.

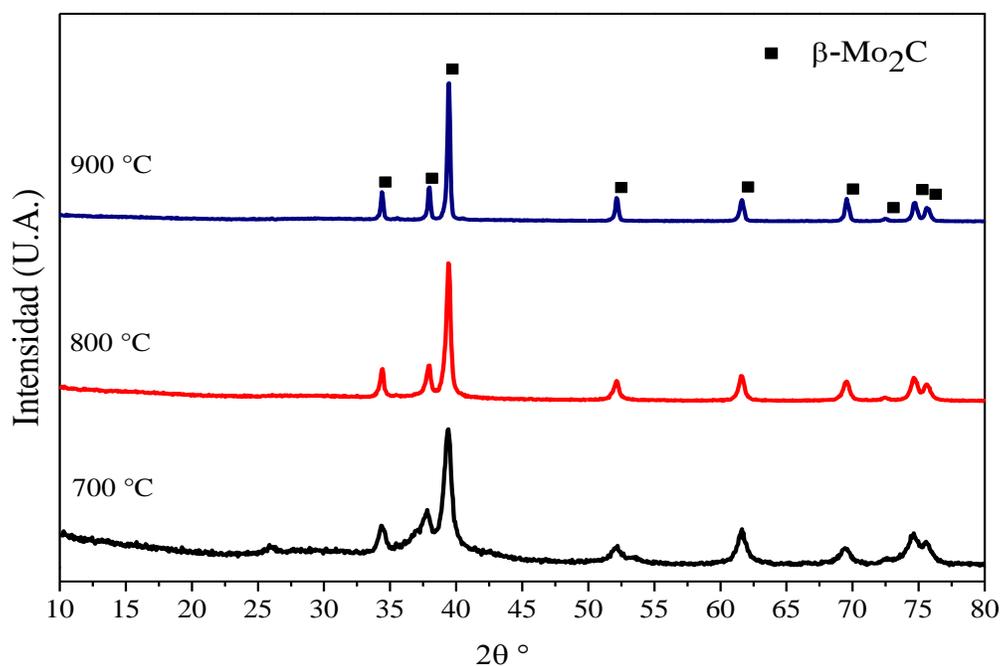


Figura 3.3 Perfiles de difracción de DRX de las muestras de Mo₂C sintetizadas con una relación molar C/Mo = 2 a diferentes temperaturas de calcinación.

En la figura 3.3 se puede observar una disminución en el ancho del pico (FWHM) más intenso correspondiente al plano (101) con el aumento de la temperatura de síntesis, esto probablemente se debe a un aumento en los tamaños del cristalito por aglomeramiento de partículas. En la tabla 3.2 se muestran los tamaños de cristalito determinados por la ecuación de Scherrer [65].

Tabla 3.2 Tamaños de partícula de las muestras de Mo₂C.

Temperatura (°C)	FWHM	Tamaño de cristalito (nm)
700	0.78078	10.84
800	0.3970	21.31
900	0.25104	33.70

3.1.2 Microscopia electrónica de barrido-EDS (Mo₂C)

En la figura 3.4, 3.5 y 3.6 se muestran las imágenes por microscopia electrónica de barrido correspondientes al carburo de molibdeno sintetizado a 700, 800 y 900 °C. En estas imágenes se pueden observar partículas con formas geométricas irregulares, al igual se puede observar aglomeramiento de partículas sobre la superficie del material, provocando tamaños de partículas grandes. Por otra parte, en todos los casos se puede observar una superficie similar a la del carbon grafitico de forma sintetica [66] con particulas metálicas correspondientes al molibdeno sobre esta superficie gráfrica.

En las muestras del materiales calcinados a 700 y 800 °C se puede observar porosidad debido a la sinterización del material por efecto de la síntesis a elevadas temperaturas con rampas de calentamiento elevadas. Sin embrago, en las muestras del material calcinado a 900 °C, la porosidad disminuye a simple vista.

De acuerdo al análisis de espectroscopia de dispersión de energía (EDS) [Figuras 3.4 d), 3.5 d) y 3.6 d)] muestran la composición química elemental de las muestras calcinadas a 700, 800 y 900°C, la cual corresponden a carbón y molibdeno con una relación promedio de C/Mo de 1.93; aun a esta relación molar la fase hexagonal se encuentra presente.

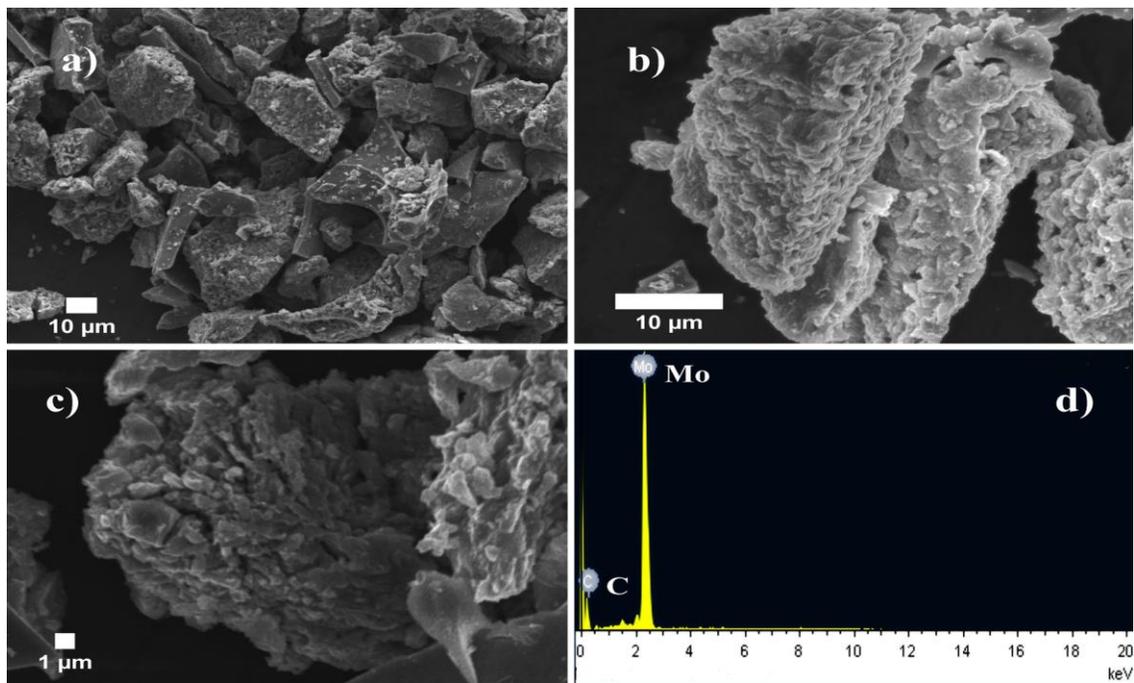


Figura 3.4 Microscopia SEM correspondientes a las muestras de carburo de molibdeno sintetizadas a 700 °C a) 650 X, b) 2,300 X, c) 4,300 X y d) EDS.

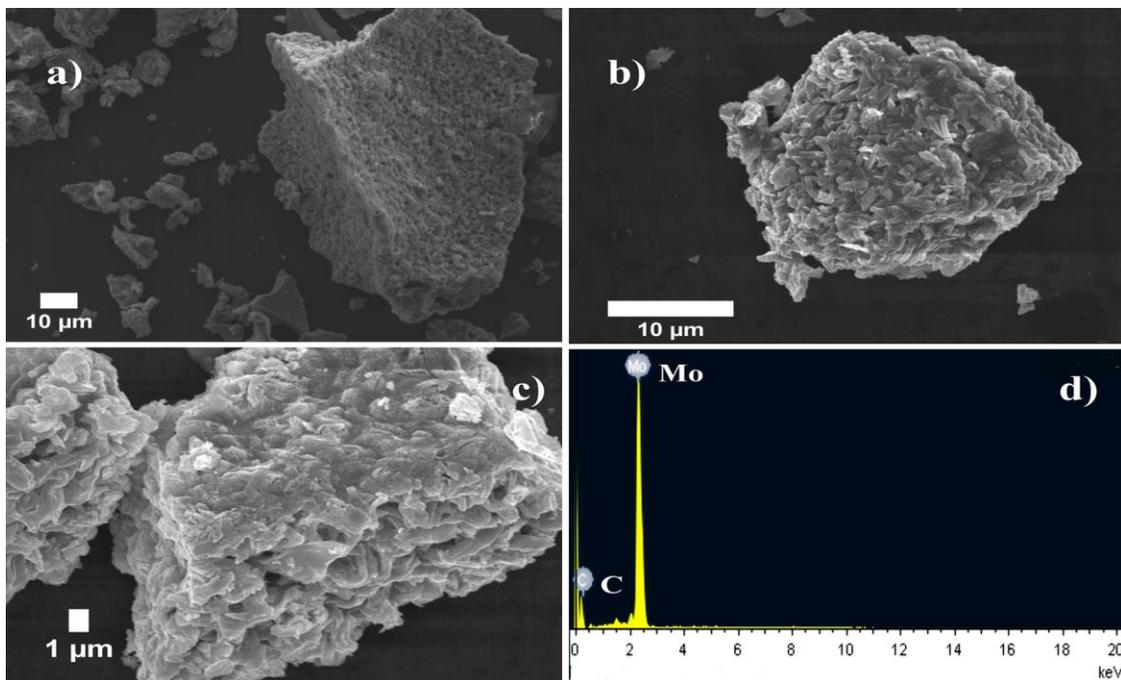


Figura 3.5 Microscopia SEM correspondientes a las muestras de carburo de molibdeno sintetizadas a 800 °C a) 800 X, b) 2,700 X, c) 4,300 X y d) EDS.

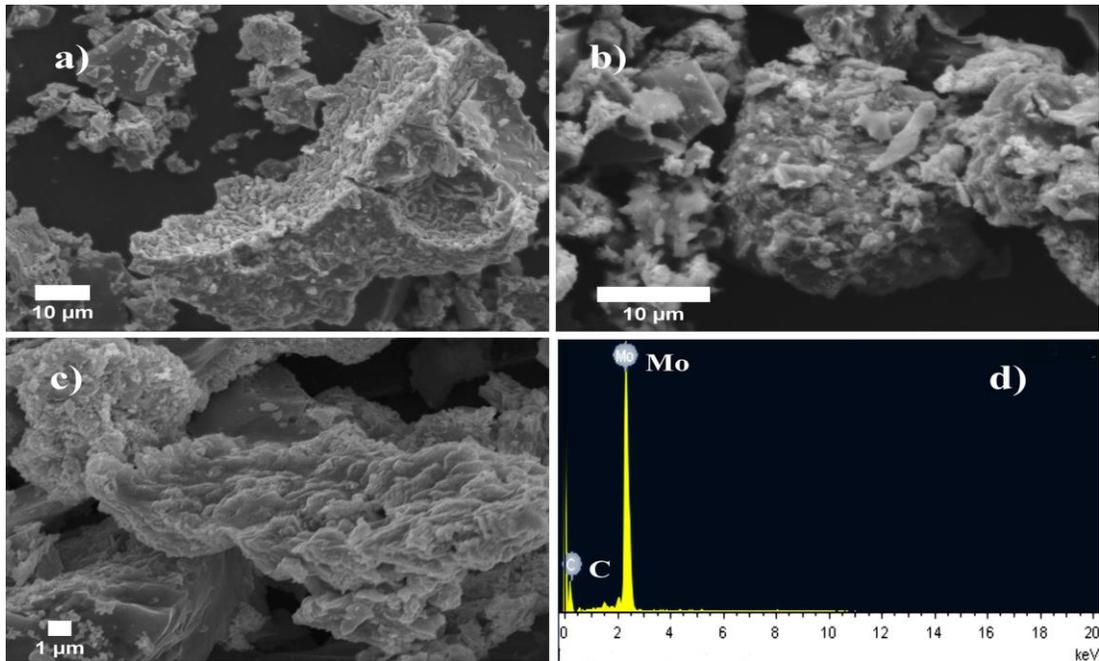


Figura 3.6 Microscopia SEM correspondientes a las muestras de carburo de molibdeno sintetizadas a 900 °C a) 1200 X, b) 2,500 X, c) 4,000 X y d) EDS.

3.2 Determinación de las propiedades de la fase activa y del promotor (Mo₂C-Ni)

3.2.1 Difracción de Rayos X (Ni-Mo₂C)

En la figura 3.7 se muestran los perfiles de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de carburo de molibdeno con diferentes cantidades de níquel. Los perfiles de difracción de rayos X muestran picos característicos del carburo de molibdeno con fase hexagonal, al presentar picos a 34.65, 38.18, 39.72, 52.51, 62.11, 70.05 73.12 75.29 y 76.29° ángulos 2θ , con sus planos (100), (002), (101), (012), (110), (013), (200), (112) y (201) respectivamente. Además se puede apreciar en los patrones de difracción picos característicos del carburo de níquel con estructura cristalina trigonal; estos picos de corresponden a los ángulos 42.03, 45.12, 59.16 y 71.97 ° 2θ con sus planos (006), (113), (116) y (300). En la figura 3.7 se pueden observar picos característicos del grafito con estructura cristalina ortorrómbica; estos picos corresponden a los ángulos 25.86, 30.22, 37.03, 40.19, 50.87, 53.55, 64.62, 72.93, 73.22 y 77.09 ° 2θ , cuyos planos corresponden (110), (111), (021), (112), (202), (113), (132), (223), (024) y (204) respectivamente. Por otra parte, en la figura 3.8 se muestran los patrones de

difracción de las muestras con cargas de níquel de 20 y 25 % en peso, en ellas se puede observar el contenido de dióxido de molibdeno, trazas de carburo de molibdeno en fase beta y carburo de níquel. Estos resultados en las muestras con cargas de níquel de 20 y 25 % en peso se deben al alto contenido níquel en el material provocando una disminución en la relación molar C/Mo atribuido a una carbonización incompleta del trióxido de molibdeno. Por lo tanto, para asegurar la formación de la fase hexagonal en estos materiales (Figura 3.7) es necesario agregar un exceso de sacarosa para compensar el carbón que reacciona con el níquel. Es por ello que se atribuye la presencia de grafito en las muestras M20 y M25 en los difractogramas mostrados en la figura 3.7

Al igual que en la figura 3.3 se puede observar un disminución en los tamaños del ancho medio del pico más alto, correspondiente al carburo de molibdeno a $39.72^\circ 2\theta$ con un plano de (101), se puede observar en la tabla 3.3 los tamaños de partícula de los materiales Ni-Mo₂C calculados por la ecuación de Scherrer [65].

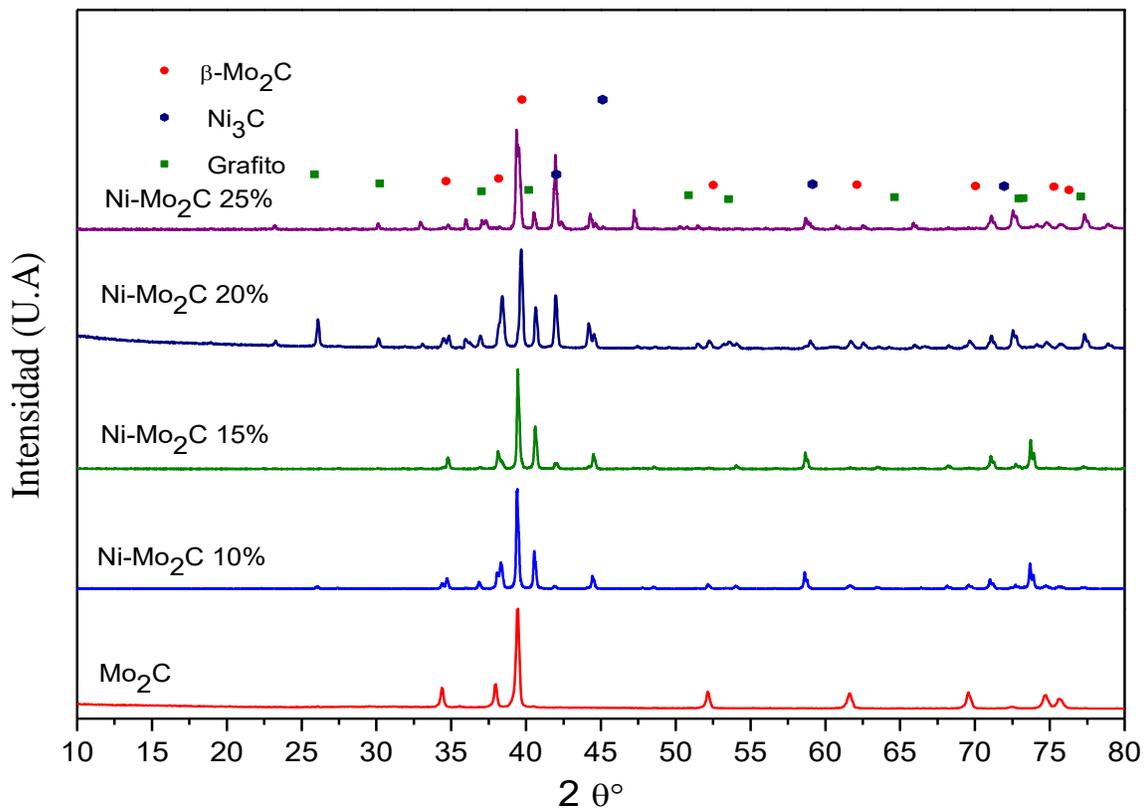


Figura 3.7 Perfiles de difracción de rayos X correspondientes a las muestras de carburo de molibdeno dopados con diferentes cargas de níquel.

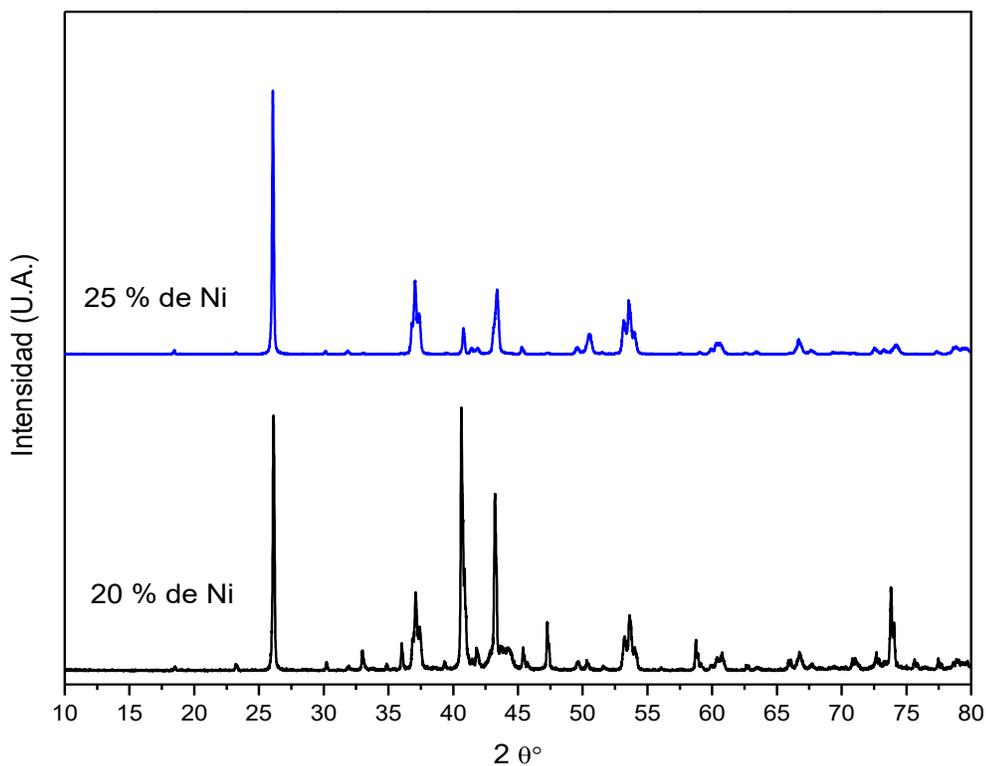


Figura 3.8 Perfiles de difracción de rayos x correspondientes a las muestras Ni-Mo₂C con cargas de níquel de 20 y 25 % sin exceso de sacarosa.

Tabla 3.3 Tamaños de cristalito correspondientes a las muestras de Ni-Mo₂C calculados por la ecuación de Sherrer a 39.40° 2θ y con un plano de (101).

Contenido de Ni %	FWHM	Tamaño de cristalito (nm)
0	0.25104	33.70
10	0.1932	43.94
15	0.1883	45.10
20	0.2913	36.73
25	0.32521	26.02

3.2.2 Determinación de propiedades texturales.

En la tabla 3.4 se muestran las propiedades texturales de las muestras correspondientes al carburo de molibdeno modificado con níquel.

Tabla 3.4. Propiedades texturales de las muestras de Ni-Mo₂C.

Contenido de Ni (%)	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
0	0.83	0.0082	393
10	1.8	0.0054	118
15	6.0	0.0099	67
20	0.25	0.0021	34
25	2.7	0.0055	83

Los resultados muestran un incremento en el área superficial de los materiales de Ni-Mo₂C en comparación con el material de Mo₂C y Ni-Mo₂C 20% (M0 y M20); sin embargo el área superficial de estos material es muy baja, esto se puede atribuir a un posible aglomeramiento de material (para el caso de la muestra M20) y al recubrimiento de la superficie del material ocasionado por la cantidad de níquel [67], así mismo el comportamiento decreciente en el tamaño del diámetro de poro de las muestras de Ni-Mo₂C pueden estar relacionado por el recubrimiento de la superficie de estas muestras. De acuerdo a los resultados de difracción de rayos X, se pueden observar picos intensos y bien definidos de carburo de níquel y de grafito, por lo que existe la posibilidad de que ese recubrimiento en la superficie de debe a la formación de compositos (Mo₂C + Ni₃C + C). La formación de estos compositos se puede atribuir a la saturación de Ni y C en la estructura intersticial del carburo de molibdeno.

En la figura 3.9 se puede observar una tendencia definida en el tamaño de cristalito en las muestras de Ni-Mo₂C, este comportamiento se atribuye principalmente a la variación de las cargas iniciales de níquel y de molibdeno. Además, al ir incrementando la cantidad de níquel, el tamaño debe ir decreciendo debido a que el níquel presenta un menor radio atómico que el molibdeno.

