



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Estudios Superiores Zaragoza

**Producción de hidrógeno mediante descomposición catalítica de metano
en un reactor de lecho fijo a partir de catalizadores de rutenio soportados**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

HERNÁNDEZ LEMUS JOSÉ IGNACIO

QUIROZ GARCÍA JACQUELINE

DIRECTORA DE TESIS

DRA. MARINA CABALLERO DÍAZ



CIUDAD DE MÉXICO, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

“Nada grande se ha hecho en el mundo sin una gran pasión”

- Friedrich Hegel

“El bicho humano es el único animal que tropieza 20 veces con la misma piedra y cada generación aprende con lo que le toca vivir, no con lo que vivieron otros. Aprendemos con la historia de lo que nos pasó a nosotros y, es tan notable la constitución de nuestra naturaleza que terminamos aprendiendo mucho más del dolor que de la abonanza. Esto no quiere decir que, recomiendo el camino del dolor, quiere decir que se puede caer y volverse a levantar y que siempre vale la pena volver a empezar una y mil veces mientras uno esté vivo.”

- Pepe Mujica 🇺🇷

Agradecimientos de Hernández Lemus José Ignacio

A Dios:

Gracias por todas las cosas magníficas que has hecho en mí.

A mis padres:

José Ignacio Hernández Bautista

M. Guadalupe Lemus Chávez

Sin ustedes, mi vida no sería la misma. Papá, eres el hombre más trabajador que conozco, espero algún día poder ser como tú, eres mi súper héroe. Mamá, gracias por enseñarme lo que es el amor, por cuidarme, espero algún día poder devolverte todo lo que haces por mí.

A mi novia:

Jacqueline Quiroz García

Gracias por dejarme entrar en tu vida, estoy agradecido con el universo de que nuestras almas se encontraron. Mis átomos aman a tus átomos y será así por los siglos de los siglos.

A nuestra hija, Carlota:

Gracias por darme fuerza cuando estaba cansado, y acompañarme en mis noches más oscuras. Sin duda tus ronroneos curan cualquier dolor.

A la Dra. Marina Caballero Díaz

Gracias por brindarme tanto cariño, conocimientos, y su amistad. Es mi ejemplo a seguir.

Al Fis. Carlos Javier Martínez Gómez:

Gracias por su apoyo incondicional.

Agradecimientos de Quiroz García Jacqueline

Primeramente, agradezco a Dios y a la vida el permitirme estar aquí, escribiendo esto. Soy producto de una serie de decisiones que bien o mal, han formado la persona que soy y estoy orgullosa.

A mi familia:

Agradezco a mis padres Elvira y Francisco, que con sus experiencias de vida mejoraron la mía. Siempre hubo comprensión, apoyo y amor, espero me alcance la vida para devolverles un poco de lo que merecen. También le doy gracias a mi hermano, Hugo, que pese a la distancia siempre hay algo que aprender. Gracias a ti, puedo decir que soy ingeniero químico, mi estimado ingeniero químico favorito. *QuiGa* por siempre. De la misma manera, agradezco a mi niño Zuriel, que su simple existencia ha hecho autoexigirme y ser mejor que ayer.

Por último, y no menos importante, a Carlota, que su llegada cambió mi forma de pensar y ver el exterior. Has sido mi soporte emocional que, sin decir una palabra, tu sola compañía y ronroneo me han ayudado a superar muchas situaciones. 🐾🐾

Los amo mucho, mi pequeña gran familia.

A José Ignacio:

Le doy gracias a *Nachito*, que además de permitirme colaborar con él, me ha acompañado en estos últimos años como amigo, compañero, ahora colegas y como pareja sentimental. Has sido mi apoyo en momentos complicados, como te lo he dicho, has sido mi suavizante en este mundo llamado tela. Gracias por tu paciencia, comprensión y atención. También por los muchos momentos de risas y carcajadas, sin duda, eres y espero que sigas siendo mi cómplice y compañero de vida.