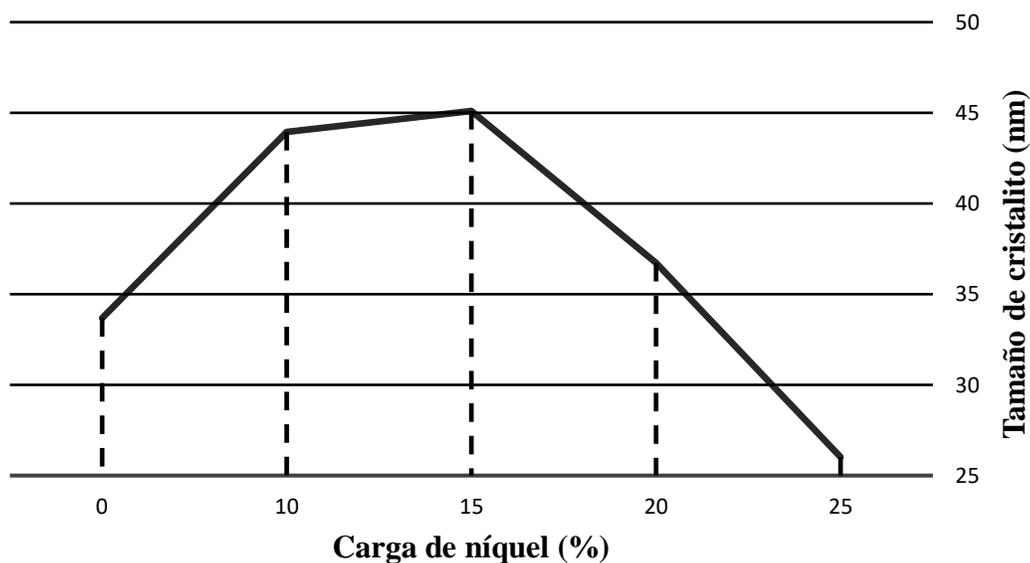


Figura 3.9 Tamaños de cristalito de las muestras correspondientes al material Ni-Mo₂C.

3.2.3 Microscopia electrónica de barrido-EDS

En las figuras 3.10, 3.12, 3.14 y 3.16 se muestran las imágenes por microscopia electrónica de barrido correspondientes a las muestras de Ni-Mo₂C, la resolución de las imágenes es 10,000, 30,000, 40,000 y 60,000 X respectivamente.

En todas las muestras de Ni-Mo₂C se muestra un recubrimiento en la superficie provocado por la saturación de la estructura intersticial del carburo de molibdeno, por lo tanto, no se pueden apreciar estructuras porosas en las imágenes. En los materiales Ni-Mo₂C con cargas de níquel del 10 y 15 % (figura 3.10 y 3.12) se pueden observar morfologías geométricas irregulares de un paralelepípedo, además en estas imágenes se pueden apreciar aglomerados de los materiales de Ni-Mo₂C. Por otra parte, en los materiales con cargas de Ni de 20 y 25 % (figura 3.14 y figura 3.16) se pueden observar formas geométricas de partículas esféricas irregulares y formas de paralelepípedos irregulares.

En las figuras 3.11, 3.13, 3.15 y 3.17 se muestran los espectros del análisis químico elemental realizados por espectroscopía de energía dispersiva, en estos espectros muestran que las muestras de Ni-Mo₂C están compuestas por molibdeno, níquel y carbón.

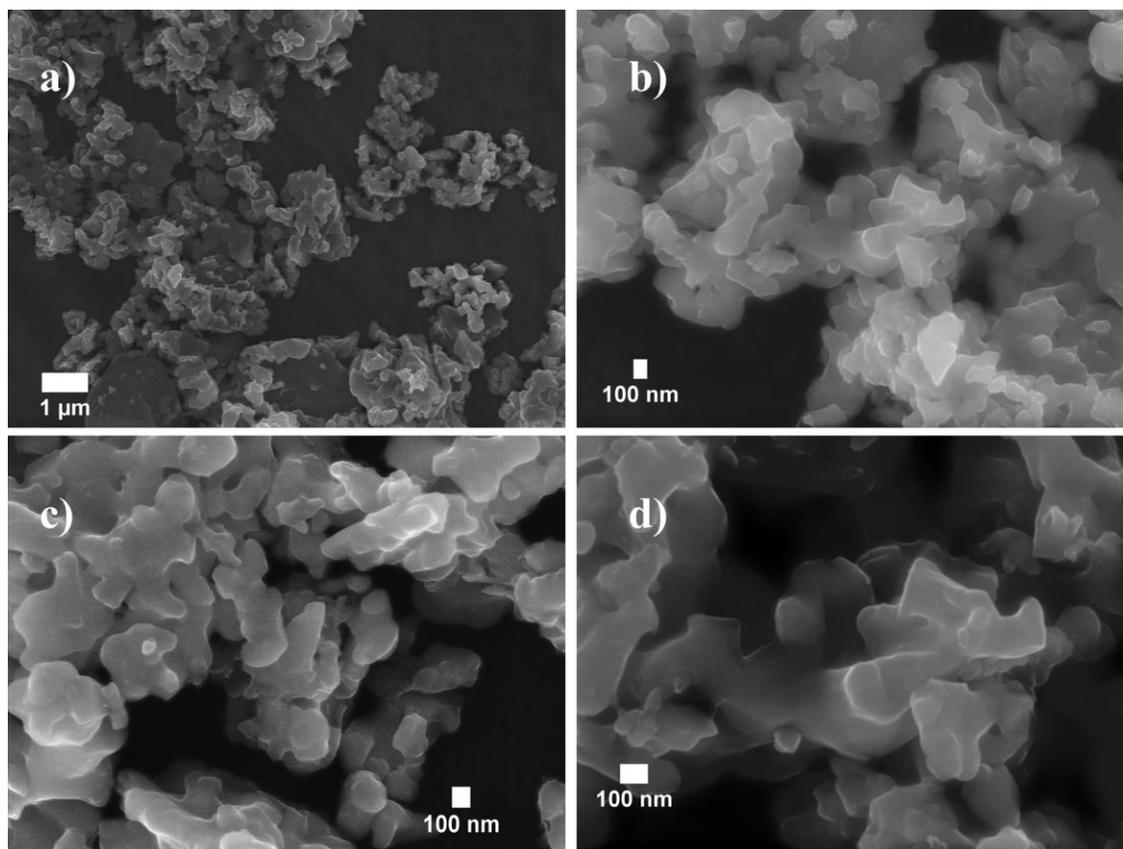


Figura 3.10 Microscopia SEM representativa a la muestra Ni-Mo₂C con 10% en peso de níquel, a) 10,000 X, b) 30,000 c) 40,000 X y d) 60,000X.

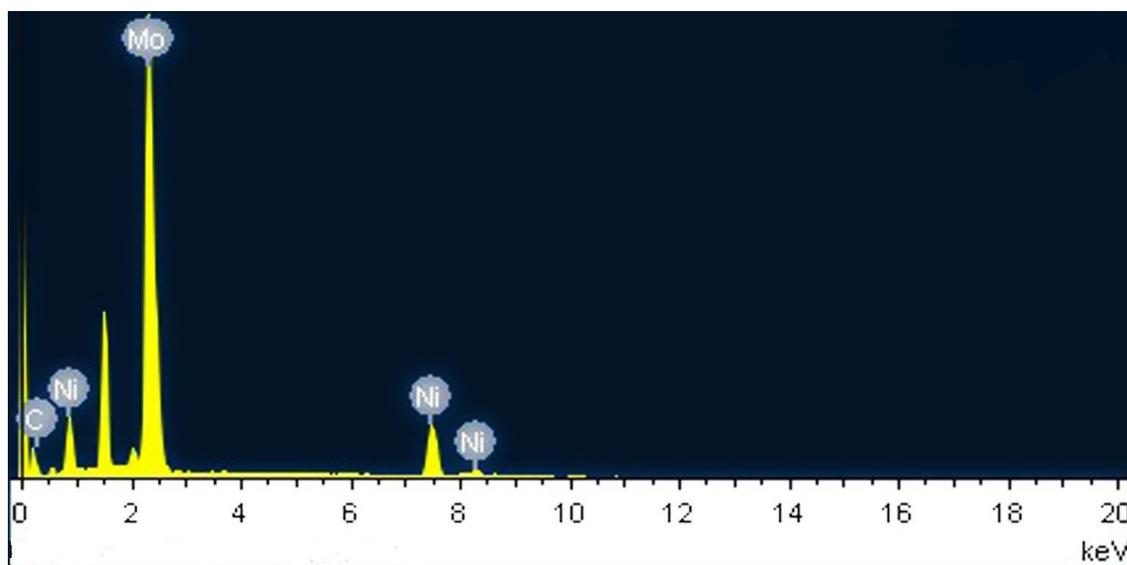


Figura 3.11 Análisis químico elemental representativo a la correspondiente a la muestra Ni-Mo₂C con 10% en peso de níquel.

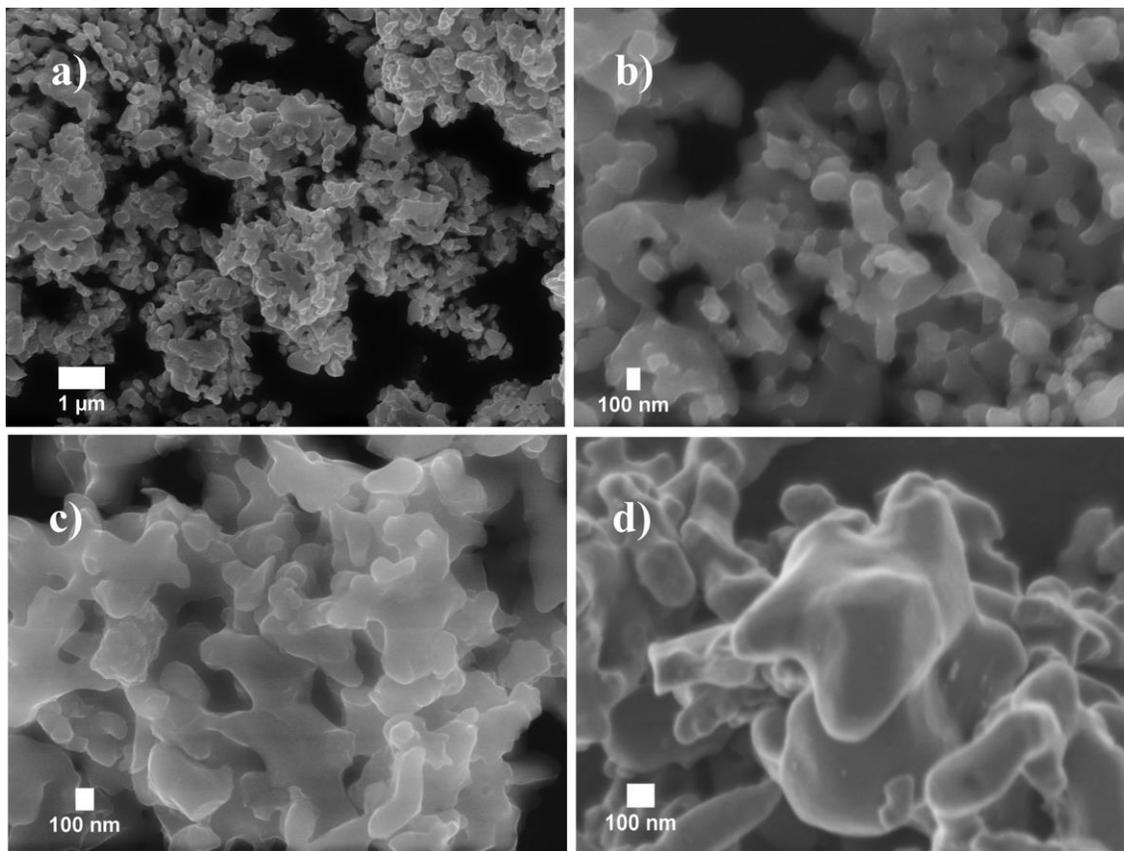


Figura 3.12 Microscopia SEM representativa a la muestra Ni-Mo₂C con 15% en peso de níquel a) 10,000 X, b) 30,000 c) 40,000 X y d) 60,000X.

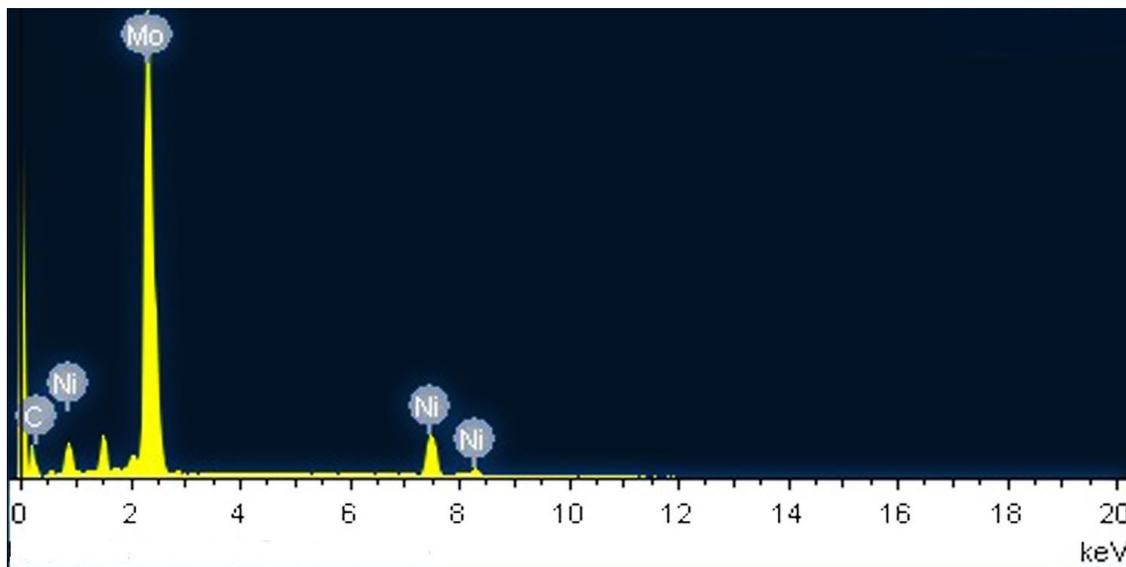


Figura 3.13 Análisis químico elemental representativo a la correspondiente a la muestra Ni-Mo₂C con 15% en peso de níquel.

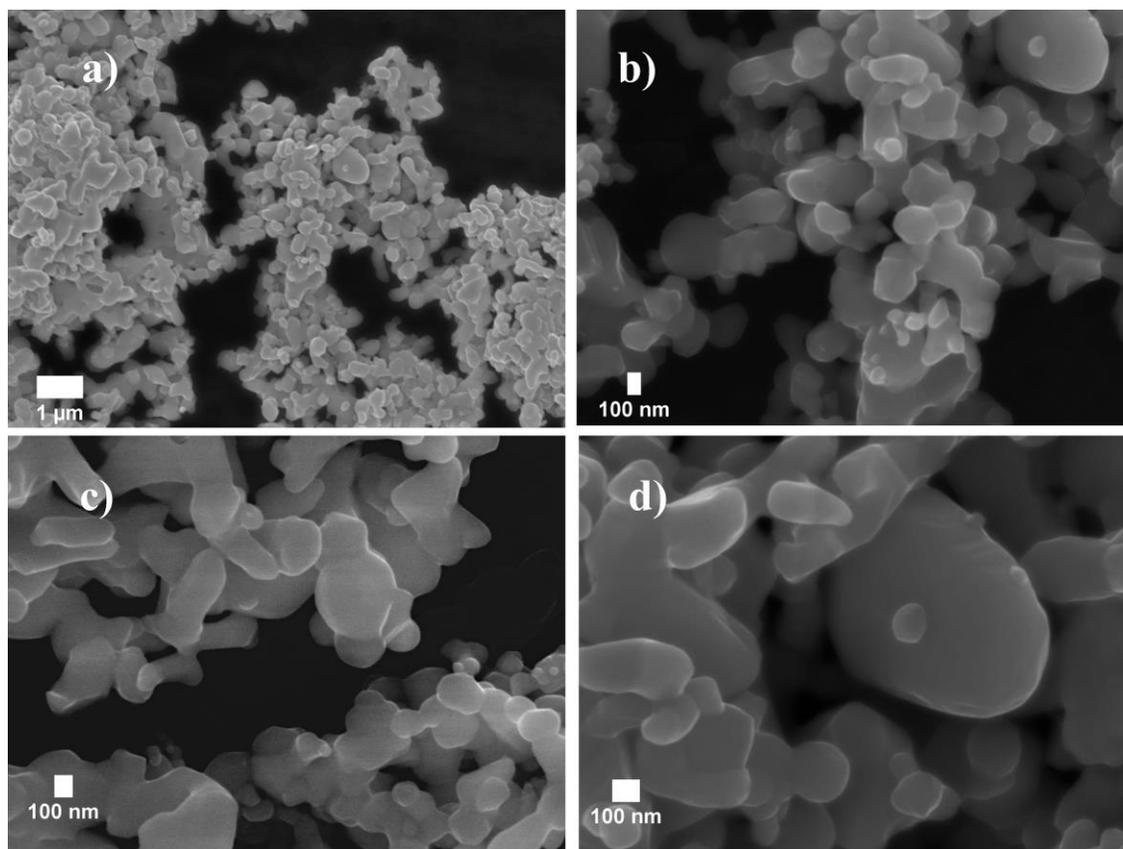


Figura 3.14 Microscopia SEM representativa a la muestra Ni-Mo₂C con 20% en peso de níquel a) 10,000 X, b) 30,000 c) 40,000 X y d) 60,000X.

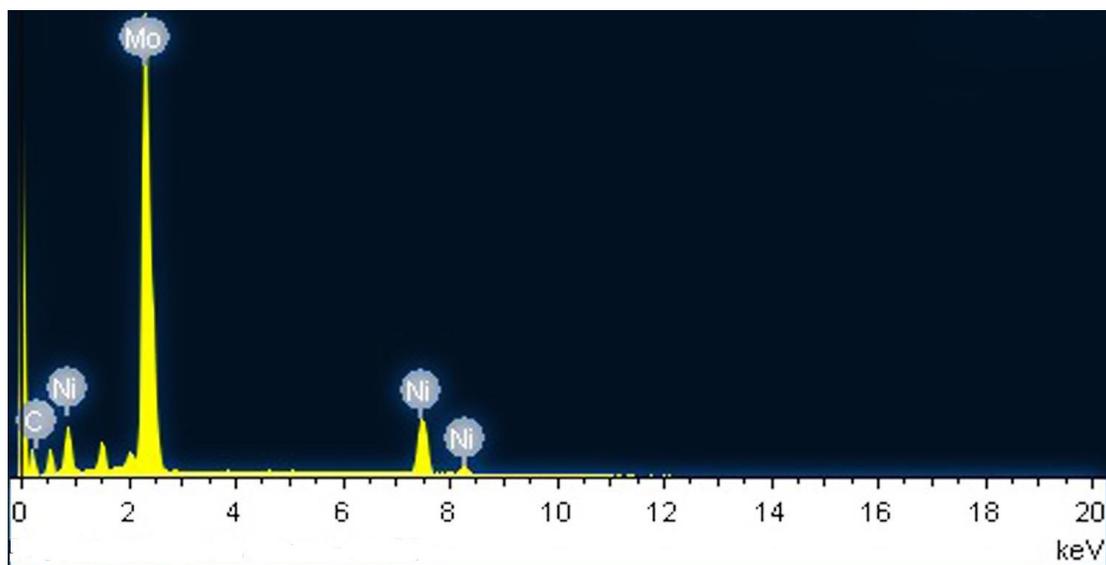


Figura 3.15 Análisis químico elemental representativo a la correspondiente a la muestra Ni-Mo₂C con 20% en peso de níquel.

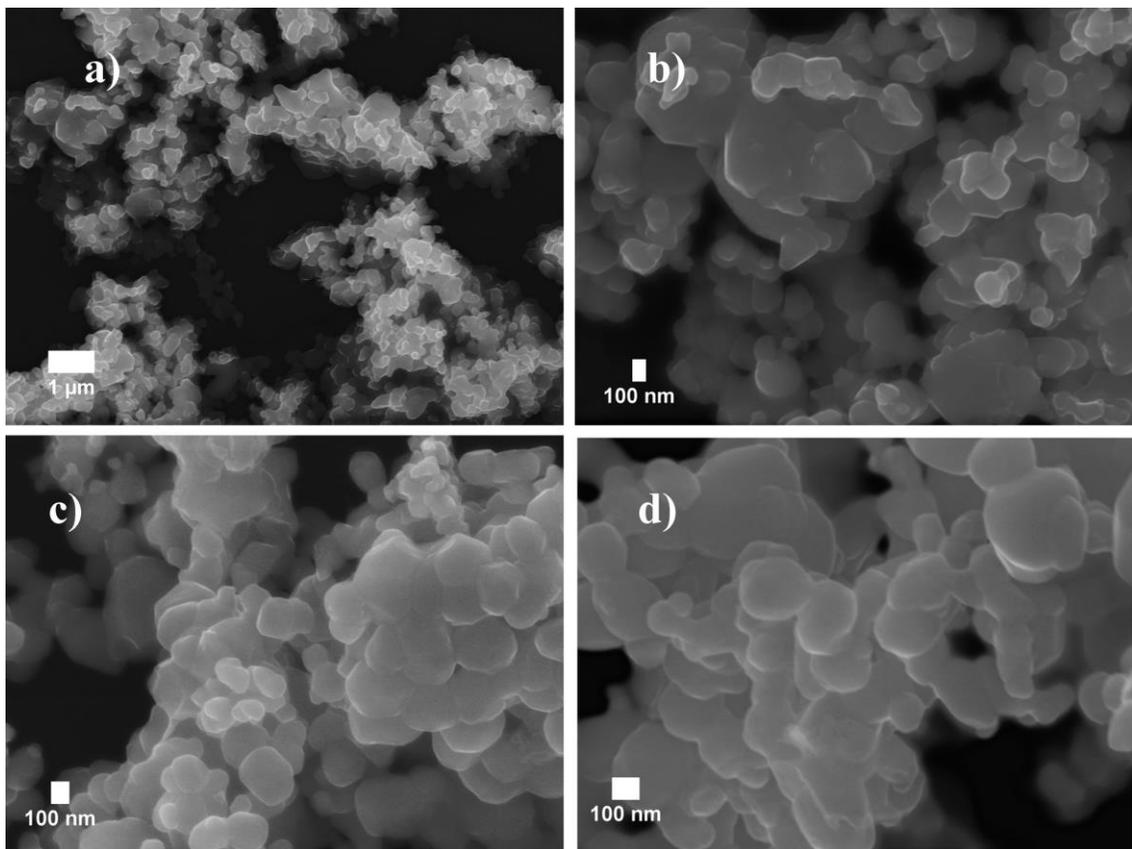


Figura 3.16 Microscopia SEM representativa a la muestra Ni-Mo₂C con 25% en peso de níquel a) 10,000 X, b) 30,000 c) 40,000 X y d) 60,000X.