A la Dra. Marina Caballero Díaz:

Primeramente, le agradezco la manera de transmitir y aportar su sabiduría, pues fue la base de interés en esta área de investigación. Gracias por brindarme el tiempo, la confianza, los consejos y, sobre todo, por su amistad.

A los académicos de la FES-Z:

Gracias por la labor que realizan y por el interés en la mejora continua de los alumnos. No mencionaré nombres, sin embargo, la gratitud que les tengo es enorme, pues no solo me enseñaron una materia, sino me enseñaron que cuando algo te gusta, se ve. Gracias por recordarme el significado de la puntualidad, el amor al arte, el orden, la disciplina y la formalidad con la que debemos tomar nuestra vida dentro y fuera de la escuela.

Índice de contenido

Introducción	1
Problemas energéticos actuales.....	1
Hidrógeno como vector energético	3
Metano en la producción de hidrógeno	4
Obtención de hidrógeno.....	6
Planteamiento de problema	11
Objetivos del proyecto	11
Objetivo general	11
Objetivos particulares	11
Hipótesis.....	12
Capítulo 1. Marco teórico	13
1.1 Catálisis.....	13
1.1.1 Antecedentes	13
1.1.2 Definición	13
1.1.3 Clasificación de la catálisis	14
1.2 Catalizador.....	16
1.2.1 Definición	16
1.2.2 Principales características de un catalizador	18
1.2.3 Características deseables para su selección	18
1.2.4 Catalizador soportado.....	19
1.2.5 Elección del soporte	20
1.2.6 Desactivación de los catalizadores activos	21

1.2.7	Recuperación de metales a partir de catalizadores gastados.....	22
1.2.8	Síntesis del catalizador soportado	26
1.2.9	Clasificación de catalizadores heterogéneos sólidos	32
1.2.10	Propiedades del metal Rutenio (Ru)	33
1.2.11	Aplicaciones como catalizador de Rutenio	35
1.2.12	Los 7 pasos consecutivos en la catálisis heterogénea.....	36
1.3	Caracterizaciones	38
1.3.1	Adsorción	38
1.3.2	Área específica	39
1.3.3	Difracción de rayos X (XRD)	48
1.3.4	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	50
1.3.5	Espectroscopía infrarroja de piridina	52
1.3.6	Análisis de termogravimétrico – Análisis térmico diferencial.....	52
1.3.7	Oxidación a temperatura programada (TPO)	53
1.4	Ingeniería de reactores.....	53
1.4.1	Reactores intermitentes	54
1.4.2	Reactores continuos	55
1.4.3	Modelos matemáticos	58
1.4.4	Reactores empacados según su geometría	60
1.4.5	Reactores experimentales	61
1.4.6	Microreactores.....	65
Capítulo 2. Experimentación		71
2.1	Metodología	71
2.1.1	Preparación del soporte.....	71
2.1.2	Preparación del catalizador	72

2.1.3	Producción de hidrógeno mediante la descomposición catalítica de metano	75
Capítulo 3.	Resultados.....	77
3.1	Isoterma	77
3.2	Histéresis	77
3.3	Difracción de rayos X (DRX)	78
3.4	Distribución de tamaño de poro.....	79
3.5	Espectroscopía infrarroja de piridina	80
3.6	Análisis termogravimétrico – Análisis térmico diferencial	81
3.7	Conversión de Metano	82
3.8	Producción de hidrógeno	82
3.9	Oxidación a temperatura programada (TPO)	83
3.10	Prueba de estabilidad	84
Conclusión.....		85
Trabajo a futuro		85
Bibliografía		87

Introducción

Problemas energéticos actuales

De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas, en 2023 la población superó los 8,000 millones de personas y se estima que en el 2050 aumente a 9,700 millones (Naciones Unidas, 2022).