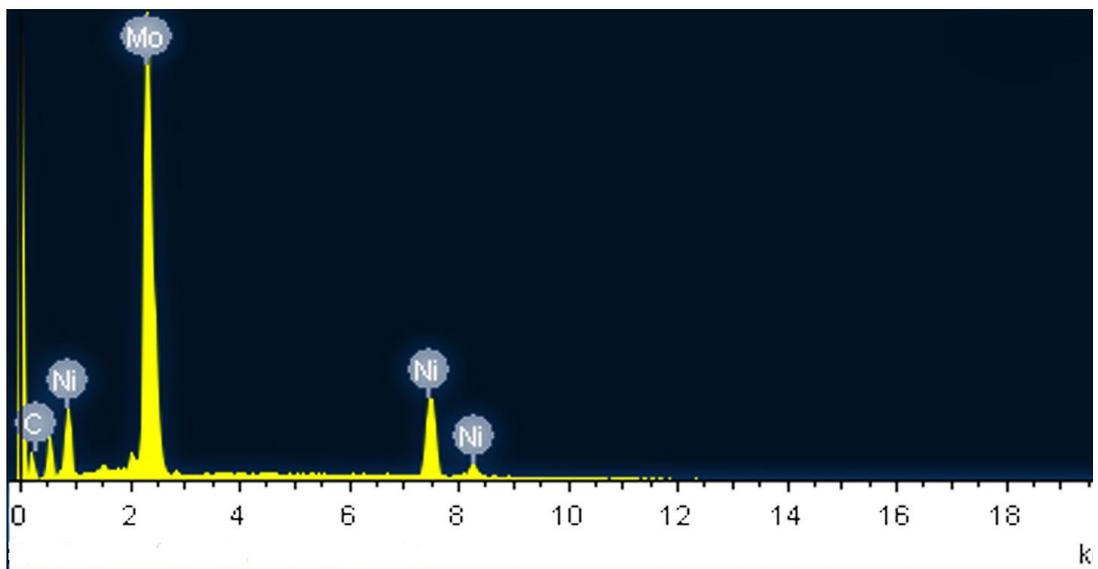


Figura 3.17 Análisis químico elemental representativo a la correspondiente a la muestra Ni-Mo₂C con 25% en peso de níquel.

En la figura 3.18 y 3.19 se muestran la composición atómica y en peso correspondientes a las muestras de Ni-Mo₂C. La composición atómica de las muestras indican un promedio en la relación molar C/Mo = 1.6, aun a esta relación la hexagonal esta presente de acuerdo a los análisis reportados por difracción de rayos X en la figura 3.7.

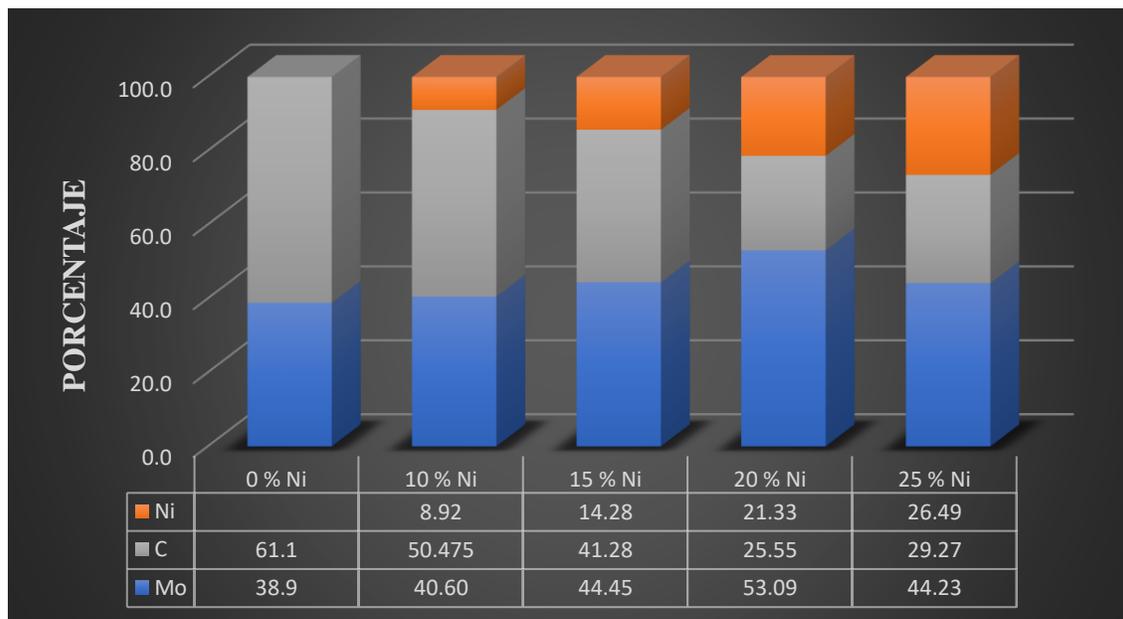


Figura 3.18 Composición elemental de las muestras (% atómico) Ni-Mo₂C.

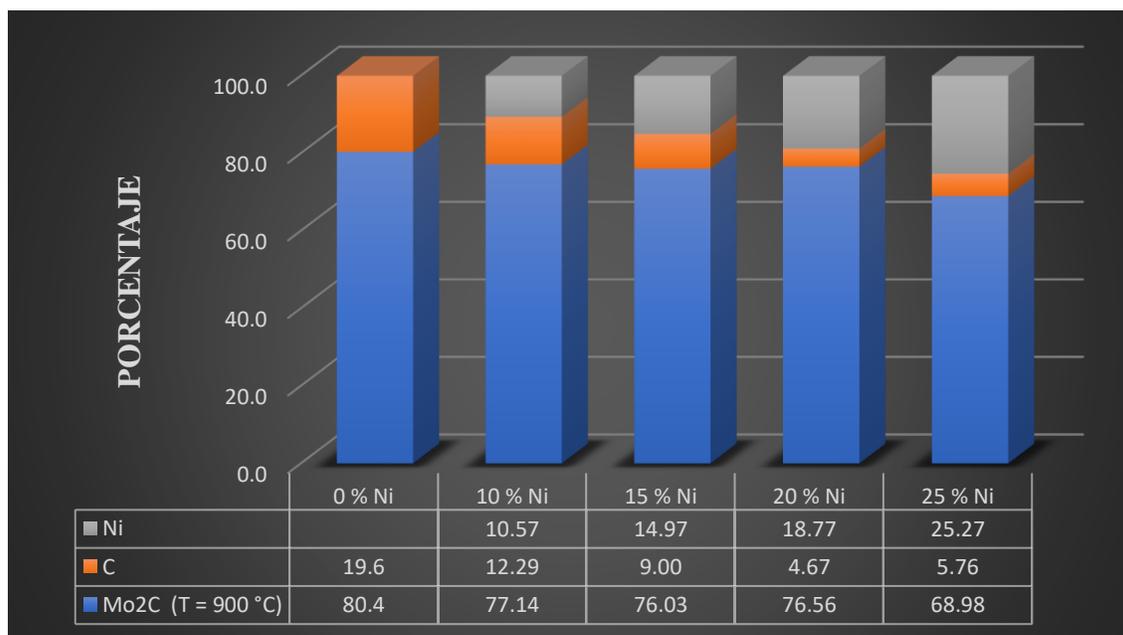


Figura 3.19 Composición elemental de las muestras (% peso) Ni-Mo₂C.

3.3 Determinación de las propiedades del soporte

3.3.1 Difracción de rayos X

Los perfiles de difracción de rayos X para las muestras de hueso calcinado en un rango de temperatura de 700 °C a 900 °C se muestran en la figura 3.20 con un rango de 20° a 60° ángulo 2θ .

Estos patrones corresponden a muestras de hueso antes y después del tratamiento térmico, los patrones de la muestra HA muestran que la actividad cristalina corresponde principalmente al contenido de cristales hidroxiapatita al presentar 6 picos característicos de esta a 25.47°, 31.83°, 39.95°, 46.86°, 48.83° y 53.28° ángulo 2θ , con sus planos (201), (211), (310), (222), (320) y (004) [68].

Los patrones de difracción determinados experimentalmente exhiben una estructura cristalina hexagonal [68] con parámetros de red de $a = 9.4235 \text{ \AA}$ y $c = 6.8852 \text{ \AA}$.

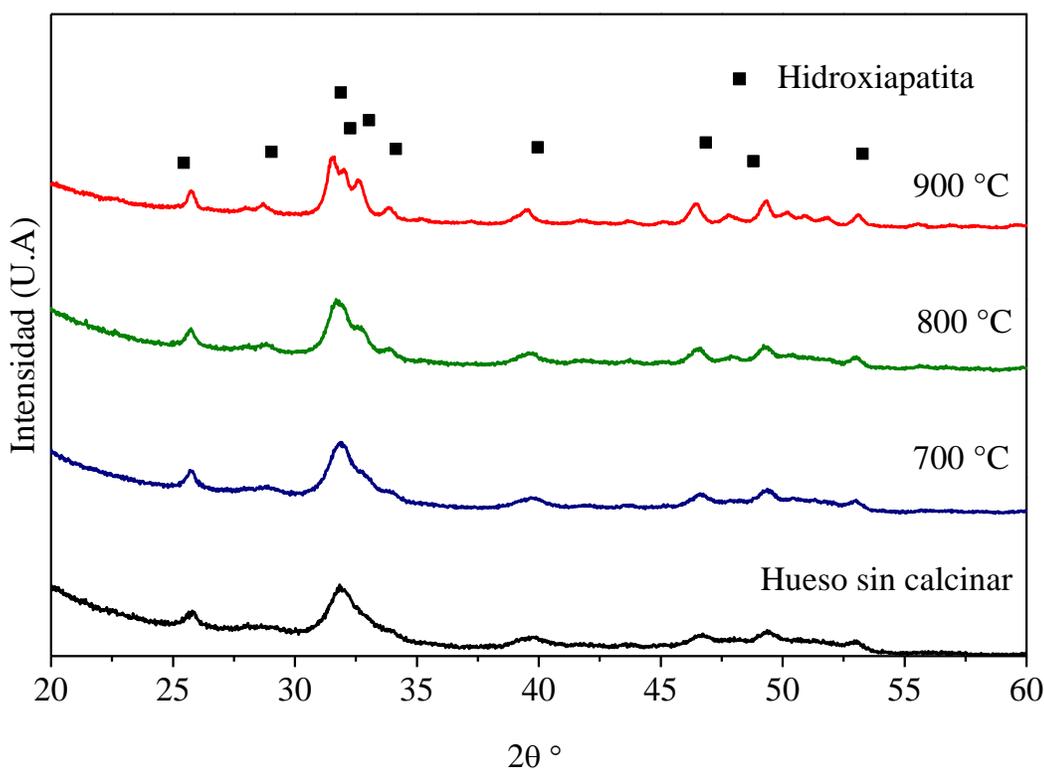


Figura 3.20 Patrones de difracción de rayos X de muestras de hueso tratados térmicamente.

Los difractogramas de la hidroxiapatita extraída presentan un incremento en la altura de los picos con el incremento de la temperatura, y un incremento en el ancho medio de los picos más intensos (FWHM) de las muestras HA-7 y HA-8, por lo que se pueden concluir que hay una disminución en los tamaños de cristalito por sinterización del hueso y/o por la deshidroxilación de las muestras HA-7 y HA-8. En el caso de la muestra HA-9 existe un ligero descenso en el FWHM, esto se atribuye a una aglomeración de cristales por efecto del tratamiento térmico en la extracción de la hidroxiapatita. De acuerdo a *Pat Shipman y colaboradores* [69] determinaron que el tamaño de cristalito se encuentra asociado con la temperatura del tratamiento térmico.

Existen algunos factores químicos que están relacionados con el tamaño de cristalito. Esto incluye la desnaturalización de la matriz ósea que se produce en la pirólisis por eliminación de agua, y por lo tanto los minerales presentes tienden a recrystalizar, otro factor es la eliminación de las redes fibras de colágeno [28].

La tabla 3.5 muestran tres posiciones características en los patrones de DRX de las muestras HA-7, HA-8 y HA-9 correspondientes a los picos más intensos y cuyos planos corresponden a los (211), (112) y (202), en ello se pueden observar que hay cambios con en los valores $2\theta^\circ$ con respecto a los establecidos con valores estándar.

Tabla 3.5 Posiciones de los picos de hidroxiapatita tratada térmicamente entre 700 y 900°C.

Muestra	Pico Experimentales ($2\theta^\circ$)	Picos Estándar ($2\theta^\circ$) [68]	Planos (hkl)	FWHM	Diferencia ($2\theta^\circ$)
HA-7	31.86	31.88	(211)	5.66541	0.02
	32.29	32.27	(112)	----	0.02
	34.02	34.15	(202)	----	0.13
HA-8	31.81	31.88	(211)	6.5746	0.07
	32.51	32.27	(112)	----	0.24
	34.12	34.15	(202)	----	0.03
HA-9	31.62	31.88	(211)	3.5953	0.26
	32.67	32.27	(112)	----	0.40
	33.95	34.15	(202)	----	0.20

En las tres muestras se observan fluctuaciones de 0.02 a 0.40 en los ángulos 2θ con respecto a los del material de referencia. Estas fluctuaciones indican que la deshidroxilación de la fase de hidroxiapatita ocurre durante el tratamiento térmico [70].

3.3.2 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier

En la figura 3.21 se muestran los espectros IR de las muestras de hueso antes y después de ser tratadas térmicamente, los espectros de las muestras HA, HA-7, HA-8 y HA-9 muestran bandas características de la adsorción de la hidroxiapatita en la región del infrarrojo medio [68].

El análisis por espectroscopia IR muestran una degradación de la materia orgánica atribuida al tratamiento térmico en las muestras HA-7, HA-8 y HA-9. Las bandas a 2926 cm^{-1} corresponden a fuertes estiramientos provocados por grupos N-H atribuidos a grupos de aminas; estos grupos son representativos de las proteínas.

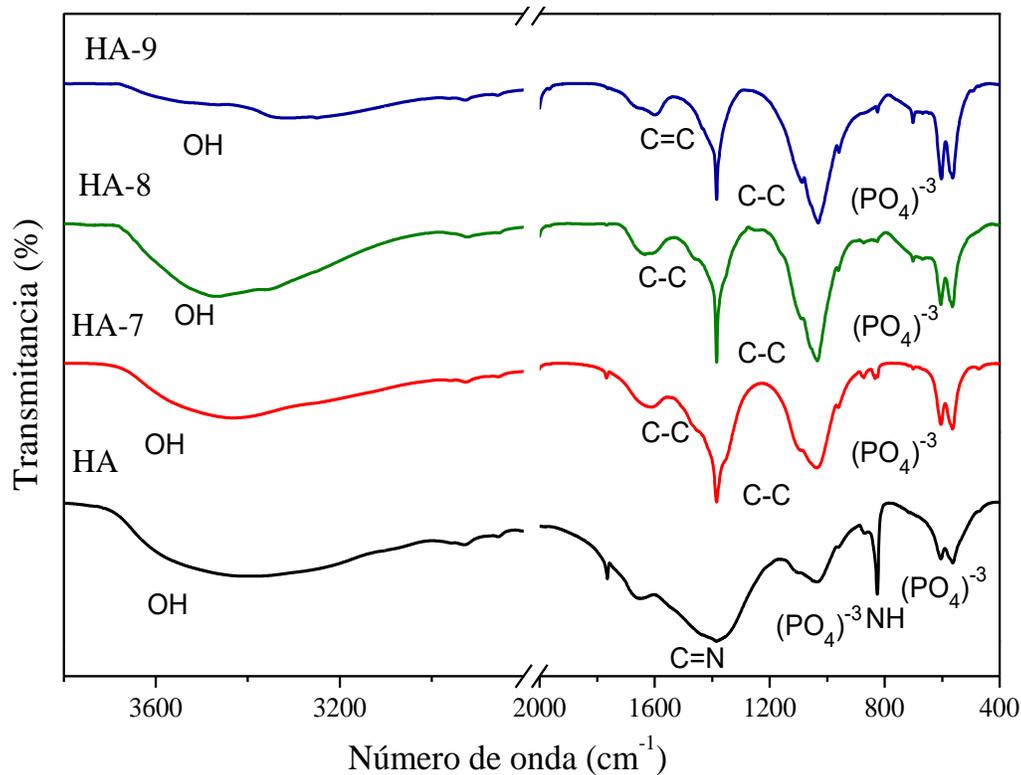


Figura 3.21 Espectros FTIR de huesos antes y después del tratamiento térmico.

Esto se puede confirmar con las bandas a 2430 cm^{-1} y a 2400 cm^{-1} , que confirman la presencia de materia orgánica en el hueso.

Por otra parte, en este análisis se confirma la degradación de la fase de hidroxiapatita provocada principalmente por la eliminación de grupos hidroxilo (OH^{-1}) en el tratamiento térmico; sin embargo, en él espectro de la muestra HA-9 se continúa observando el espectro característico de la hidroxiapatita por lo que se puede concluir que este material es térmicamente estable a 900°C .

Cabe destacar que la señal de la materia inorgánica (grupos PO_4^{-3}) adquiere mayor intensidad en las muestras HA-7, HA-8 y HA-9, debido a la eliminación de la materia orgánica y a la recristalización de los cristales de hidroxiapatita.

3.3.3 Determinación de las propiedades texturales

En la tabla 3.6 se muestran las propiedades texturales del soporte de hidroxiapatita (Muestras HA-7, HA-8 y HA-9). De acuerdo a la literatura reportada, las muestras se encuentran en la clasificación de sólidos mesoporos (2 nm a 50 nm) según la clasificación realizada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) [71,72].

Tabla 3.6 Propiedades texturales del soporte.

Muestra	Área Superficial (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Diámetro de poro (Å)	Tamaño de cristalito (DRX) (nm)
HA	----	----	----	40.41
HA-7	107	0.195	73	14.63
HA-8	58	0.163	112	12.59
HA-9	53	0.130	98	23.00

Los resultados de las propiedades texturales realizados por fisisorción de N_2 muestran una disminución en el área superficial en las muestras de hueso tratados térmicamente, esta disminución es provocada por la sinterización del material a altas temperaturas, estos resultados pueden confirmar que el tratamiento térmico está provocando una recristalización de la hidroxiapatita visto en los resultados mostrados de difracción de rayos X. Por otro lado, se

puede descartar una posible aglomeración del material debido a que los tamaños de cristalito presentan una tendencia en la disminución de tamaños (figura 3.22).

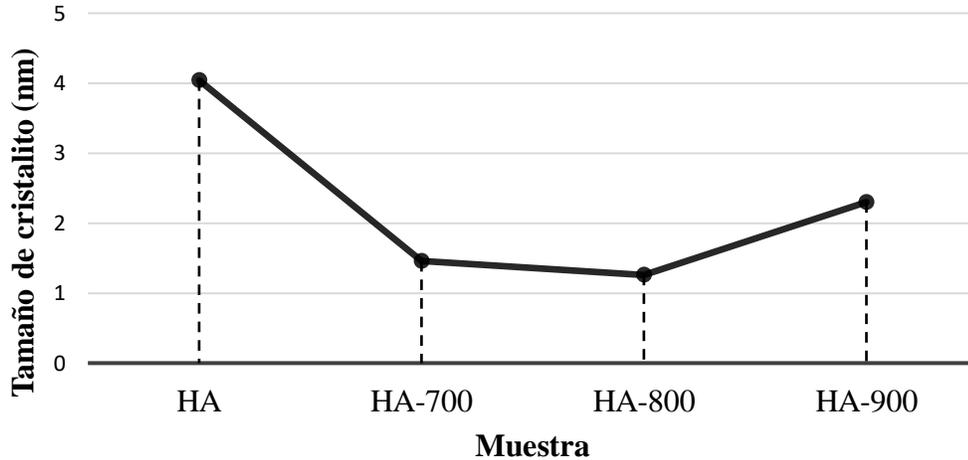


Figura 3.22 Tamaños de cristalito de las muestras correspondientes a las muestras. HA, HA-7, HA-8 Y HA-9.

Los isoterma de adsorción y de desorción de las muestras HA-7, HA-8 y HA-9 se muestran en la figura 3.23, se puede observar que los tres tipos de isoterma corresponden a los materiales mesoporos al presentar una isoterma de tipo III, además, estos materiales presentan un ciclo de histéresis de tipo III, por lo que se puede decir que los poros de estos materiales tienen formas de hendiduras [71,72].

En la figura 3.24 se muestra la distribución del tamaño de poros determinado por el método BJH. Esta distribución de poros muestra que las muestras contienen tamaños de poros variados, es decir se encuentran mesoporos y macroporos en la muestra. Así mismo se puede observar que con el tratamiento térmico se presenta un incremento de los tamaños de poros.

Por otra parte, la sinterización en el material también provoca una disminución en el volumen de poro debido a la degradación o al cierre de los poros en el material, sin embargo, el tratamiento térmico en las muestras de hueso provoca la creación de superficies más porosas [70].