Datos registrados recientemente por la Agencia Internacional de la Energía (AIE) informan que el 86% del suministro de energía primaria se obtiene de recursos no renovables como petróleo, carbón, gas natural y energía nuclear, mientras que el otro 14% corresponde a energías renovables como lo es la hidráulica, biocombustibles, eólica, solar, etcétera. La distribución porcentual de las energías primarias en 2019 de acuerdo con la AIE se muestra en la figura 1 (IEA, 2019).

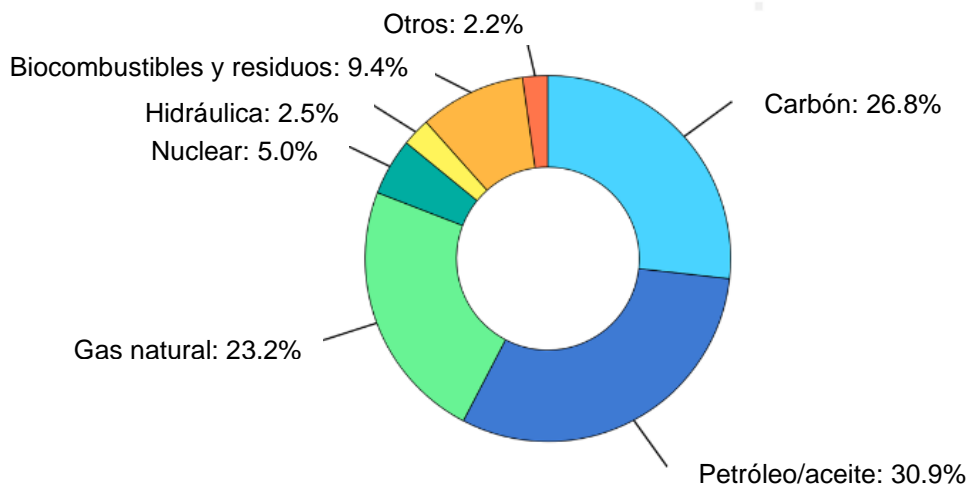


Figura 1. *Distribución porcentual de las energías primarias en 2019 (IEA, 2019)*

El consumo de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) produce grandes cantidades de CO₂ durante el proceso de combustión, este es emitido a la atmósfera en forma gaseosa, donde una parte es absorbida por los océanos, otra es consumida en el proceso de fotosíntesis y la parte restante se acumula en la atmósfera (SEMARNAT, 2015). Este gas contribuye al calentamiento del planeta, aunque no sea el único.

El efecto invernadero es un mecanismo mediante el cual la atmósfera de la tierra se calienta, este fenómeno ha existido desde que la Tierra tiene atmósfera y es de vital importancia, ya que permite las condiciones óptimas para sostener la vida (Caballero, 2007; Laborde, 2010). En los últimos siglos, la concentración de CO₂ en la atmósfera fluctuó entre las 170 y 330 partes por millón (niveles muy aceptables para la sostenibilidad del planeta), sin embargo, en las tres últimas décadas, se ha disparado hasta unos valores que alcanzan en la actualidad 415 partes por millón (ONU, 2020; Rodríguez, s.f.).

Datos proporcionados por la AIE, informan que la emisión global de CO₂ disminuyó en un 5.8 % en 2020, en relación con las 33.4 Gt de emisiones mundiales de CO₂, la mayor disminución de la historia debido a que la pandemia por COVID-19 golpeó la demanda de petróleo y carbón con más fuerza que otras fuentes de energía, mientras que las energías renovables aumentaron. A pesar de la disminución en 2020, las emisiones globales de CO₂ relacionadas con la energía se mantuvieron en 31,5 Gt, lo que contribuyó a que el CO₂ alcanzara su concentración anual promedio más alta en la atmósfera de 412,5 partes por millón en 2020, alrededor de un 50% más que cuando comenzó la revolución industrial (IEA, 2021). En la figura 2, se presenta el cambio en las emisiones del CO₂ a lo largo de los años.