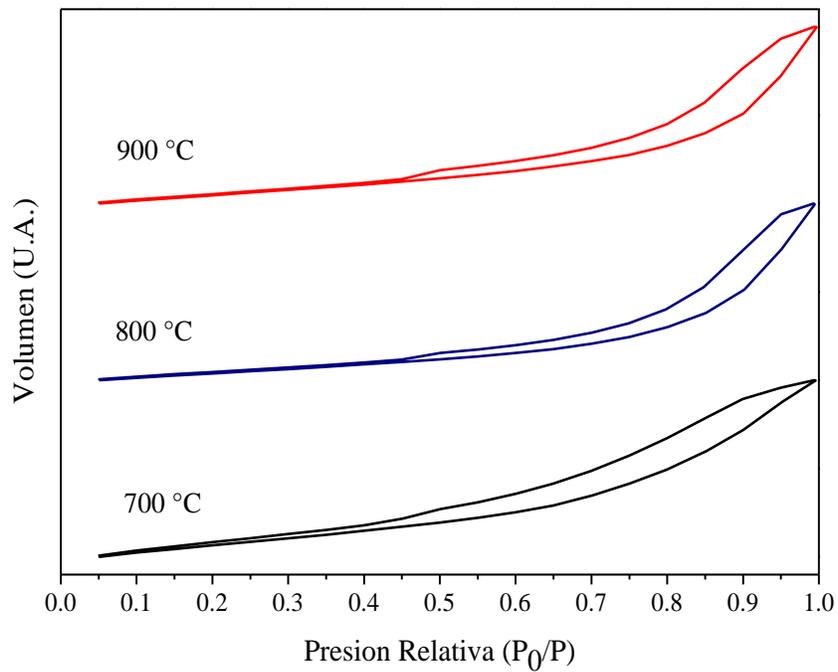


Figura 3.23 Isothermas adsorción y desorción de las muestras de hueso después del tratamiento térmico.

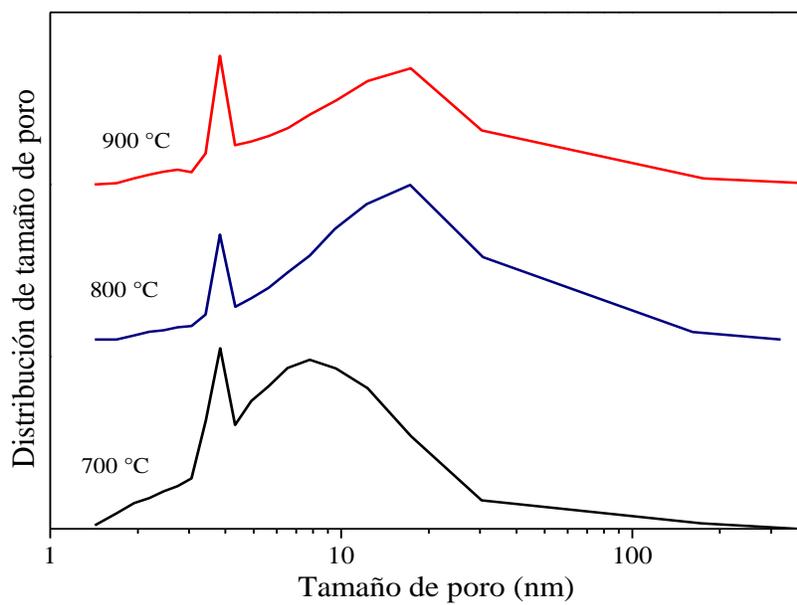


Figura 3.24 Distribución de tamaños de poros por el método BJH de las muestras de hueso después del tratamiento térmico.

3.3.4 Microscopía electrónica de barrido-EDS

En las figuras 3.25, 3.27 y 3.29 muestran las imágenes por microscopia electrónica de barrido de las muestras de hueso posterior a un tratamiento térmico. En las imágenes se muestran comparaciones a 3,500, 6,500, 11,000 y 23,000 X.

En general, en los tres casos las muestras presentan un arreglo geométrico irregular, así mismo todas las muestras presentan estructuras porosas características del sistema Havers provenientes del hueso cortical (material externo del hueso). La porosidad de la hidroxiapatita natural se debe principalmente a este sistema que es donde se deposita el tejido óseo en forma laminar. Así mismo, se le puede atribuir a este sistema como el responsable de la morfología de hendidura en los poros de las muestras HA-7, HA-8 y HA-9.

Se puede observar conforme hay un aumento en la temperatura del tratamiento térmico la superficie del material tiende a ir siendo más porosa, esto es debido a la sinterización del material por la aparente degradación de la hidroxiapatita (deshidroxilación), así mismo el tamaño de los poros va en aumento. En la figura 3.29 d) se puede observar con mayor detalle esas estructuras porosas formadas por efecto del tratamiento térmico a 900 °C. Por otro lado, en las imágenes correspondientes a las muestras HA-7 y HA-8 la superficie de estos materiales no es tan porosa como en la superficie de las muestras HA-9.

En las figuras 3.26, 3.28 y 3.30 se muestran las gráficas del análisis químico elemental, en ellas se puede observar que las muestras HA-7, HA-8 y HA-9 están constituidas principalmente por Ca, O y P, por lo que se puede atribuir en conjunto con los análisis por DRX y FTIR, que el principal componente de las muestras es la hidroxiapatita. En las figuras 3.31 y figura 3.32 muestran el contenido de estos elementos en las muestras HA-7, HA-8 y HA-9.

La relación molar Ca/P de las muestras HA, HA-7, HA-8 y HA-9 se encuentra un promedio de 1.6570 lo que indica una presencia de cristales de hidroxiapatita con una diferencia de 0.007 con el valor estándar de 1.664 a 1.67 [68].

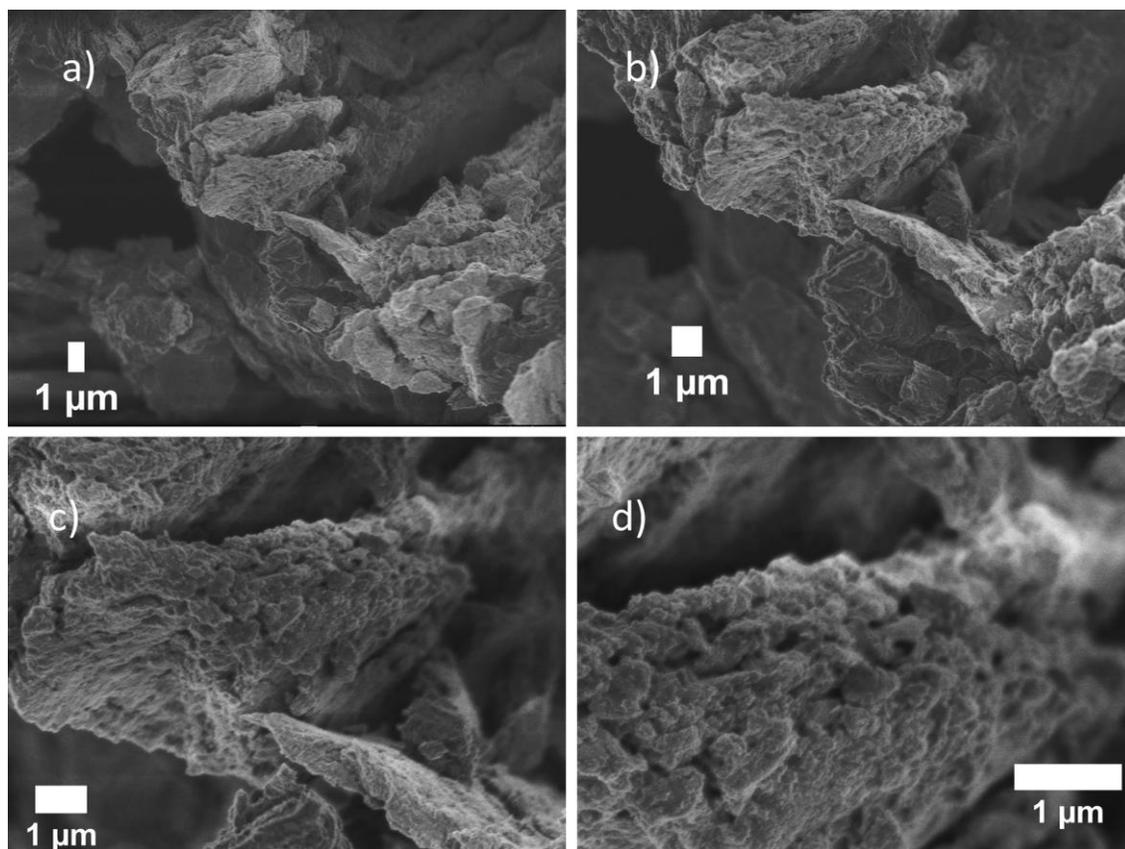


Figura 3.25 Microscopia SEM representativa a la muestra HA-7 a) 3,500 X, b) 6,500 X, c) 11,000X y d) 23,000X.

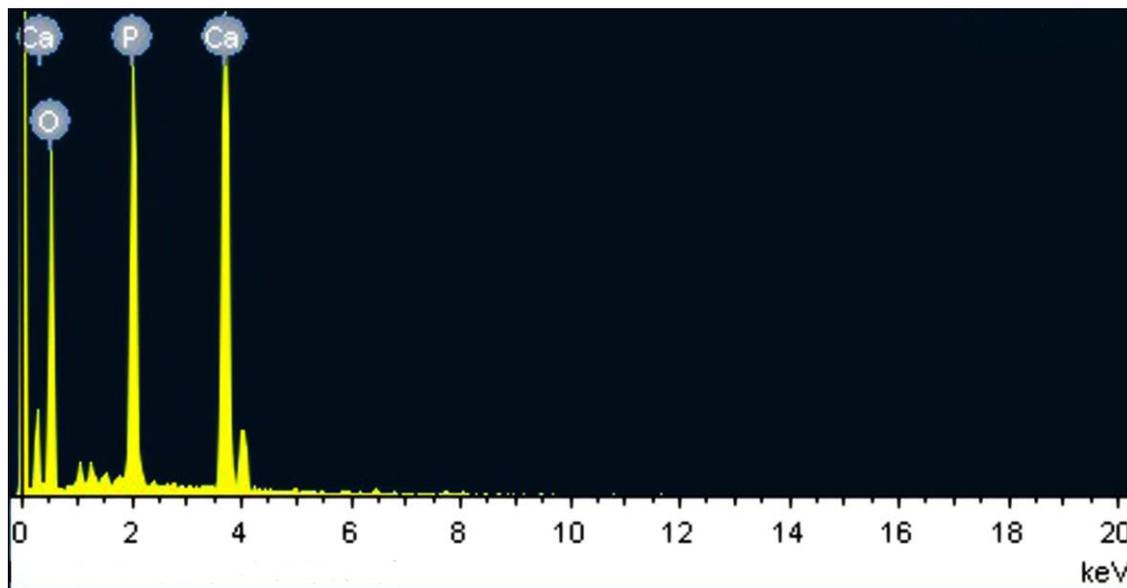


Figura 3.26 Análisis químico elemental representativo a la correspondiente a la muestra HA-7.

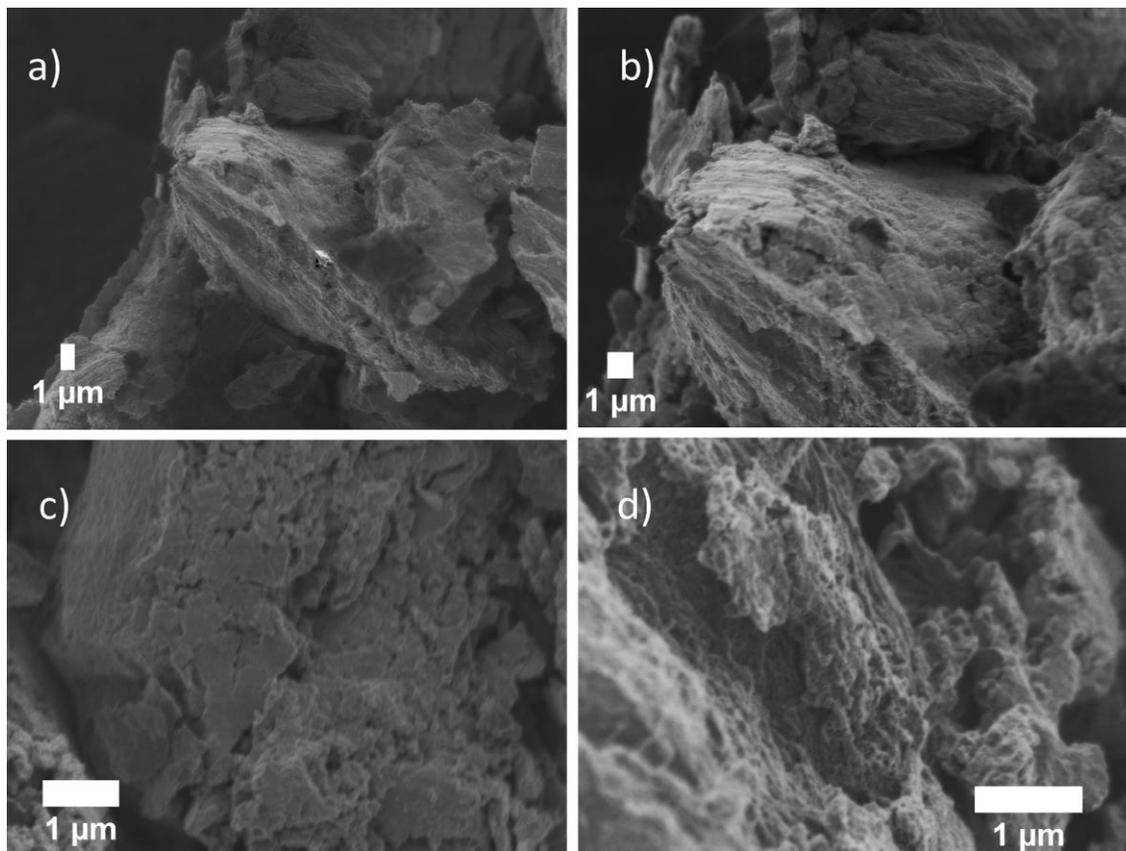


Figura 3.27 Microscopia SEM representativa a la muestra HA-8 a) 3,500 X, b) 6,500 X, c) 11,000X y d) 23,000X.

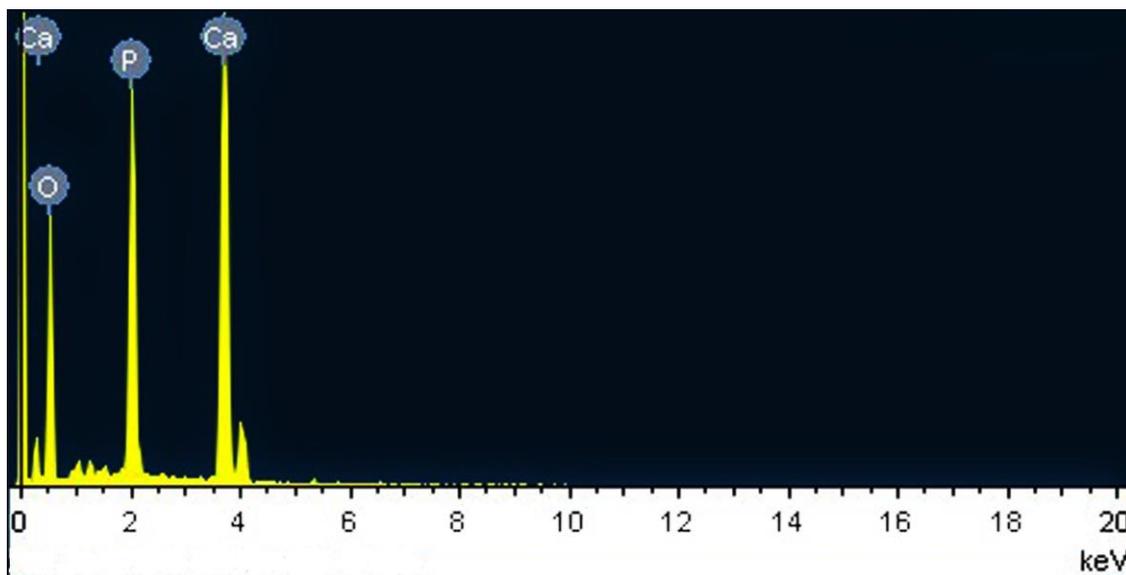


Figura 3.28 Análisis químico elemental representativo a la correspondiente a la muestra HA-8.

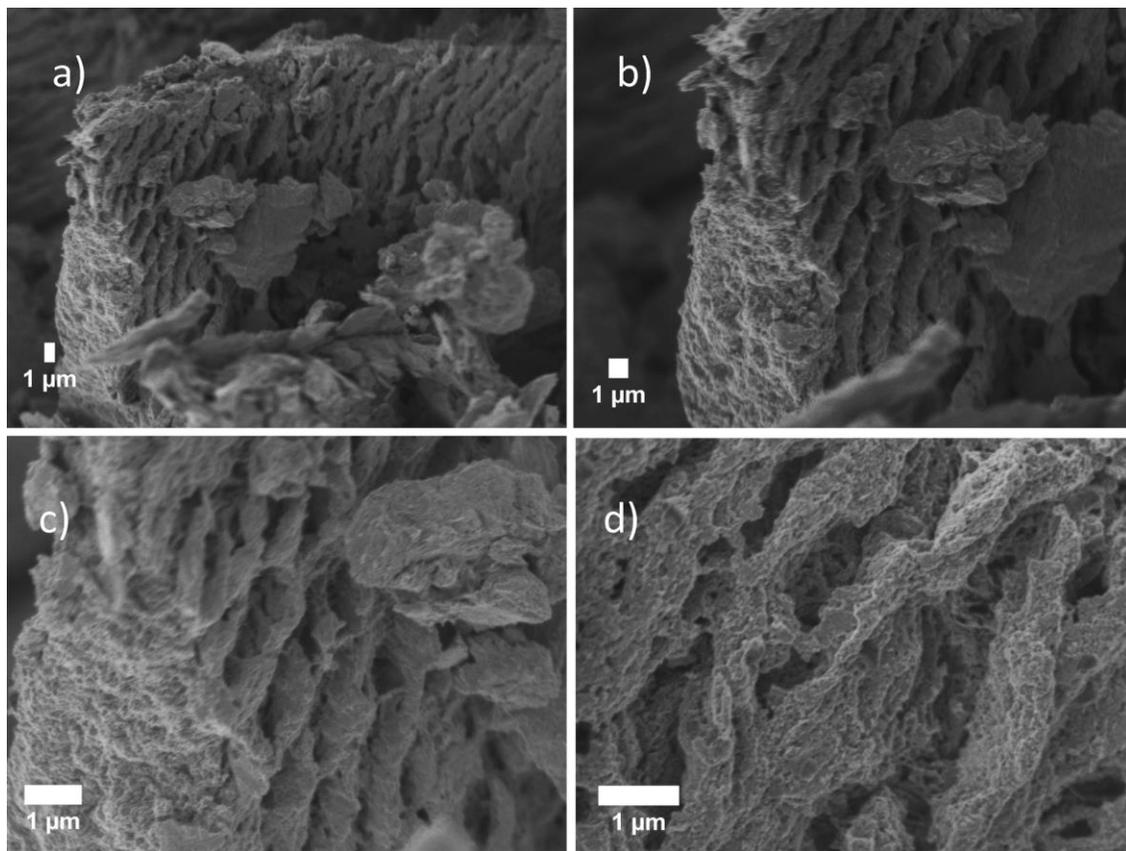


Figura 3.29 Microscopia SEM representativa a la muestra HA-9 a) 3,500 X, b) 6,500 X, c) 11,000X y d) 23,000X.

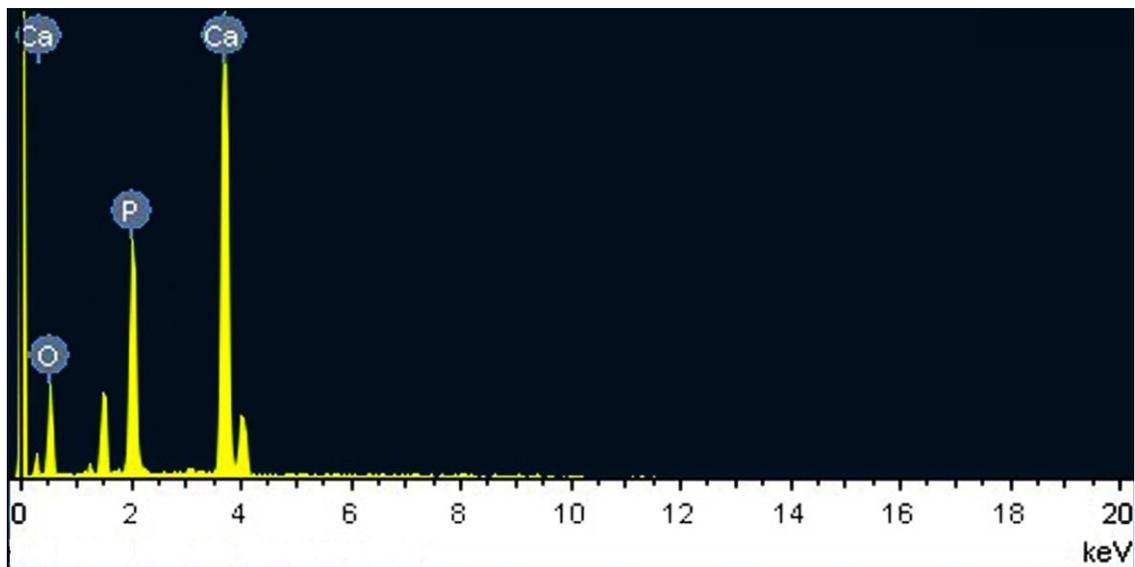


Figura 3.30 Análisis químico elemental representativo a la correspondiente a la muestra HA-9.

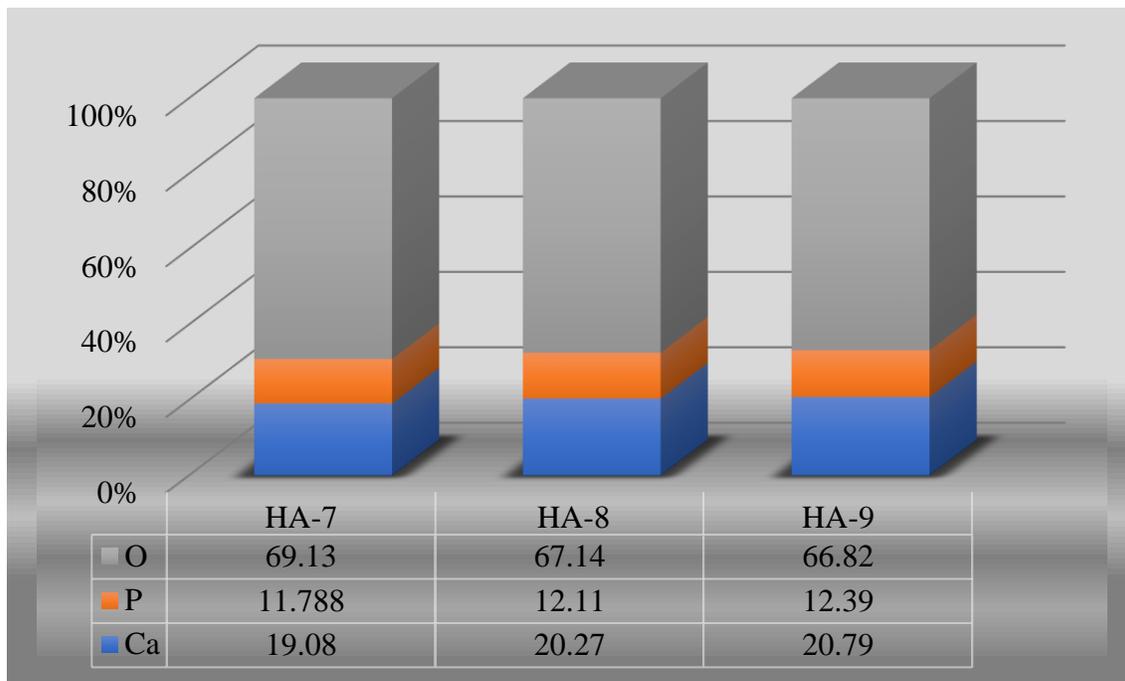


Figura 3.31 Composición elemental de las muestras (% atómico) HA-7, HA-8 y HA-9.

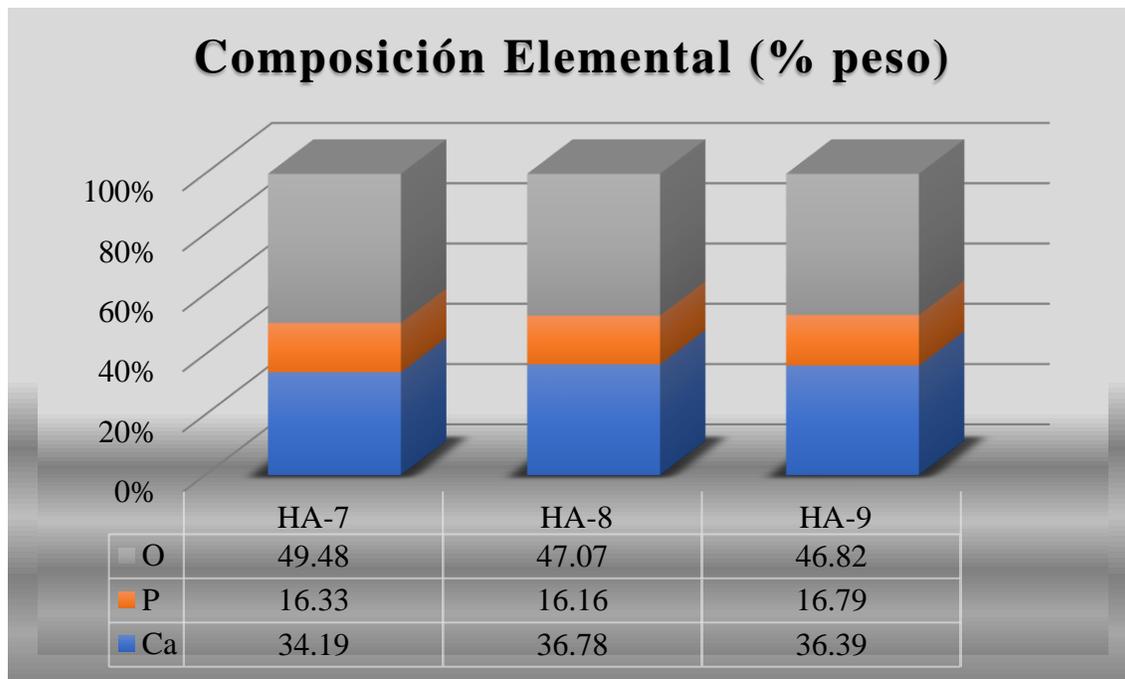


Figura 3.32 Composición elemental de las muestras (% peso) HA-7, HA-8 y HA-9.

3.4 Determinación de las propiedades del Catalizador Ni-Mo₂C / HA

3.4.1 Difracción de rayos X

En la figura 3.33 se muestran los perfiles de difracción de rayos X de las muestras correspondientes a las muestras de los catalizadores NMH, se puede observar en estos perfiles de difracción que estos catalizadores soportados están compuestos por Ni₃C, Mo₂C, por hidroxiapatita y por carbón. En la figura 3.33 se puede observar una mayor intensidad en los picos característicos del carbón, esto se atribuye a la necesidad de mantener la relación molar C/Mo = 2, por lo tanto, es necesario agregar un exceso de sacarosa en la síntesis de los materiales de M20 y M25 para asegurar dicha relación con el aumento de níquel en estas muestras.

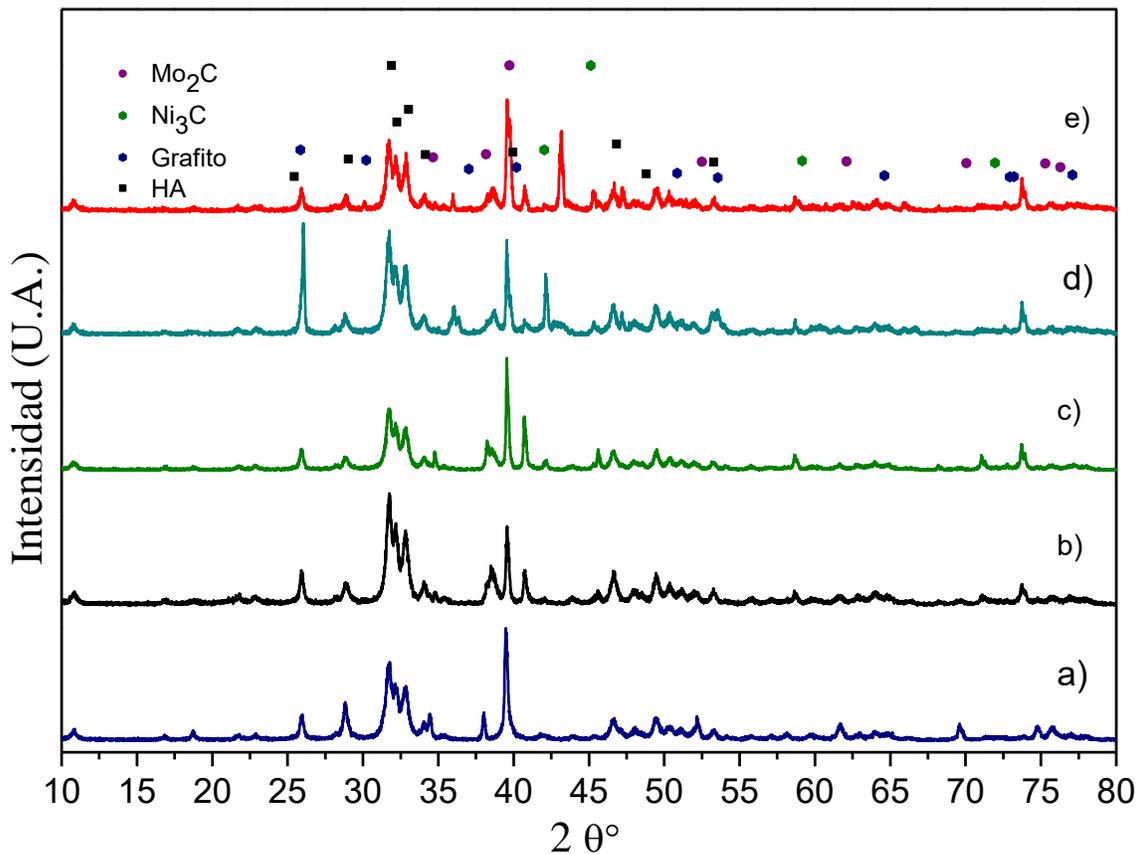


Figura 3.33 Perfiles de difracción de Rayos X de las muestras del catalizador NMH
a) NMH-0, b) NMH-10, c) NMH-15, d) NMH-20 y e) NMH-25.

3.4.2 Microscopía electrónica de Barrido

En la figura 3.34 se muestran las imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido correspondientes a las muestras del catalizador NMH correspondientes a 3,500 X de aumento.

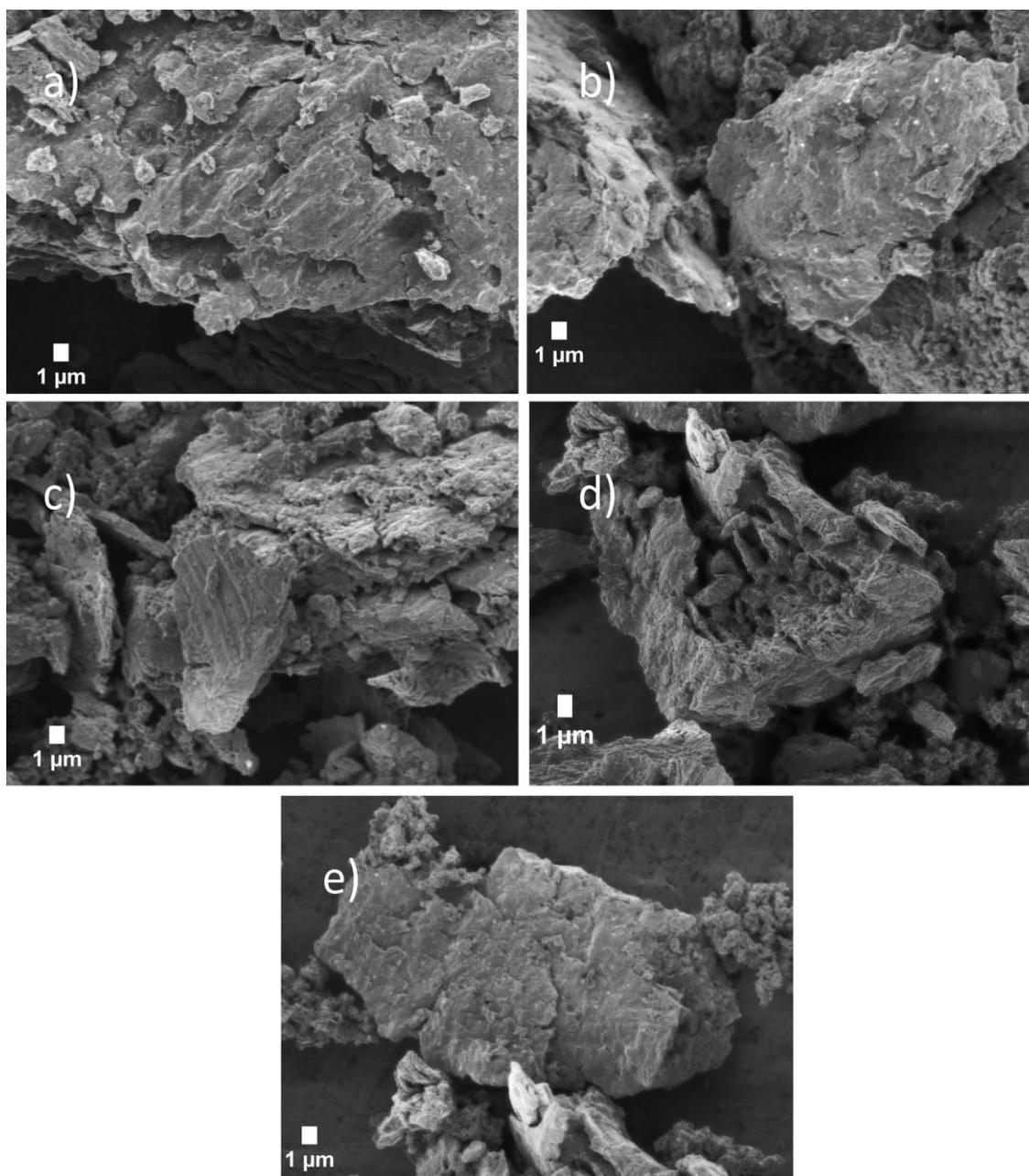


Figura 3.34 Imágenes SEM de las muestras del catalizador NMH a) NMH-0, b) NMH-10, c) NMH-15, d) NMH-20 y e) NMH-25.

En las imágenes SEM se puede observar la morfología característica del hueso calcinado a 900 °C, así mismo se observa que no hay cambios aparentes en la morfología del soporte por la impregnación de los compuestos de carburo de níquel y de molibdeno, sin embargo, los materiales de Ni-Mo₂C se encuentran presentes en la superficie de la materia y en el interior de los poros de la hidroxiapatita.

3.5 Evaluación catalítica

Los resultados obtenidos en la evaluación del catalizador NMH-15 se muestran en la figura 3.35. Estos resultados muestran una tendencia del catalizador hacia la poroiducción de metano y etileno. Sin embargo, en esta reacción hay producción de etano e hidrógeno en proporciones muy pequeñas. En la figura 3.36 se muestra un amplificación de la figura 3.35 en la cual se muestra la producción de estos compuestos. La producción de hidrógeno con el empleo de este catalizador se puede ver afectada por la selectividad de este, además también se puede ver afectada por la formación de agua, tal como se observa en el consumo de oxígeno en la figura 3.35.

La producción de agua y de óxido de sodio no pudieron ser monitoreados debido a las condiciones del sistema de reacción.

De acuerdo a las líneas de tendencia polinomial, se puede observar que algunas especies químicas llegan al equilibrio químico a los 210 minutos de haber iniciado la reacción. Por otra parte, la producción de metano continúa en aumento después de este tiempo, se puede observar un aparente equilibrio químico en la producción de metano hasta los 255 min de haber iniciado la reacción.

Con respecto a la presencia de nitrógeno en el sistema de reacción, este no interfiere en alguna de las especies químicas presentes debido que es un gas inerte, sin embargo el nitrógeno puede interferir en la velocidad de reacción. Para confirmar esto es necesario realizar más estudios de cinética química y establecer un mecanismo de reacción.

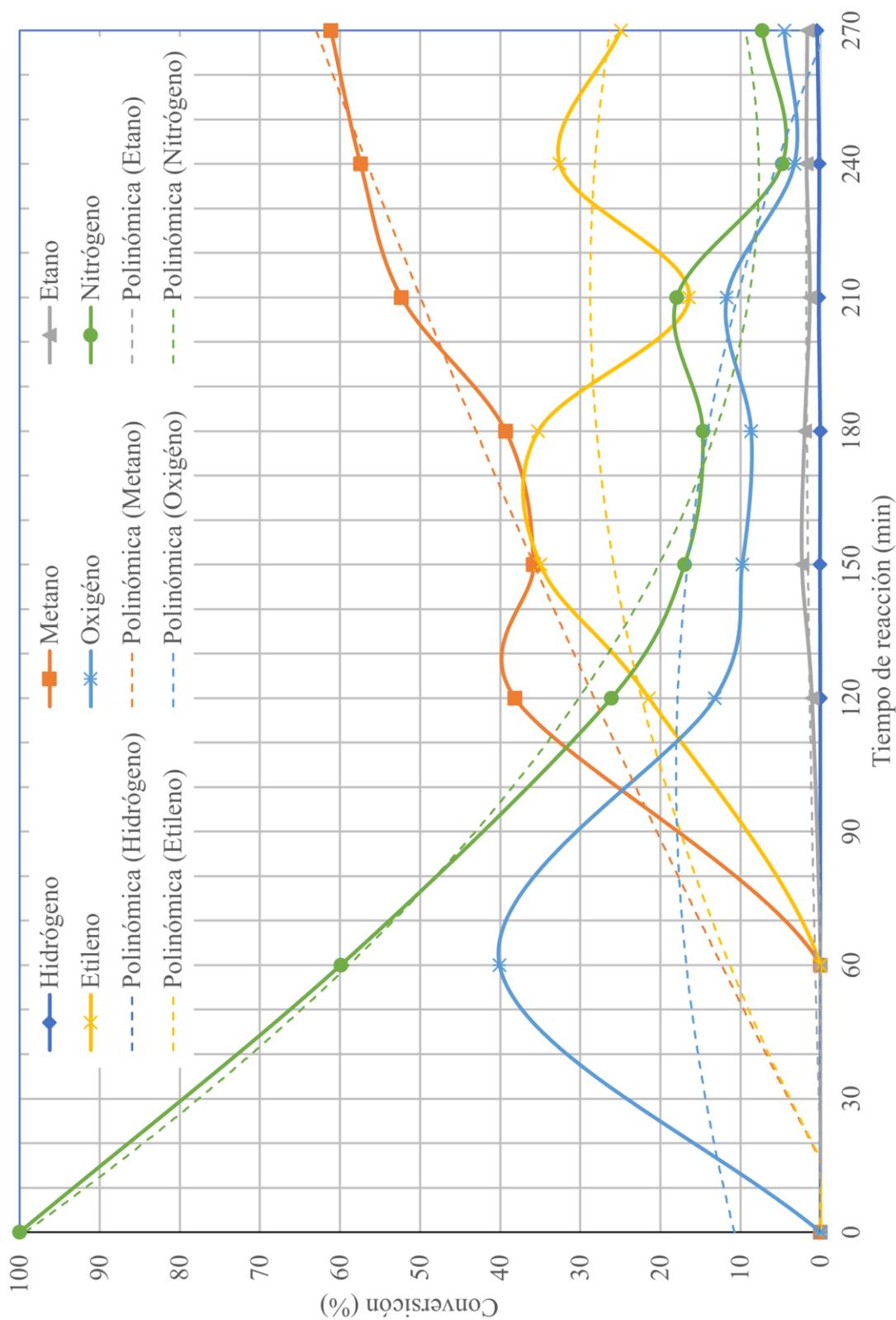


Figura 3.35 Evaluación de la actividad catalítica del catalizador NMH -15.

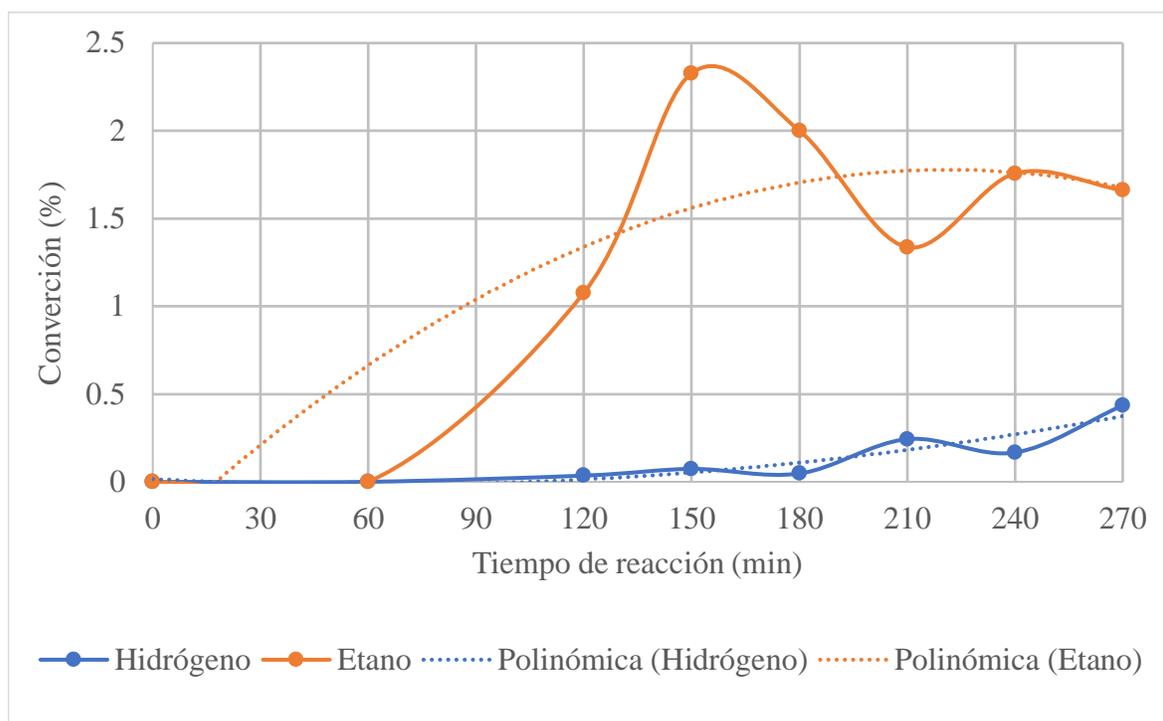


Figura 3.36 Amplificación de la figura 3.35.

Capítulo IV

4 Conclusiones

En este trabajo, los materiales catalíticos de carburo de molibdeno dopados con níquel, soportados en hidroxiapatita, se sintetizaron a través de una metodología alternativa para la síntesis de carburo de molibdeno, con el aplicaciones en la producción de hidrógeno y gas de síntesis a través de la carboximetil celulsa de sodio. Del mismo modo, la extracción de hidroxiapatita de huesos de bovinos se logró con éxito, aumentando su porosidad con el aumento de la temperatura manteniendo su estabilidad estructural y su composición.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la síntesis de materiales de Ni-Mo₂C, se puede concluir que el método utilizado es adecuado para la obtención de carburo de molibdeno con estructura cristalina hexagonal, el cual presenta una actividad catalítica similar a los metales nobles. Sin embargo, los tamaños de partícula son demasiado grandes debido a la saturación de la red cristalina de carburo de molibdeno por el exceso de carburo de níquel y depósitos de carbono en la superficie del material.