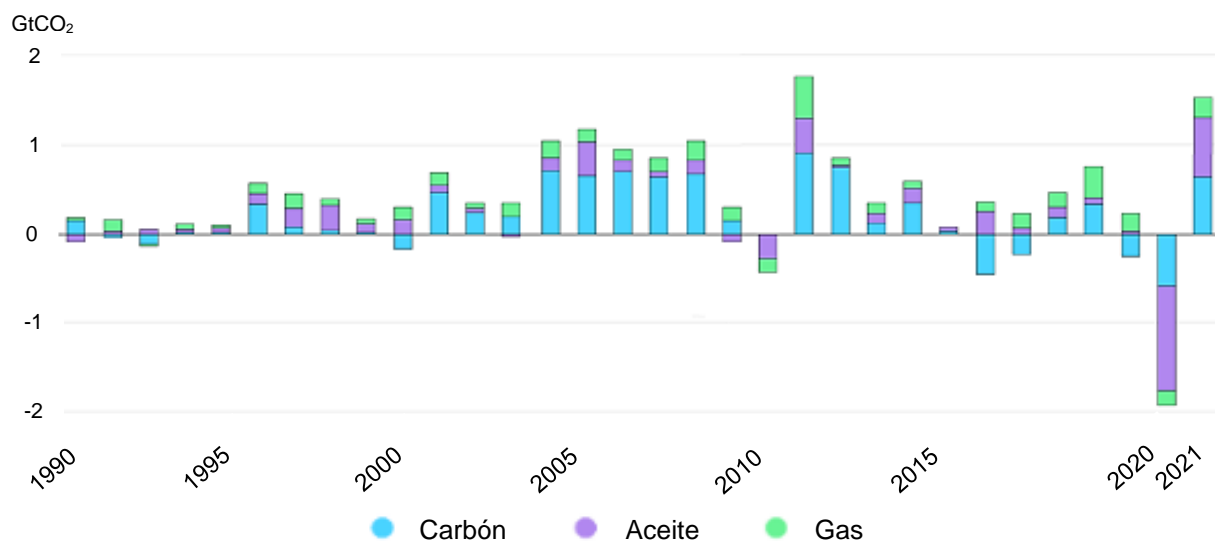


Figura 2. Emisiones de CO₂ por combustibles 1990-2021 (IEA, 2019).

El cambio climático es generalizado, rápido y se está intensificando. Según el último informe del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático, los científicos están observando cambios en el clima de la Tierra en todas las regiones y en el sistema climático en su conjunto. Sin embargo, una reducción sustancial y sostenida de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) y de otros gases de efecto invernadero permitiría limitar el cambio climático (IPCC, 2021).

Las emisiones representan un importante estímulo para el desarrollo de tecnologías energéticas limpias, tales como la captura y almacenamiento de dióxido de carbono, así como medidas para el uso eficiente de la energía con el fin de reducir dichas emisiones. Aunado a esto, la gente debe estar consciente acerca de que el uso de la energía primaria puede constituir un sustento y una amenaza para lo que más valora: su salud, su comunidad y su medio ambiente, el futuro de sus hijos y el planeta mismo (Shell, 2018).

Hidrógeno como vector energético

El hidrógeno no es una fuente de energía, es portador de energía como la electricidad y la gasolina, es un vector energético porque es capaz de almacenar energía. Este elemento no se encuentra de manera aislada, sino combinada con otros elementos para formar sustancias como agua (H₂O), hidrocarburos (CH₄) y biomasa. Al liberar la energía almacenada en los enlaces H-H no se emite dióxido de carbono (CO₂), solo vapor de agua, por lo que su uso como fuente de energía limpia se convertirá en una solución a los problemas ambientales relacionados con la energía; esta podría ser clave para descarbonizar sectores de difícil electrificación (sustitución de aquellas tecnologías que usan combustibles fósiles por otras que funcionan a partir de electricidad). Este combustible limpio tiene ventajas en su alto poder calorífico de combustión, cero contaminaciones y cero emisiones de carbono (ONU, 2021). La combustión del hidrógeno tiene un poder calorífico superior a 121 KJ/mol, que duplica a la del metano de 50 KJ/mol y casi triplica a la de la gasolina de 44 KJ/mol (Valverde,2010). El hidrógeno contiene alta densidad energética.