Por otro lado, es posible extraer hidroxiapatita de los huesos a través de tratamientos térmicos. El tratamiento térmico causa la degradación de la materia orgánica de la matriz ósea; por lo tanto, esto provoca la obtención de materiales porosos ideales para ser utilizados como soporte para el catalizador. Sin embargo, los resultados sugieren una aparente degradación de hidroxiapatita debido a la eliminación de grupos hidroxilo (OH⁻¹). De acuerdo con el análisis de composición química elemental, la relación molar Ca/P es adecuada para obtener cristales de hidroxiapatita.

Según los resultados de las muestras de catalizador de NMH, se puede observar que los compuestos de Ni-Mo₂C están presentes, así mismo, se concluye que el método de impregnación por humedad incipiente no causa cambios en la morfología ni en las características de la estructura de Ni-Mo₂C y de hidroxiapatita.

5 Referencias Bibliográficas

- [1] Akia M, Yazdani F, Motaee E, Han D, Arandiyan H. A review on conversion of biomass to biofuel by nanocatalysts 2014;1:16–25.
- [2] Kalinci Y, Hepbasli A, Dincer I. Biomass-based hydrogen production : A review and analysis. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:8799–817. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.08.078.
- [3] Balat H, Kirtay E. Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:7416–26. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.04.137.
- [4] Barreto L, Makihira A, Riahi K. The hydrogen economy in the 21st century : a sustainable development scenario 2003;28:267–84.
- [5] Momirlan M, Veziroglu TN. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *Int J Hydrogen Energy* 2005;30:795–802. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.10.011.
- [6] Dincer I. Green methods for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:1954–71. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.03.173.
- [7] Gutiérrez Jodra L. El Hidrógeno, Combustible Del Futuro. *CiencExactFísNat (Esp)* 2005;99:49–67. doi:10.1016/S0360-3199(98)00115-3.
- [8] Ausfelder F, Bazzanella A. Hydrogen in the Chemical Industry. *Hydrog Sci Eng Mater Process Syst Technol* 2016;1:19–39. doi:10.1002/9783527674268.ch02.
- [9] Torre AIR De, Tecnológico I, Madero DC, Dominguez JM. Hydrogen production by methane reforming with H₂S using Mo , Cr / ZrO₂ – SBA15 and Mo , Cr / ZrO₂ – La₂O₃ catalysts *ScienceDirect* 2015. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.09.154.
- [10] Holladay JD, Hu J, King DL, Wang Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal Today* 2009;139:244–60. doi:10.1016/j.cattod.2008.08.039.
- [11] Shi C. In-situ synthesis of nickel modified molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane. *CATCOM* 2015;12:803–7. doi:10.1016/j.catcom.2011.01.019.
- [12] Developments M. No Title. n.d.
- [13] Orhan MF, Dincer I, Rosen MA, Kanoglu M. Integrated hydrogen production options based on renewable and nuclear energy sources. *Renew Sustain Energy Rev*

- 2012;16:6059–82. doi:10.1016/j.rser.2012.06.008.
- [14] Asadullah M, Fujimoto K, Tomishige K. Catalytic Performance of Rh / CeO₂ in the Gasification of Cellulose to Synthesis Gas at Low Temperature. *Ind Eng Chem Res* 2001;5894–900. doi:10.1021/ie010160z.
- [15] Asadullah M, Ito S, Kunimori K, Yamada M, Tomishige K. Biomass Gasification to Hydrogen and Syngas at Low Temperature : Novel Catalytic System Using Fluidized-Bed Reactor 2002;259:255–9. doi:10.1006/jcat.2002.3575.
- [16] Cortright RD, Davda RR, Dumesic JA. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature* 2002;418:964–7. doi:10.1038/nature01009.
- [17] Iojoiu EE, Domine ME, Davidian T, Guilhaume N, Mirodatos C. Hydrogen production by sequential cracking of biomass-derived pyrolysis oil over noble metal catalysts supported on ceria-zirconia. *Appl Catal A Gen* 2007;323:147–61. doi:10.1016/j.apcata.2007.02.018.
- [18] Chiarello GL, Selli E, Forni L. Photocatalytic hydrogen production over flame spray pyrolysis-synthesised TiO₂ and Au/TiO₂. *Appl Catal B Environ* 2008;84:332–9. doi:10.1016/j.apcatb.2008.04.012.
- [19] Chiarello GL, Aguirre MH, Selli E. Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂. *J Catal* 2010;273:182–90. doi:10.1016/j.jcat.2010.05.012.
- [20] Delannoy L, Giraudon JM, Granger P, Leclercq L, Leclercq G. Group VI transition metal carbides as alternatives in the hydrodechlorination of chlorofluorocarbons. *Catal Today* 2000;59:231–40. doi:10.1016/S0920-5861(00)00289-3.
- [21] Hwu HH, Chen JG. Surface chemistry of transition metal carbides. *Chem Rev* 2005;105:185–212. doi:10.1021/cr0204606.
- [22] Vitale G, Frauwallner ML, Scott CE, Pereira-almao P. Applied Catalysis A : General Preparation and characterization of low-temperature nano-crystalline cubic molybdenum carbides and insights on their structures. *Applied Catal A, Gen* 2011;408:178–86. doi:10.1016/j.apcata.2011.09.026.
- [23] Liu P, Rodriguez a. Catalytic properties of Mo carbide, nitride and phosphide a theoretical study . *CatalLett* 2003;91:247.

- [24] Chen W, Sasaki K, Ma C, Frenkel AI, Marinkovic N, Muckerman JT, et al. Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Non-Noble Metal Nickel – Molybdenum Nitride Nanosheets ** *Angewandte* 2012;6131–5. doi:10.1002/anie.201200699.
- [25] Shi C, Zhang A, Li X, Zhang S, Zhu A, Ma Y, et al. Ni-modified Mo₂C catalysts for methane dry reforming. *Appl Catal A Gen* 2012;431–432:164–70. doi:10.1016/j.apcata.2012.04.035.
- [26] Venugopal A. Pure H₂ Production by Decomposition of Methane Over Ni Supported on Hydroxyapatite Catalysts 2008;283–90. doi:10.1007/s10562-007-9334-z.
- [27] Liao C, Lin F, Chen K, Sun J. Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere 1999;20:1807–13.
- [28] Younesi M, Javadpour S, Bahrololoom ME. Effect of heat treatment temperature on chemical compositions of extracted hydroxyapatite from bovine bone ash. *J Mater Eng Perform* 2011;20:1484–90. doi:10.1007/s11665-010-9785-z.
- [29] Processing and Properties of HAp Based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement Implants 2017. doi:10.1557/JMR.1998.0015.
- [30] Ramachandran R. An overview of industrial uses of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 1998;23:593–8. doi:10.1016/S0360-3199(97)00112-2.
- [31] Liu K, Song C, Subramani V. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. 2009. doi:10.1002/9780470561256.
- [32] Vassilev S V., Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 2010;89:913–33. doi:10.1016/j.fuel.2009.10.022.
- [33] Ni M, Leung DY, Leung MKH, Sumathy K. An overview of hydrogen production from biomass 2006;87:461–72. doi:10.1016/j.fuproc.2005.11.003.
- [34] Levin DB, Chahine R. Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:4962–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.08.067.
- [35] Rossum G Van, Potic B, Kersten SRA, Swaaij WPM Van. Catalytic gasification of dry and wet biomass 2009;145:10–8. doi:10.1016/j.cattod.2008.04.048.
- [36] Tanksale A, Beltramini JN, Lu GM. A review of catalytic hydrogen production processes from biomass 2010;14:166–82. doi:10.1016/j.rser.2009.08.010.
- [37] Lv PM, Xiong ZH, Chang J, Wu CZ, Chen Y, Zhu JX. An experimental study on biomass

- air-steam gasification in a fluidized bed. *Bioresour Technol* 2004;95:95–101. doi:10.1016/j.biortech.2004.02.003.
- [38] Gadow SI, Li Y, Liu Y. Effect of temperature on continuous hydrogen production of cellulose. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:15465–72. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.04.128.
- [39] Atikah A, Abdullah N, Ha F, Inayat A. Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation 2016;53:1333–47. doi:10.1016/j.rser.2015.09.030.
- [40] Franco C, Pinto F, Gulyurtlu I, Cabrita I. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process *q* 2003;82:835–42.
- [41] Chang ACC, Chang H, Lin F, Lin K, Chen C. Biomass gasification for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:14252–60. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.05.105.
- [42] Kaewpanha M, Guan G, Ma Y, Hao X. Hydrogen production by steam reforming of biomass tar over biomass char supported molybdenum carbide catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2015:1–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.04.068.
- [43] Lv P, Yuan Z, Ma L, Wu C, Chen Y, Zhu J. Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier. *Renew Energy* 2007;32:2173–85. doi:10.1016/j.renene.2006.11.010.
- [44] Acharya B, Dutta A, Basu P. An investigation into steam gasification of biomass for hydrogen enriched gas production in presence of CaO. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:1582–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.11.109.
- [45] Fogler HS. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Cuarta Edi. México: PEARSON; 2008.
- [46] Ma Y, Guan G, Hao X, Cao J, Abudula A. Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2016:1–29. doi:10.1016/j.rser.2016.11.092.
- [47] Sajkowski DJ, Oyama ST. Catalytic hydrotreating by molybdenum carbide and nitride: Unsupported Mo₂N and Mo₂C/Al₂O₃. *Appl Catal A Gen* 1996;134:339–49. doi:10.1016/0926-860X(95)00202-2.

- [48] Alexander A-M, Hargreaves JSJ. Alternative catalytic materials: carbides, nitrides, phosphides and amorphous boron alloys. *Chem Soc Rev* 2010;39:4388. doi:10.1039/b916787k.
- [49] Wu M, Lin X, Hagfeldt A, Ma T. Low-cost molybdenum carbide and tungsten carbide counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Angew Chemie - Int Ed* 2011;50:3520–4. doi:10.1002/anie.201006635.
- [50] Escuredo B. Estructura y función del cuerpo humano. 2º Edición. Madrid: McGRAW-HILL; 2002.
- [51] Rober K. Murray. Harper Bioquímica ilustrada. 17a ed. México: Manual Moderno; 2007.
- [52] Florin NH, Harris AT. Hydrogen production from biomass coupled with carbon dioxide capture: The implications of thermodynamic equilibrium. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:4119–34. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.06.016.
- [53] Darujati ARS, Thomson WJ. Stability of supported and promoted-molybdenum carbide catalysts in dry-methane reforming 2005;296:139–47. doi:10.1016/j.apcata.2005.07.057.
- [54] Shi C, Zhang S, Li X, Zhang A, Shi M, Zhu Y, et al. Synergism in NiMoOx precursors essential for CH₄/CO₂ dry reforming. *Catal Today* 2014;233:46–52. doi:10.1016/j.cattod.2013.10.076.
- [55] Rabou LPLM, Zwart RWR, Vreugdenhil BJ, Bos L. Tar in biomass producer gas, the Energy research Centre of The Netherlands (ECN) experience: An enduring challenge. *Energy and Fuels* 2009;23:6189–98. doi:10.1021/ef9007032.
- [56] Świerczyński D, Libs S, Courson C, Kiennemann A. Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound. *Appl Catal B Environ* 2007;74:211–22. doi:10.1016/j.apcatb.2007.01.017.
- [57] Molino A, Chianese S, Musmarra D. Biomass gasification technology : The state of the art overview. *J Energy Chem* 2016;25:10–25. doi:10.1016/j.jechem.2015.11.005.
- [58] Guan G, Kaewpanha M, Hao X, Abudula A. Catalytic steam reforming of biomass tar : Prospects and challenges. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;58:450–61. doi:10.1016/j.rser.2015.12.316.
- [59] Rojas-Mayorga CK, Bonilla-Petriciolet A, Silvestre-Albero J, Aguayo-Villarreal IA, Mendoza-Castillo DI. Physico-chemical characterization of metal-doped bone chars and

- their adsorption behavior for water defluoridation. *Appl Surf Sci* 2015;355:748–60. doi:10.1016/j.apsusc.2015.07.163.
- [60] Minowa T, Ogi T. Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst 1998;45:411–6.
- [61] Patel M, Subrahmanyam J. Synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide (Mo_2C) by solution route 2008;43:2036–41. doi:10.1016/j.materresbull.2007.09.025.
- [62] Vitale G, Guzmán H, Frauwallner ML, Scott CE, Pereira-almao P. Synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide materials and their characterization. *Catal Today* 2014. doi:10.1016/j.cattod.2014.05.011.
- [63] Guzmán HJ, Xu W, Stacchiola D, Vitale G, Scott CE, Rodríguez JA, et al. In situ time-resolved X-ray diffraction study of the synthesis of Mo_2C with different carburization agents 2013;582:573–82.
- [64] Bouchy C, Schmidt I, Anderson JR, Jacobsen CJH, Derouane EG, Hamid SBD. Metastable fcc \square - MoC_{1-x} supported on HZSM5: preparation and catalytic performance for the non-oxidative conversion of methane to aromatic compounds 2000;163:283–96.
- [65] Patterson AL. The scherrer Formula for X Ray Particle Size Determination. *Phys Rev* 1939;56:978–82.
- [66] Wissler M. Graphite and carbon powders for electrochemical applications & 2006;156:142–50. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.064.
- [67] Catalytic activity and stability of nickel-modified molybdenum carbide catalysts for steam reforming of methanol.pdf n.d.
- [68] Fowler BO. Reference Material 2004;109:553–68.
- [69] Shipman P, Foster G, Schoeninger M. Burnt bones and teeth: an experimental study of color, morphology, crystal structure and shrinkage. *J Archaeol Sci* 1984;11:307–25. doi:10.1016/0305-4403(84)90013-X.
- [70] Ooi CY, Hamdi M, Ramesh S. Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone. *Ceram Int* 2007;33:1171–7. doi:10.1016/j.ceramint.2006.04.001.
- [71] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal Today* 1998;41:207–19. doi:10.1016/S0920-5861(98)00050-9.

- [72] B. Condon J. Surface Area and porosity Determinations bu Phisortion, measurements and Theory. vol. 53. 2013. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.

6 Anexos

6.1 Anexo “A”

Procedimiento para el uso del horno de calcinación (Síntesis de Mo₂C, Ni-Mo₂C y extracción de hidroxiapatita)

Para la síntesis de carburo de molibdeno dopado con níquel, se coloca en el interior del tubo de cuarzo sin colocar algún material aislante en los extremos (en especial fibra de vidrio). Se debe revisar cuidadosamente si existe alguna fuga en el interior del tubo o en las conexiones del tubo de cuerdo debido a que el hidrógeno es un gas altamente inflamable y explosivo a las temperaturas de calcinación usadas.

En la extracción de la hidroxiapatita las muestras son colocadas en canoas de cuarzo para evitar la pérdida del material debido a las dimensiones del tubo.

En la tabla A-1 se muestran los parámetros y los valores utilizados por el horno eléctrico.

Tabla A-1 Parámetros y valores para la programación del horno eléctrico Thermolyne 79400 para la síntesis y extracción del Ni-Mo₂C e hidroxiapatita.

Parámetro		Ni-Mo ₂ C	Hidroxiapatita
-----	LC1	1	1
Set Point	SP	30	30
Rampa de calentamiento 1 (°C/min)	R1	10	10
Temperatura del primer ciclo (°C)	L1	450	450
Tiempo de calcinado (min.)	D1	20	30
Rampa de calentamiento 2 (°C/min)	R2	10	10
Temperatura del segundo ciclo (°C)	L2	900	900
Tiempo de calcinado (min.)	D2	120	120
Limite de temperatura (°C)	HB	910	Tem. +10
Alarma de temperatura (°C)	H1AL	920	Tem. +20

Nota: para que el horno eléctrico comience a trabajar se busca dentro de la programación el apartado de *PLOG* y se cambia a *run*.

6.2 Anexo “B”

Determinación de la cantidad de reactantes en el proceso de gasificación de la carboximetil celulosa de sodio

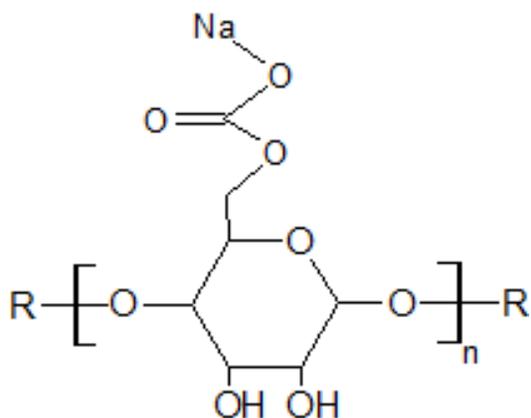


Figura B-1 Monómero de la carboximetil celulosa de sodio.

El proceso para la producción de hidrógeno emplea como materia prima un derivado de la celulosa, en la figura B-1 se muestra el monómero de la carboximetil celulosa de sodio. En la tabla B-1 se muestran propiedades del CMC.

Tabla B-1 Propiedades de la carboximetil celulosa de sodio.

Propiedades	Valor
Solubilidad	20 mg/ml
Peso molecular	250,037
Monómeros	950
Peso molecular del monómero	263.197

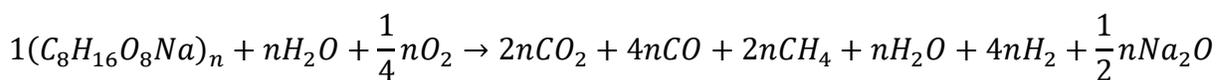
La corboximetil celulosa de sodio es un compuesto sólido en polvo, este polímero derivado de la celulosa es altamente soluble en agua. por lo tanto es ideal para la alimentación al reactor usando como Carrier una mezcla de etanol-agua.

En la tabla B-2 se muestran las condiciones de operación del proceso.

Tabla B-2 Condicionnes de operación.

Variable	Valor
Carboximetil celulosa de sodio	14 g
Agua	350 ml
Etanol	350 ml
Oxígeno	0.02 ml/s
Temperatura de reacción	800 °C
Presión	1 atm
Tiempo de reacción	5 horas
Cantidad de catalizador	0.5 g

A continuación se muestran los cálculos para determinar las materias primas en el proceso. la reacción de gasificación se presenta en la siguiente reacción.



- Determinación de la cantidad de agua

Solubilidad del CMC = 20 mg/ml

$$20 \frac{mg}{ml} \left(\frac{1000 ml}{1 l} \right) \left(\frac{1g}{1000 mg} \right) = 20 g/l$$

$$\frac{(14 g CMC)(1 l H_2O)}{20 g CMC} = 0.7 l de H_2O$$

Para evitar tener una gran cantidad de agua en la reacción, se utiliza una solución 1:1 de agua-etanol. Por lo tanto la cantidad de agua y etanol son:

$$\begin{aligned} \text{Agua} &= 350 ml \\ \text{Etanol} &= 350 ml \end{aligned}$$

- Determinación de la cantidad de aire teórico

$$N. de moles de CMC = \frac{14 g}{250,037 g/mol}$$

$$N. de moles de CMC = 5.599 \times 10^{-5} mol$$

1 mol de CMC produce 237.5 mol de O₂

$$\begin{aligned} O_2 \text{ teórico} \\ = \frac{(5.599 \times 10^{-5} mol CMC)(237.5 mol O_2)}{1 mol CMC} \end{aligned}$$

$$O_2 \text{ teórico} = 0.0133 mol$$

La composición aproximada del aire es de 21 % de oxígeno y 79 % de nitrógeno

$$N_2 \text{ teórico} = \frac{(0.79)(0.0133 mol)}{0.21}$$

$$N_2 \text{ teórico} = 0.05 mol$$

El aire teórico:

$$\text{Aire teórico} = O_{2Teo} + N_{2Teo}$$

$$\text{Aire teórico} = 0.0133 mol + 0.05 mol$$

$$\text{Aire teórico} = 0.0633 mol$$

En la tabla B-3 se muestran los pesos moleculares del aire y de sus componentes.

Tabla B-3 Composición del aire y pesos moleculares.