En la actualidad la industria química produce 48 millones de toneladas métricas de hidrógeno a partir de combustibles fósiles, el 50 % de la producción está destinada a la industria del amoníaco, ya que este es el componente primordial en los fertilizantes y limpiadores domésticos. Las refinerías ocupan el segundo puesto, lo utilizan para eliminar el azufre de las gasolinas. Finalmente, el tercer lugar lo ocupa la industria alimentaria para la hidrogenación de aceites vegetales. Los usos tradicionales seguirán creciendo en los próximos años, pero se espera que también tengan auge las celdas de combustible (Navarro, 2007).

Metano en la producción de hidrógeno

Las reservas de petróleo son inmensas, pero la velocidad de producción es limitada por las condiciones geológicas y físicas. El "*peak oil*" es la cúspide de la extracción de petróleo en el mundo, en 1970 USA llegó a su punto máximo de producción de petróleo crudo convencional, que fue anticipada por el geólogo Mario King Hubbert. Seguido de esto, se empezaron a explorar los petróleos no convencionales, sin embargo, estos no sustituyen al petróleo convencional, lo único que harán será alentar su caída (Turiel, 2020).

La tercera parte de la energía que se consume hoy en día en el mundo procede del petróleo, por lo tanto, es un recurso no renovable del que depende toda la economía global, sin embargo, existe la necesidad de dejar de utilizarlo, pues además de afectar al medio ambiente con sus emisiones, este es un recurso finito. Está claro que debe haber un cambio en la explotación del petróleo para los próximos años, ya que la probabilidad de que "el petróleo nos abandone mucho antes que nosotros renunciemos a él" es alta. El intentar seleccionar otra sustancia que lo supla es difícil, puesto que el petróleo tiene características como la facilidad de transporte y una alta densidad energética (Turiel, 2020).

Ante esta problemática se encuentra el hidrógeno como solución, puesto que posee características energéticamente favorables, además de no emitir gases de efecto invernadero.

Previamente se mencionó que el hidrógeno puede obtenerse a partir de hidrocarburos y de toda la lista de compuestos se encuentra el metano (CH_4), que además de ser el más sencillo, es el más rico de hidrógeno molecularmente hablando.

El metano es el principal componente del gas natural y a diferencia del petróleo, este no ha llegado a su pico máximo de extracción, dado que todavía se encuentra en una fase de crecimiento que va en aumento año tras año. La presencia de gas natural en los yacimientos de hidrocarburos es frecuente, el 20% del gas que se extrae es quemado o expulsado al medio ambiente, aunque sea un gas de efecto invernadero. Al reducir las emisiones del metano, podremos aprovechar los beneficios energéticos y ambientales de no desperdiciar dicho gas, además de mitigar los efectos del cambio climático a favor de la naturaleza y sus ecosistemas (Turiel, 2020).

La gran mayoría de hidrógeno que se produce hoy en día proviene de combustibles fósiles, carbón, agua y de "subproductos" de instalaciones y procesos diseñados principalmente para producir otra cosa. En la figura 3 se puede observar la variación de la obtención de hidrógeno por diferentes fuentes según su producción en megatoneladas (Mt), así como su aplicación en distintas áreas según sea su demanda (IEA, 2019).

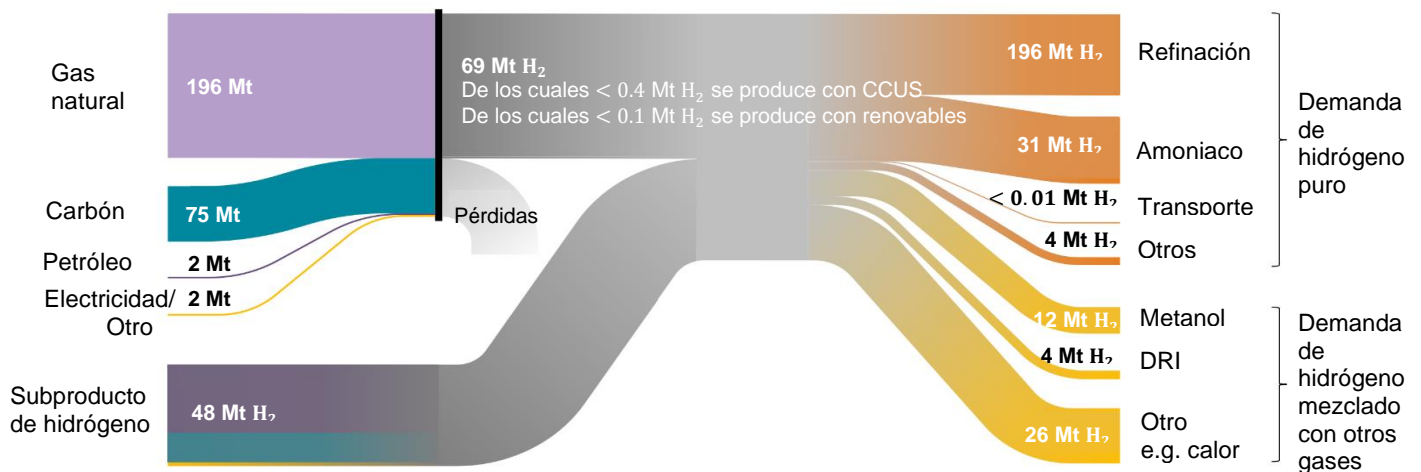


Figura 3. Producción de hidrógeno según su materia prima (IEA, 2019).

Dicho lo anterior, es evidente que el metano o “gas natural” es el combustible más usado para la producción de hidrógeno, y lo seguirá siendo en un futuro próximo, pero esto dependerá de que el gas natural se mantenga en costos bajos o moderados.

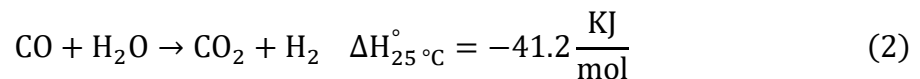
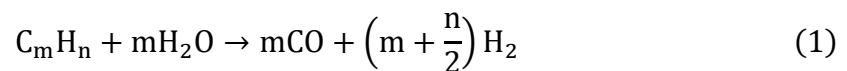
Obtención de hidrógeno

Si bien el hidrógeno no emite dióxido de carbono en la etapa de uso final, los procesos de producción actuales si, estos son los responsables de grandes volúmenes de emisiones. Se ha estimado que la producción de hidrógeno hoy en día es responsable de 830 Mt de CO₂ por año (IEA, 2021).

La producción de hidrógeno con metano requiere un análisis de los procesos actuales con el fin de encontrar un punto medio entre emisiones-costos a la hora de seleccionarlo. A continuación, se abordarán los 3 procesos principales para producir hidrógeno a base de metano y una alternativa llamada “descomposición catalítica”.

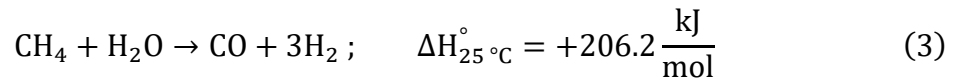
Reformado de metano con vapor (RMV)

Este proceso involucra varias etapas, la primera es la división de hidrocarburos con vapor (ec. 1) que es altamente endotérmica, la segunda es la reacción de desplazamiento del gas de agua (DGA) (ec. 2) y la tercera etapa es de separación de la mezcla H₂, CO, CO₂, CH₄ por el proceso de adsorción por oscilación de presión (AOP). Estas reacciones tienen una relación (H₂: CO = 3) (Steinberg, 1989; Krumpelt, 2002; Holladay, 2009).