Compuesto	Peso molecular	Fracción
Aire	28.8503	----
O ₂	31.9988	0.21
N ₂	28.0134	0.79

- Determinación de la masa del aire y sus componentes

Considerando que hay un exceso de 0.23 en la alimentación del aire.

$$N. de moles = \frac{masa}{Peso molecular}$$

$$\begin{aligned} \text{Masa} \\ = N. \text{ de moles} \times \text{Peso molecular} \end{aligned}$$

- Para el oxígeno

$$O_2 = 0.23(0.0133 \text{ mol}) + 0.0133 \text{ mol}$$

$$O_2 = \mathbf{0.0164 \text{ mol}}$$

$$\begin{aligned} \text{masa} \\ = (0.0164 \text{ mol}) \left(31.9988 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \end{aligned}$$

$$\text{masa}_{O_2} = \mathbf{0.5247 \text{ g}}$$

- Para el nitrógeno

$$N_2 = 0.23(0.05 \text{ mol}) + 0.05 \text{ mol}$$

$$N_2 = \mathbf{0.0615 \text{ mol}}$$

$$\begin{aligned} \text{masa} \\ = (0.0615 \text{ mol}) \left(28.0134 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \end{aligned}$$

$$\text{masa}_{N_2} = \mathbf{1.7228 \text{ g}}$$

- Para el aire

$$\text{Aire} = 0.0164 \text{ mol} + 0.0615 \text{ mol}$$

$$\text{Aire} = 0.0779 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{masa} \\ = (0.0779 \text{ mol}) \left(28.8503 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \end{aligned}$$

$$\text{masa}_{\text{aire}} = \mathbf{2.2474 \text{ g}}$$

- Determinación del volumen de aire y sus componentes

Considerando al aire a sus componentes como un gas ideal:

$$PV = nRT$$

Donde:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$PVM = mRT$$

$$V = \frac{mRT}{PM}$$

Donde:

P = Presión

T = Temperatura

R = Cte. del gas ideal

M = Peso molecular

m = Masa

V = Volumen

- Para el oxígeno

$$v = \frac{(5.247 \times 10^{-4} \text{ kg}) \left(82.05 \frac{\text{l atm}}{\text{Kmol K}} \right) (301.15 \text{ K})}{(1 \text{ atm})(31.9988 \text{ kg(kmol)})}$$

$$V = \mathbf{0.405 \text{ l}}$$

- Para el nitrógeno

$$v = \frac{(1.723 \times 10^{-3} \text{ kg}) \left(82.05 \frac{\text{l atm}}{\text{Kmol K}} \right) (301.15 \text{ K})}{(1 \text{ atm})(28.0134 \text{ kg(kmol)})}$$

$$V = \mathbf{1.5196 \text{ l}}$$

- Para el oxígeno

$$v = \frac{(2.247 \times 10^{-3} \text{ kg}) \left(82.05 \frac{\text{l atm}}{\text{kmol K}} \right) (301.15 \text{ K})}{(1 \text{ atm})(28.8503 \text{ kg(kmol)})}$$

$$V = 1.9248 \text{ l}$$

- Flujos volumétricos

$$\text{Flujo} = \frac{\text{Volumen}}{\text{Tiempo de reacción}}$$

- Oxígeno

$$\text{Flujo} = \frac{0.405 \text{ l}}{5}$$

$$\text{Flujo} = 0.081 \frac{\text{l}}{\text{h}} \left(\frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} \right) \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right)$$

$$\text{Flujo} = 0.02 \text{ ml/s}$$

- Nitrógeno

$$\text{Flujo} = \frac{1.5196 \text{ l}}{5 \text{ h}}$$

$$\text{Flujo} = 0.3039 \frac{\text{l}}{\text{h}} \left(\frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} \right) \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right)$$

$$\text{Flujo} = 0.08 \text{ ml/s}$$

- Aire

$$\text{Flujo} = \frac{1.9248 \text{ l}}{5 \text{ h}}$$

$$\text{Flujo} = 0.385 \frac{\text{l}}{\text{h}} \left(\frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} \right) \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right)$$

$$\text{Flujo} = 0.1 \text{ ml/s}$$

6.3 Anexo “c”

Procedimiento para el uso del horno (Sistema de Reacción)

El horno utilizado para el sistema de calentamiento en el reactor es un horno de la marca DEDUTEL, modelo: OFT-1200X. El horno se encuentra conectado un a interruptor termomagnético con una corriente alterna de 220 v. Para encender el horno es necesario colocar el interruptor en la posición de *ON* y posteriormente se procede a la programación del horno.

- Programación del horno

En la figura C-1 se muestra el tablero del horno para su programación.



Figura C-1 Tablero de programación del horno DEDUTEL OFT-1200x

1. Para acceder al menú de programación se presiona en el botón *A/M*.
 - Configurar el programa de secuencia. Nota. Para programar la secuencia se utiliza un código (C = Temperatura y T = tiempo).
 - Presione el botón *Next* para seleccionar el siguiente paso. Con los botones *Run/hold* y *Stop* se pueden disminuir y aumentar los valores.

2. Programación

$C01 = 0$

$T01 = 20$

$C02 = 200$

- Esta programación significa que el horno va hacer un incremento de 0°C a 200 °C en 20 min.

$T02 = 10 \text{ min}$

$C03 = 200 \text{ min}$

- Esta programación indica que el horno va permanecer en 200 °C por 10 min.
- Para terminar con la programación del horno se debe colocar en la letra TN+1 el código -121 para indicar que finalizó la programación del horno.
- Presionar el botón de *next* y el botón *A/M* para salir del menú de programación.

3. Correr el programa

- Para correr el programa se debe presionar el botón de **Hold** durante dos segundos y el botón **turn on** debe estar encendido (botón verde).
- Parar bloquear y desbloquear el programa se debe presionar el botón hold por dos segundos.
- Para parar el programa, se debe presionar el botón hold por dos segundo y posteriormente el botón Stop por dos segundos.

4. Programación del horno para el sistema de reacción

C01 = 0

T01 = 40

C02 = 450

T02 = 25

C03 = 450

T03 = 40

C04 = Temperatura de reacción

T04 = 420

C05 = Temperatura de reacción

T05 = -121 (código para finalizar el programa)

Nota: La temperatura se encuentra expresada en grados Celsius y el tiempo se encuentra expresado en minutos.

6.4 Anexo D

INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY XXX (2018) 1–9

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

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

Synthesis and characterization of Ni-Mo₂C particles supported over hydroxyapatite for potential application as a catalyst for hydrogen production

J.J. Malpica-Maldonado^a, J.A. Melo-Banda^{a,*}, A.L. Martínez-Salazar^a,
M. García-Hernández^a, N.P. Díaz Z^a, M.A. Meraz M^b

^a Tecnológico Nacional de México – Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prolongación Bahía Adair, Blvd. de Las Bahías, Parque Industrial Tecnia, Altamira, Tamaulipas, 89603, Mexico

^b Tecnológico Nacional de México - Instituto Tecnológico de Iztapalapa III, Departamento de Ingeniería, Orquidea No.71, San Miguel Teotongo, Iztapalapa, Ciudad de México, 09630, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 June 2018

Received in revised form

20 August 2018

Accepted 22 August 2018

Available online xxx

Keywords:

Molybdenum carbide

Hydroxyapatite

Ni-Mo₂C

Hydrogen production

ABSTRACT

Ni-Mo₂C particles supported over hydroxyapatite were synthesized as potential catalysts to hydrogen production applications due their physiochemical properties observed in characterization results, this favorable for biomass gasification. Mo₂C particles doped with Ni were synthesized by temperature programmed reaction method at 900 °C under hydrogen reducing atmosphere. Hydroxyapatite support was obtained from thermal extraction of bovine bones, in a temperature range from 700 to 900 °C. Ni-Mo₂C impregnation over hydroxyapatite support was made by incipient humidity method. X-ray diffraction analysis determined crystallographic phases of β-Mo₂C, NiC and hydroxyapatite. Though, bone organic matter degradation was observed by X-ray diffraction and confirmed by Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FTIR) the final structure of hydroxyapatite was maintained. Finally, textural properties analysis of support showed an increase in porosity structure with the increment of temperature. β-Mo₂C and NiC were obtained with similar catalytic activity than noble metals, also nickel improves hydrocarbons bonds rupture. Hydroxyapatite showed high stability and porosity at elevated temperatures attributable to synthesis conditions.

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

Introduction

Hydrogen is a fuel that has been considered as a future solution of the current energy problems. Hydrogen itself is not toxic and its combustion does not create any pollution or greenhouse gases. Today, most of hydrogen is being produced from fossil fuels; being natural gas the main source for hydrogen production via steam methane reforming [1–3].

Green technologies to produce hydrogen cannot yet be exposed as viable processes because of low efficiency and production costs they represent [4]. Among major disadvantages of current hydrogen production processes is the use of catalytic materials that are composed of noble metals [1,5–7], which causes a considerable increase in production costs due to metals high cost. Hydrogen production processes improvements must be proposed looking for hydrogen sources

* Corresponding author.

E-mail address: aaron.melo@itcm.edu.mx (J.A. Melo-Banda).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.152>

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

and reagent materials high availability, accessibility and low cost, as well as zero emission.

Several research show that transition metals carbides possess similar catalytic properties than noble metals [8–12]. Carbide species stability is accomplished by C/Mo molar ratio increment, decreasing molybdenum activity due to electrons transfer from molybdenum to carbon [13].

Molybdenum carbide synthesis methods have been divided mainly into three categories: solid-gas reaction, solid-liquid reaction and solid-solid reaction [14]. Molybdenum carbide synthesis is generally done by solid-gas method using temperature programmed reaction. This method usually uses molybdenum precursor salts and methane and hydrogen mixtures as coal source at calcination temperature close to 1000 °C [14–16]. Hydrogen-methane mixtures are expensive, thus, the cost of molybdenum carbide increases.

On the other hand, A. Venugopal et al. [17] demonstrated that nickel (Ni) catalysts supported over hydroxyapatite (HA) have good catalytic activity on hydrogen production via methane decomposition process. They concluded that 0.30 wt % Ni/HA catalyst presented the best catalytic performance. Furthermore, it has been shown an increase yields in hydrogen production via methane dry reforming reactions due easier dissociating methane by nickel action [11,18–20].

Bovine bone is a material with interesting properties, for example: this material does not easily degrade in high temperature environments, its main component is hydroxyapatite and when hydroxyapatite is extracted through thermal methods it can be found calcium oxide [21].

Some studies [22–26] have reported calcium oxide as a compound capable of removing carbon dioxide emissions so, the presence of this compound could prevent transition metals carbides deactivation by oxidation in presence of water and carbon dioxide [16,27].

Thus, the main contribution of this study is the development of an alternative and competitive catalytic material, less expensive than conventional catalyst, for hydrogen production via biomass gasification [28–32]. Also, this material should withstand reaction conditions without molybdenum carbide phase change. Moreover, this catalytic material could capture carbon dioxide generated on reaction improving hydrogen purity.

Experimental

Ni-Mo₂C synthesis

Ni-Mo₂C synthesis was done by solid-solid method using temperature programmed reaction. Ammonium heptamolybdate tetrahydrate, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (0.0674 M), was used as molybdenum source and nickel (II) nitrate hexahydrate, Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.2057 M), was used as nickel source. Sucrose (0.9440 M) was employed as carbon source to obtain Ni-Mo₂C catalysts. Ni-Mo₂C samples were prepared with 0, 10, 15 and 20 nickel weight percentage, maintaining C/Mo constant molar ratio of 2. Nickel solution was added to molybdenum solution keeping at constant stirring for 2 h. After precursor salts homogenization in aqueous medium, they were placed in room temperature at 110 °C for 12 h. Finally, sucrose

solution was added to samples with constant stirring for 2 h. Resulting samples were dried for 12 h at 110 °C.

To obtain Ni-Mo₂C, a reducing carburizing atmosphere at 900 °C were flowed at 4 l/min through the samples during 2 h. Carbon contained in samples develop Ni-Mo₂C compounds under this reducing atmosphere of pure hydrogen. After obtaining the carbides, these were placed in a sonicator bath for 5 h using 25 ml of isopropanol as dispersing agent.

Hydroxyapatite extraction from bovine bone

Hydroxyapatite is a material which is found naturally in bone matrix of bones [33]. Hydroxyapatite extraction was carried out by thermal treatments. Bones were cleaned to eliminate excess fat content. Subsequently, particle sizes were reduced by physical means. Bovine bone powders were dried at 120 °C for 24 h. The heat treatment of bone was carried out in 400 ml/min nitrogen flow in order to avoid oxidation of the material at three different temperatures, 700, 800 and 900 °C, during 2 h.

Preparation of Ni-Mo₂C/hydroxyapatite

Nickel doped molybdenum carbides were impregnated over hydroxyapatite extracted at 900 °C with 20 wt percentage of metals content. Impregnation of hydroxyapatite support with metals was made by the incipient wetness method using 10 ml of isopropanol as dispersing agent. The mixture was kept under constant stirring for 2 h. Isopropanol was removed by evaporation and the resulting samples were dried for 24 h at 120 °C.

Catalyst characterization

Structural properties and phase identification of prepared catalyst were verified by X-ray diffraction, using a Bruker D8 Advance diffractometer with a Cu-K α -2 radiation source, equipped with a Lynxeye detector and operate at 35 kV, 25 mA, step size 0.030 and time per 3 s. For Ni-Mo₂C and Ni-Mo₂C/hydroxyapatite materials, 20–80° (2 θ) scan range was made with 0.01° steps. For hydroxyapatite, 20–60° (2 θ) scan range

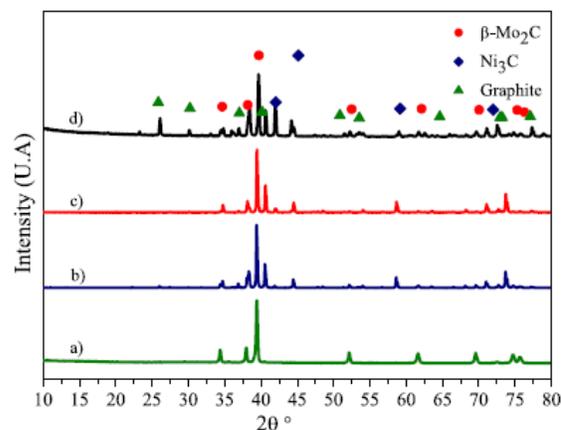


Fig. 1 – X-ray diffraction profiles corresponding to molybdenum carbide samples doped with different charges of nickel a) 0, b) 10, c) 15 and d) 20 wt %.

Table 1 – Elemental composition of Ni-Mo₂C samples.

Nickel content (wt %)	Weight %			Atomic %		
	Mo	C	Ni	Mo	C	Ni
0	80.39	19.61	0.00	38.91	61.11	0.00
10	77.14	12.29	10.57	40.60	50.475	8.92
15	76.03	9.00	18.77	44.45	41.28	14.28
20	76.56	4.67	18.77	53.09	25.55	21.33

Table 2 – Crystallite sizes determined by Scherrer equation [27] corresponding to Ni-Mo₂C samples at 39.40° angle 2θ and plane (101).

Nickel content (wt %)	FWHM	Crystallite size (nm)
0	0.251	33.69
10	0.193	43.94
15	0.188	45.10
20	0.291	36.73

Table 3 – Textural Properties of Ni-Mo₂C samples.

Nickel content (wt %)	Superficial area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore Diameter (Å)
0	0.83	0.0082	393
10	1.8	0.0054	118
15	6.0	0.0099	67
20	0.25	0.0021	34

was made with 0.011 steps. Textural properties were determined by N₂ physisorption at 77 K, these measurements were performed by Quantachrome Autosorb-iQ equipment. Specific area was calculated by Brunauer-Emmet-Teller (BET) method, while distributions of pore sizes were obtained according to

Barrett-Joyner-Halenda method (BJH). Scanning transmission electron microscopy images were collected on a JEOL JSM-7100 F microscope operated at 1.3–20.0 kv.

Hydroxyapatite FTIR spectroscopy analysis was performed in Perkin Elmer, Spectrum 100 model, spectrophotometer; analyses were carried out in middle infrared region (4000–380 cm⁻¹).

Results and discussions

Ni-Mo₂C particle characterization

XRD analysis

Fig. 1 shows X-ray diffraction patterns of Ni-Mo₂C samples with different nickel content (0–20 wt %). X-ray diffraction profiles show molybdenum carbide characteristic peaks at 34.65, 38.18, 39.72, 52.51, 62.11, 70.05 73.12 75.29 y 76.29° angle 2θ, correspond to crystallographic planes (100), (002), (101), (012), (110), (013), (200), (112) and (201) respectively. Mo₂C exhibit a hexagonal structure, therefore it can be considered that molybdenum carbide is in β phase. This crystallographic phase is which has noble metals similar properties, besides being a stable compound. Also, X-ray diffraction profiles show characteristic peaks of nickel carbide at 42.03, 45.12, 59.16 y 71.97° angle 2θ, correspond to crystallographic planes (006), (113), (116) and (300) respectively. Nickel carbide exhibit a trigonal structure.

Moreover, on Fig. 3.1d) show graphite characteristic peaks at 25.86, 30.22, 37.03, 40.19, 50.87, 53.55, 64.62, 72.93, 73.22 and 77.09° angle 2θ correspond to crystallographic planes (110), (111), (021), (112), (202), (113), (132), (223), (024) and (204) respectively. According to the research presented by G. Vitale in 2014 [26], molar ratio C/Mo has a very important role in

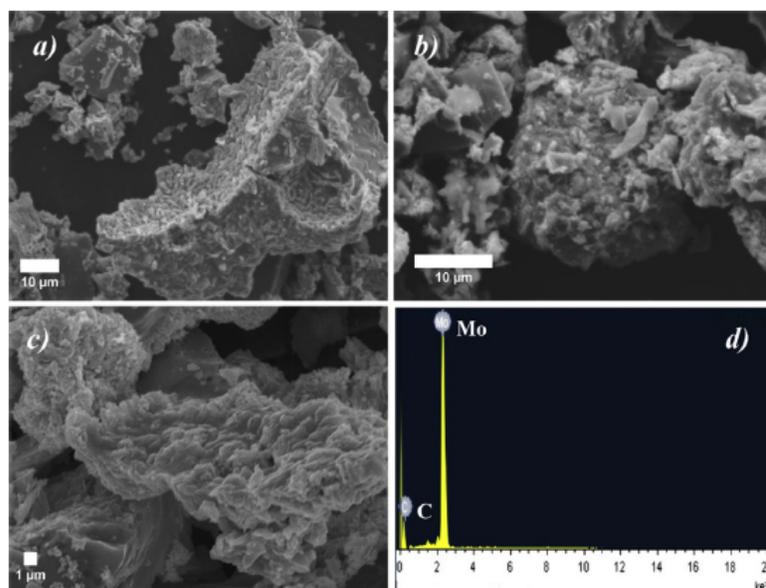


Fig. 2 – STEM micrograph representative of molybdenum carbide synthesized at 900 °C a) 1200 X, b) 2500 X, c) 4000 X and d) chemical STEM-EDS mapping.

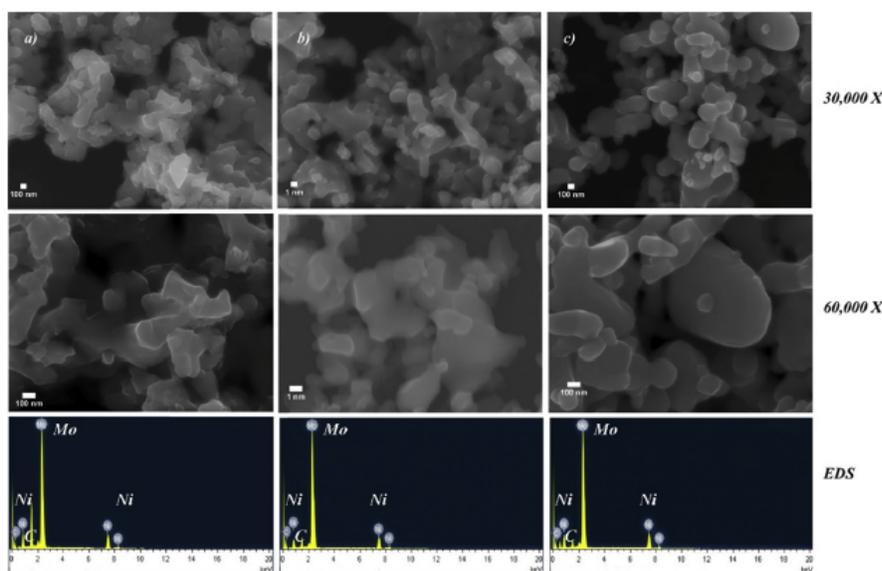


Fig. 3 – STEM micrograph and chemical STEM-EDS mapping of Ni-Mo₂C synthesized with a) 10, b) 15 and c) 20 wt % nickel content.

molybdenum carbide crystallographic structure type determination. Results show that with an increase in nickel concentration in the sample, molar ratio C/Mo tends to decrease as shown in EDS results reported in Table 1. Therefore, graphite presence on Ni-Mo₂C sample with 20 wt% nickel contents is attributed to the excess of carbon source incorporated in order to maintain the molar ratio C/Mo = 2.

In XRD profiles an average width decrease of highest peak can be observed, corresponding to β-Mo₂C at 39.72° 2θ, at plane (101), which means that there is an increase in particle sizes as shown in Table 2 to Ni-Mo₂C samples crystalline size, it can be observed a definite trend in crystallite size, this behavior is attributed mainly to initial charges variation of nickel and molybdenum. As nickel content increases, the crystallite size must go decreasing due to nickel has a lower atomic radius than molybdenum.

Textural properties determination

Table 3 shows textural properties of nickel-modified molybdenum carbide samples.

An increase in the surface area of Ni-Mo₂C materials is observed as nickel content increases. However, in the case of 20 wt % nickel content, the surface area is very low, this can be attributed to a possible material agglomeration and surface coating caused by nickel amount. Likewise, pore diameter decreasing behavior can be related to samples surfaces coating due to increasing nickel doping. According to X-ray diffraction results, intense and well-defined peaks of nickel carbide and graphite can be observed. Due to Ni₃C and C content over Mo₂C, it is possible to have a composites formation attributed to molybdenum carbide interstitial structure saturation.

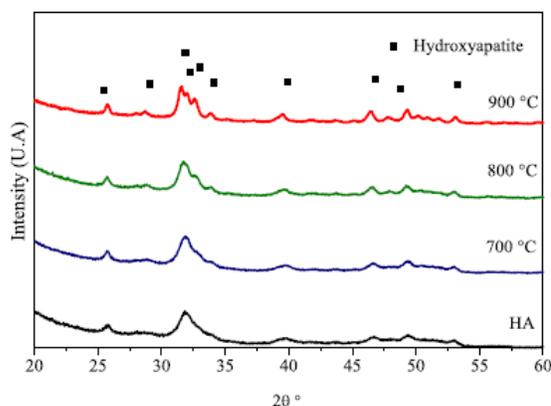


Fig. 4 – X-ray diffraction profiles corresponding to hydroxyapatite extracted from bovine bone.

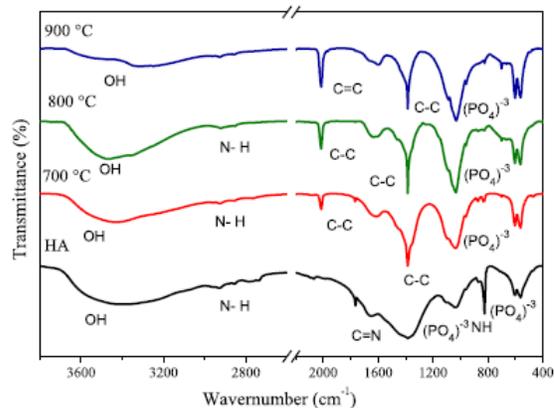


Fig. 5 – FTIR spectra of hydroxyapatite extracted from bovine bone.

Table 4 – Textural properties of bovine bone before and after heat treatment.

Temperature (°C)	Superficial area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter (Å)	Crystallite size (DRX) (nm)
700	107	0.195	73	14.63
800	58	0.163	112	12.59
900	53	0.130	98	23.00

Scanning electron microscopy – EDS

Fig. 2 shows STEM micrographs representative of molybdenum carbide synthesized with geometric shapes of irregular parallelepipeds. As result, particles agglomeration could be observed on material surface, causing large particle sizes. On the other hand, it can be seen that the surface of the sample without nickel content corresponds to the surface of synthetic graphitic carbon [34]. Besides, metallic particles (corresponding to Mo) can be observed on material surface.

Due to thermal treatment effect, pores can be seen in the surface of the material, these pores are caused by material sintering at high temperatures.

According to energy dispersion spectroscopy analysis, main composition of sample corresponds to carbon and molybdenum with C/Mo average molar ratio of 1.93.

Fig. 3 show STEM micrographs representative of Ni-Mo₂C samples. Micrographs resolution were 30,000 and 60,000 X.

A surface coating is shown in all Ni-Mo₂C samples, caused by molybdenum carbide interstitial structure saturation due to nickel content, confirming results of DRX and textural properties about the formation of composites in Ni-Mo₂C samples. Therefore, pores cannot be seen in the figures. Geometrical morphologies of irregular parallelepiped can be observed in 10 and 15 wt % nickel content samples. In addition, agglomerates of Ni-Mo₂C materials can be seen. On the other hand, in samples with 20 wt % nickel content, geometric shapes of irregular spherical particles and irregular parallelepiped shapes can be noticed.

Elemental chemical analysis performed by dispersive energy spectroscopy, confirms that samples with 10, 15 and 20 wt % nickel contents are composed of molybdenum, nickel and carbon.

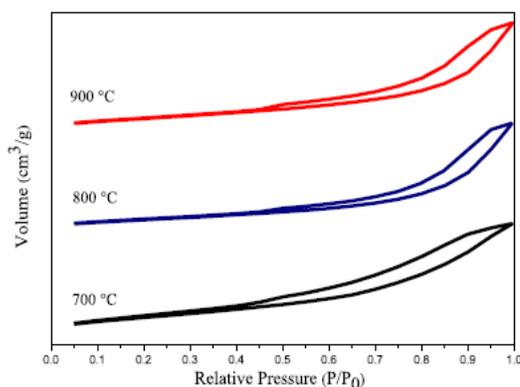


Fig. 6 – Adsorption-desorption isotherms of hydroxyapatite.

Hydroxyapatite characterization

XRD analysis

Hydroxyapatite (HA) X-ray diffraction profiles at 700, 800 and 900 °C temperature range are shown in Fig. 4 at 2θ–60° (2θ) scan range.

HA sample patterns show that crystalline activity corresponds mainly to hydroxyapatite crystals content presenting characteristic peaks at 25.47°, 31.83°, 39.95°, 46.86°, 48.83° and 53.28° angle 2θ, with planes (201), (211), (310), (222), (320) and (004) [35].

Diffraction patterns exhibit a hexagonal crystal structure [35] with network parameters of a = 9.4235 Å and c = 6.8852 Å.

In addition, in Fig. 4 an increase in peaks height is show according temperature increases. As well, an increase in average width of the most intense peaks (FWHM) can be observed at 700 and 800 °C so, it can be concluded that there is a decrease in crystallite sizes by bone sintering. There is a slight decrease in FWHM at 900 °C, this is attributed to crystal agglomeration due to thermal treatment effect in hydroxyapatite extraction. According to Pat Shipman and colleagues [36], crystallite size is associated with thermal treatment temperature.

There are some chemical factors that are related to crystallite size: a) bone matrix denaturation that occurs in pyrolysis by water elimination; minerals tend to recrystallize, b) collagen fibers networks elimination [21].

FTIR spectroscopy analyzes

Fig. 5 shows bovine bone IR spectra samples before and after thermal treatment, exhibiting characteristic bands of hydroxyapatite absorption in mid-infrared region [35,37].

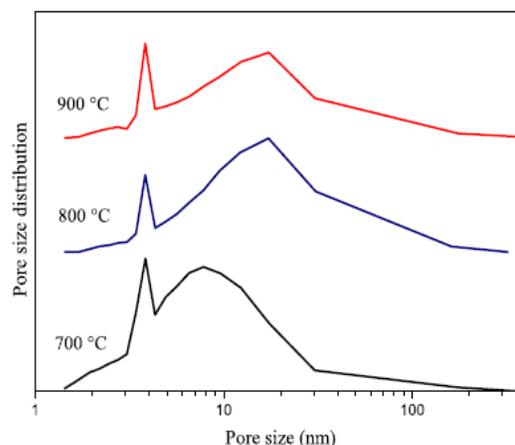


Fig. 7 – Pore sizes distribution of hydroxyapatite samples.

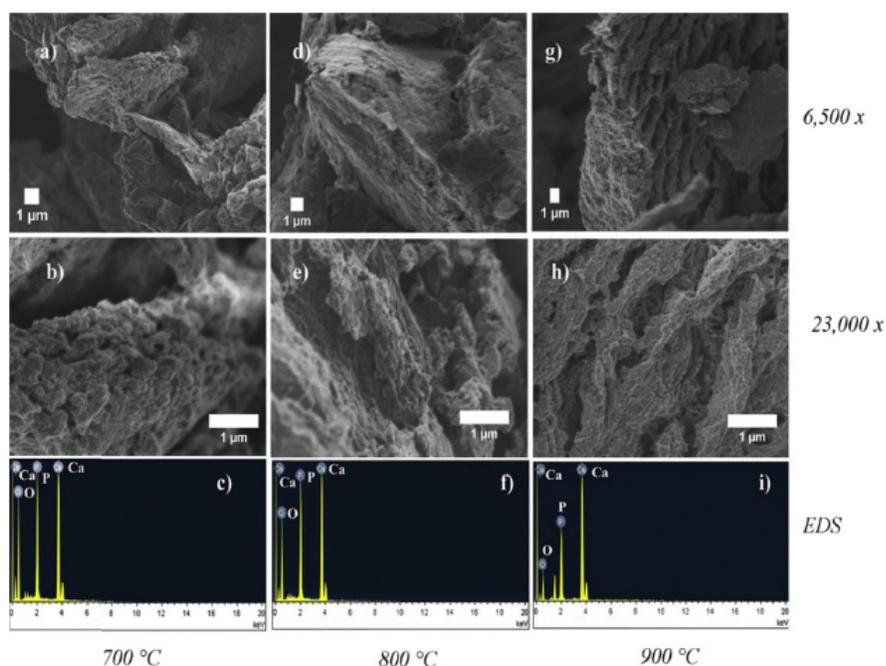


Fig. 8 – STEM micrograph and chemical STEM-EDS mapping of hydroxyapatite samples at 700, 800 and 900 °C.

In the case of bovine bone sample before thermal treatment, an absorption band corresponding to a strong N-H stretching band around 2926 cm^{-1} attributed to amine groups was observed. These groups are representative of proteins macromolecules. This can be confirmed with the bands at 2430 cm^{-1} and 2400 cm^{-1} , which reaffirm organic matter presence in the bone. These bands disappeared when the bone was subjected at thermal treatment (700, 800 and 900 °C), indicating the complete organic matter degradation.

On the other hand, this analysis confirms the degradation of the hydroxyapatite phase caused mainly by the elimination of hydroxyl groups (OH^{-}) in the heat treatment [21].

There are no significant differences observed in FTIR spectra of the samples after thermal treatment (700, 800 and 900 °C) so, it can be concluded that this material is thermally stable, without phase changes.

It should be noted that inorganic matter signal (PO_4^{3-} groups) acquires greater intensity in samples after thermal treatment, this could be attributed to the elimination of organic matter and recrystallization of hydroxyapatite crystals.

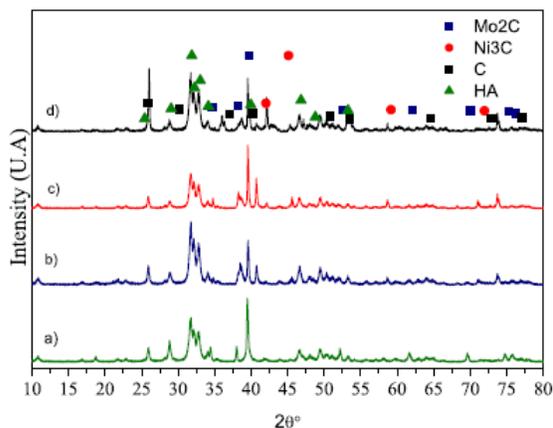


Fig. 9 – X-ray diffraction profiles corresponding to NHM catalyst samples doped with different charges of nickel a) 0, b) 10, c) 15 and d) 20 wt %.

Textural properties determination

Table 4 shows bovine bone textural properties before and after thermal treatment. As can be observed, samples are mesoporous solids (2 nm–50 nm) according to the classification made by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [38,39].

Textural properties results show a decrease in surface area according temperature increases due material sintering by exposure to high temperatures. These results confirm X-ray diffraction results that heat treatment is causing hydroxyapatite recrystallization. On the other hand, a possible material agglomeration is discarded due to decreasing tendency in crystallite sizes with respect temperature increments.

Adsorption and desorption isotherms of hydroxyapatite at 700, 800 and 900 °C are shown in Fig. 6, which display type III isotherms, according to IUPAC classification, which correspond to solid aggregates that are composed by particles with non-uniform pores and with non-uniform size and shape, as

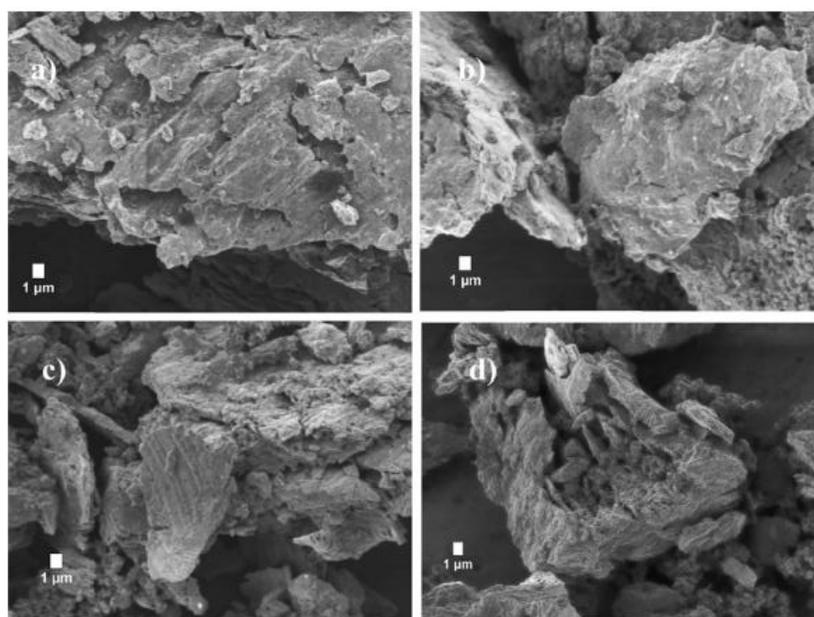


Fig. 10 – STEM micrograph representative of NHM catalyst doped with different charges of nickel a) 0, b) 10, c) 15 and d) 20 wt %.

verified by the pore distribution curves in Fig. 7. Pore size distributions were determined by BJH method. Also, Fig. 7 shows that pore sizes increase as temperature increases, due to organic matter elimination, according to the results obtained by XRD and FTIR.

On the other hand, material sintering also causes a decrease in pore volume due to degradation or closure of material pores, however, thermal treatment in bone samples causes the creation of more porous surfaces [37].

Scanning electron microscopy - EDS

Fig. 8 shows STEM micrographs representative of bovine bone after thermal treatment. The image show comparisons at 6500 and 23,000 X and elemental chemical analysis spectra.

In general, samples exhibited an irregular geometric arrangement, as well as some characteristic porous structures of Havers system coming from cortical bone (external bone material). Natural hydroxyapatite porosity is mainly due to this system, where bone tissue is deposited in laminar form. The observed slit morphology in the pores of hydroxyapatite samples at 700, 800 and 900 °C can also be attributed to this system.

It can be observed that as thermal treatment temperature increase, pore size increases, as seen in pore distribution (Fig. 7).

Elemental chemical analysis performed by dispersive energy spectroscopy, Fig. 8 c), f) and i), confirms that samples are composed mainly of Ca, O and P. Therefore, in conjunction with DRX and FTIR analysis, hydroxyapatite presence is confirmed.

As can be seen, Ca/P molar ratio of samples is an average of 1.66 which indicates hydroxyapatite crystals presence

according to standard value of 1.664–1.67 reported in literature [23].

Ni-Mo₂C/HA catalyst (NHM) characterization

XRD analysis

Fig. 9 shows NHM catalysts diffraction profiles. It can be observed the presence of Ni₃C, Mo₂C, hydroxyapatite and carbon as catalysts components. In Fig. 9 d) a greater intensity in coal characteristic peaks can be observed, this is attributed to the need to maintain the molar ratio C/Mo = 2. Therefore, it is necessary to add an excess of sucrose in the synthesis of catalyst with nickel content 20 wt % to ensure molar ratio despite the increase of nickel in this sample.

Scanning electron microscopy

Fig. 10 shows STEM micrographs representative of NHM catalyst samples corresponding to 3500 X magnification.

Characteristic morphology of hydroxyapatite at 900 °C can be observed, it is also observed that there are no apparent changes in the support morphology by nickel-molybdenum carbide compounds impregnation. However, Ni-Mo₂C materials are present on material surface and in hydroxyapatite pores according to XRD results (Fig. 9).

Conclusion

In this work, molybdenum carbide catalytic materials doped with nickel were synthesized via alternative methodology for molybdenum carbide synthesis. Likewise, hydroxyapatite extraction from bovine bones was successfully achieved,

increasing its porosity with the increase in temperature maintaining its structural stability.

According to results obtained in Ni-Mo₂C materials synthesis it can be concluded that the method used is suitable for obtaining molybdenum carbide with hexagonal crystalline structure, which presents a catalytic activity similar to noble metals. However, particle sizes are too large for composites formation due to molybdenum carbide crystalline network saturation by the excess of nickel carbide and carbon deposits on material surface.

On the other hand, it is possible to extract hydroxyapatite from bones via thermal treatments. Heat treatment causes bone matrix organic matter degradation; therefore, this causes the obtaining of porous materials ideal to be used as support for catalyst. However, results suggest an apparent hydroxyapatite degradation due to hydroxyl groups (OH⁻¹) elimination. According to elemental chemical composition analysis, Ca/P molar ratio is adequate for obtaining hydroxyapatite crystals.

According to NHM catalyst samples results, it can be observed that Ni-Mo₂C compounds are present, likewise, it is concluded that impregnation method by incipient humidity does not cause changes in Ni-Mo₂C and hydroxyapatite compounds morphology or structure characteristics.

The material synthesized in this work can be used as catalytic material for hydrogen production from cellulosic biomass by thermochemical methods. In addition to catalytic activity similar to noble metals, this material should be able to retain the carbon dioxide generated in the reaction due to calcium oxide content in the material.

Acknowledgements

Jonathan J. Malpica Maldonado gratefully acknowledges a scholarship from to National Council for Science and Technology (784319) and would like to thanks for financial assistance from the National Technological Institute of Mexico/ Technological Institute of Cd. Madero (5261.14-P).

REFERENCES

- [1] Asadullah M, Ito S, Kunimori K, Yamada M, Tomishige K. Biomass gasification to hydrogen and syngas at low temperature: novel catalytic system using fluidized-bed reactor. *J Catal* 2002;259:255–9. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3575>.
- [2] Orr FM, De Stanford U, Ramakrishnan TS, Roulet C, Stout E. El hidrógeno: ¿Un futuro portador energético? *Oilfield Rev* 2005;34–47.
- [3] Levin DB, Chahine R. Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:4962–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.067>.
- [4] Dincer I. Green methods for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:1954–71. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>.
- [5] Asadullah M, Fujimoto K, Tomishige K. Catalytic Performance of Rh/CeO₂ in the gasification of cellulose to synthesis gas at low temperature. *Ind Eng Chem Res* 2001;5894–900. <https://doi.org/10.1021/ie010160z>.
- [6] Davda RR, Shabaker JW, Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *Appl Catal B Environ* 2003;43:13–26. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00277-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00277-1).
- [7] Iojoiu EE, Domine ME, Davidian T, Guilhaume N, Mirodatos C. Hydrogen production by sequential cracking of biomass-derived pyrolysis oil over noble metal catalysts supported on ceria-zirconia. *Appl Catal A Gen* 2007;323:147–61. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.02.018>.
- [8] Delannoy L, Giraudon JM, Granger P, Leclercq L, Leclercq G. Group VI transition metal carbides as alternatives in the hydrodechlorination of chlorofluorocarbons. *Catal Today* 2000;59:231–40. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00289-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00289-3).
- [9] Hwu HH, Chen JG. Surface chemistry of transition metal carbides. *Chem Rev* 2005;105:185–212. <https://doi.org/10.1021/cr0204606>.
- [10] Vitale G, Frauwallner ML, Scott CE, Pereira-almao P. Applied Catalysis A: general Preparation and characterization of low-temperature nano-crystalline cubic molybdenum carbides and insights on their structures. *Appl Catal Gen* 2011;408:178–86. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.09.026>.
- [11] Shi C. In-situ synthesis of nickel modified molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane. *CATCOM* 2015;12:803–7. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.01.019>.
- [12] Meyer S, Nikiforov AV, Petrushina IM, Köhler K, Christensen E, Jensen JO, et al. Transition metal carbides (WC, Mo₂C, TaC, NbC) as potential electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) at medium temperatures. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:2905–11. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.076>.
- [13] Liu P, Rodríguez a. Catalytic properties of Mo carbide, nitride and phosphide a theoretical study. *Catal Lett* 2003;91:247.
- [14] Ma Y, Guan G, Hao X, Cao J, Abudula A. Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;1–29. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.092>.
- [15] Oyama ST. Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides. *Chem Transit Met Carbides Nitrides* 1996;1–27. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1565-7_1.
- [16] Lin SS, Thomson WJ, Hagensen TJ, Ha SY. Steam reforming of methanol using supported Mo₂C catalysts. *Appl Catal A: General* 2007;318:121–7. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.054>.
- [17] Ashok J, Kumar SN, Subrahmanyam M, Venugopal A. Pure H₂ production by decomposition of methane over Ni supported on hydroxyapatite catalysts. *Catal Lett* 2008;121:283–90. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9334-z>.
- [18] Zhang B, Zhang L, Yang Z, He Z. An experiment study of biomass steam gasification over NiO/Dolomite for hydrogen-rich gas production. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:76–85. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.044>.
- [19] Li B, Yang H, Wei L, Shao J, Wang X, Chen H. Hydrogen production from agricultural biomass wastes gasification in a fluidized bed with calcium oxide enhancing. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:4832–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.138>.
- [20] Di Carlo A, Borello D, Sisinni M, Savuto E, Venturini P, Bocci E, et al. Reforming of tar contained in a raw fuel gas from biomass gasification using nickel-mayenite catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:9088–95. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.128>.
- [21] Younesi M, Javadpour S, Bahrololoom ME. Effect of heat treatment temperature on chemical compositions of

- extracted hydroxyapatite from bovine bone ash. *J Mater Eng Perform* 2011;20:1484–90. <https://doi.org/10.1007/s11665-010-9785-z>.
- [22] Florin NH, Harris AT. Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide. *Sorbents* 2008;63:287–316. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.011>.
- [23] Weerachanchai P, Horio M, Tangsathitkulchai C. Effects of gasifying conditions and bed materials on fluidized bed steam gasification of wood biomass. *Bioresour Technol* 2009;100:1419–27. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.002>.
- [24] Acharya B, Dutta A, Basu P. An investigation into steam gasification of biomass for hydrogen enriched gas production in presence of CaO. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:1582–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.109>.
- [25] Florin NH, Harris AT. Hydrogen production from biomass coupled with carbon dioxide capture: the implications of thermodynamic equilibrium. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:4119–34. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.06.016>.
- [26] Zhang B, Zhang L, Yang Z, Yan Y, Pu G, Guo M. Hydrogen-rich gas production from wet biomass steam gasification with CaO/MgO. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:8816–23. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.075>.
- [27] Shi C, Zhang S, Li X, Zhang A, Shi M, Zhu Y, et al. Synergism in NiMoOx precursors essential for CH₄/CO₂ dry reforming. *Catal Today* 2014;233:46–52. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.076>.
- [28] Funk JE. Thermochemical hydrogen production: Past Present. *Int J Hydrogen Energy* 2001;26:185–90.
- [29] Kalinci Y, Hepbasli A, Dincer I. Biomass-based hydrogen production: a review and analysis. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:8799–817. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.078>.
- [30] Tian T, Li Q, He R, Tan Z, Zhang Y. Effects of biochemical composition on hydrogen production by biomass gasification. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:19723–32. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.174>.
- [31] Salam MA, Ahmed K, Akter N, Hossain T, Abdullah B. A review of hydrogen production via biomass gasification and its prospect in Bangladesh. *Int J Hydrogen Energy* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.043>.
- [32] Dincer I, Acar C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *Int J Hydrogen Energy* 2014;40:11094–111. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.035>.
- [33] Joschek S, Nies B, Krotz R, Göpferich A. Chemical and physicochemical characterization of porous hydroxyapatite ceramics made of natural bone. *Biomater* 2000;21:1645–58. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00036-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00036-3).
- [34] Wissler M. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *J Power Sources* 2006;156:142–50. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.064>.
- [35] Fowler BO. *Ref Mater* 2004;109:553–68.
- [36] Shipman P, Foster G, Schoeninger M. Burnt bones and teeth: an experimental study of color, morphology, crystal structure and shrinkage. *J Archaeol Sci* 1984;11:307–25. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(84\)90013-X](https://doi.org/10.1016/0305-4403(84)90013-X).
- [37] Ooi CY, Hamdi M, Ramesh S. Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone. *Ceram Int* 2007;33:1171–7. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.04.001>.
- [38] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal Today* 1998;41:207–19. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9).
- [39] Condon BJ. Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory, vol. 53; 2013. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.