El RMV es un proceso económico y el más utilizado en la industria para producir gas de síntesis (CO y H₂). El metano (CH₄) tiene una relación H/C de 4 a 1, posee una energía de enlace

C-H de 439 kJ/mol (Navarro, 2007). Por lo tanto, la ecuación 1 con respecto al metano queda de la siguiente forma:

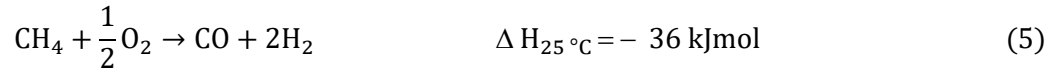
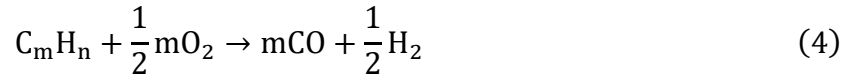


El reformado con vapor de agua genera corrientes con un alto contenido en hidrógeno, pero es una estrategia que requiere un notable aporte calorífico externo motivado por su endotermicidad. De hecho, este requerimiento energético representa aproximadamente el 22% del poder calorífico del combustible a reformar. A esto se le debe sumar el gasto energético necesario para la vaporización del agua (Gil, 2018).

Los catalizadores regularmente utilizan a los metales del grupo 8, 9 y 10, ya que el metano se activa fácilmente con estos, la actividad catalítica de los metales nobles depende de las condiciones de operación, una temperatura de 750 – 900 °C y presiones de 15 – 40 atm. El factor de efectividad del catalizador en este proceso es regularmente inferior al 5%, en consecuencia, la actividad del catalizador no es limitante. Tomando como ejemplo los catalizadores de níquel, a una temperatura de 450 °C tenemos una conversión del CH₄ aproximadamente del 10 %, la termodinámica es un limitante puesto que solo a temperaturas superiores de 900 °C da conversiones altas (Navarro, 2007; De Los Ríos Castillo, 2010)

Oxidación parcial de metano (OPM)

La oxidación parcial de metano es otra técnica industrial para la obtención de hidrógeno. Esta ruta se lleva a cabo a temperaturas y presiones relativamente altas de [1200 - 1500] °C y [20 - 150] atm, se basa en la conversión de metano a gas de síntesis con una relación molar (H₂: CO = 2) en presencia de una cantidad limitada de oxígeno, descrita mediante una reacción global ligeramente exotérmica (reacción 4 y 5) (Holladay, 2009; De Los Ríos Castillo, 2010).

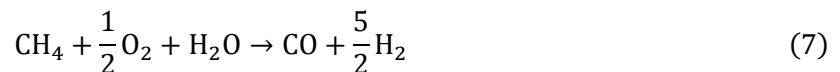
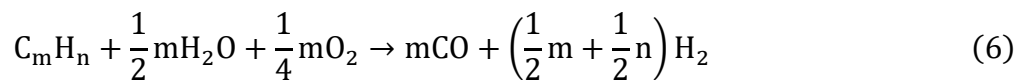


En resumen, esta estrategia consiste en la combustión incompleta de metano en presencia de oxígeno (Gimeno, 2016).

Con el uso de un catalizador se puede reducir las temperaturas a [800 – 1000] °C, sin embargo, resulta difícil su control debido a la formación de coque y la distribución de puntos calientes debido a su naturaleza exotérmica de la reacción. Aunque la reacción es exotérmica, parte del combustible debe quemarse porque la cantidad de calor generado por la reacción no es suficiente para precalentar la alimentación. Cuando la relación oxígeno/metano es menor que la que se requiere para la combustión total, los productos que se obtienen son CO₂ y H₂O (Krumpelt, 2002). La aplicación industrial de la oxidación parcial aun es limitada debido a la necesidad de una planta de oxígeno.

Reformado autotérmico (RA)

Este proceso es una combinación del proceso de reformado de vapor y de la oxidación parcial, tiene una relación (H₂: CO = 2) similar con la oxidación parcial de metano (OPM) (De Los Ríos Castillo, 2010; (Holladay, 2009). La reacción que explica este proceso es la siguiente:

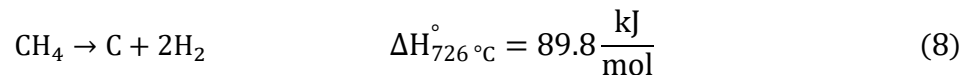


Las reacciones implicadas ocurren simultáneamente a temperaturas entre [850 – 1050] °C, y presiones de [20 – 40] atm. No se necesita de una fuente de calor externa porque la reacción de oxidación parcial es exotérmica y proporciona el calor necesario para la reacción endotérmica

del reformado de vapor. Cabe mencionar que el término “autotérmico” se acuña a que existe un balance térmico entre estas reacciones. Dado que no se necesita una fuente externa de calor, este proceso resulta ser económico energéticamente (De Los Ríos Castillo, 2010).

Descomposición catalítica de metano (DCM)

Este proceso utiliza un catalizador para romper los enlaces de la molécula de metano, el agente catalítico normalmente usados son los metales nobles ya que estos tienen una alta actividad por un tiempo largo. La reacción es ligeramente endotérmica, como se puede observar en la ecuación 8 (Navarro, 2007):



Su relación de ($\text{H}_2:\text{CH}_4 = 2$) en comparación con una relación de 3.1 del reformado con vapor. La cantidad de H_2 producido se favorece al tener que aumentar la temperatura y reducir la presión. La descomposición catalítica es el proceso que menos produce hidrógeno en relación con el metano alimentado, se compensa con que no produce gases de efecto invernadero como $\text{CO} - \text{CO}_2$, además, es el proceso más económico ya que no es necesario oxígeno puro para obtener altas conversiones, no necesita de otro reactor para la reacción DGA, o vapor, y ninguna etapa extra para separar el hidrógeno de los subproductos (Poirier, 1997). La tabla 1, muestra a continuación los costos de producción de hidrógeno según el proceso.

Tabla 1

Costos para producir hidrógeno con una capacidad de producción de $10^8 \frac{\text{SFC}}{\text{día}}$ (Steinberg, 1989).

Proceso	Reformado de vapor	Oxidación parcial	Descomposición catalítica
Capital requerido $\$10^6$	83.2	204.5	41.3
Costo de producción H_2 $\$(10^3 \text{ SFC})^{-1}$	2.06	3.13	2.29

Nota: SFC: Pies cúbicos estándar; Moneda: dólar

Al comparar el costo para la producción de hidrógeno en varios procesos, se puede apreciar que la descomposición catalítica es el proceso más económico.

A continuación, se presenta la tabla 2, en la que se comparan los diferentes procesos de obtención de hidrógeno.

Tabla 2

Ventajas y desventajas de los procesos de obtención de hidrógeno.

Tecnología	Ventajas	Desventajas
RMV	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Es la tecnología más utilizada para producir el gas de síntesis. ▪ La mejor relación H₂/CO. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Tiene las emisiones más altas. ▪ Relación alta de alimentación del vapor sobrecalentado de 3.5 – 4.5 en función del metano (alto consumo energético).
OPA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Bajo consumo de energía debido a que es exotérmico. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Requiere oxígeno en altas concentraciones. ▪ Proceso con la temperatura de operación más alta.
RA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ No necesita una fuente externa de calor. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Experiencia comercial limitada. ▪ Requiere de oxígeno (altas concentraciones). ▪ Su temperatura de operación sigue siendo altas por debajo de los de OPA.
DCM	<ul style="list-style-type: none"> ▪ No produce CO ni CO₂ en el proceso. ▪ No necesita un proceso de separación para los productos. ▪ Es el proceso más económico. ▪ No necesita oxígeno y/o vapor. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Su relación baja en H₂:CH₄ = 2, en relación con el RMV de 3.1.

De acuerdo con la tabla 2, el proceso de descomposición catalítica de metano es el más atractivo en comparación con los otros procesos para la producción de hidrógeno libre de CO₂.

Planteamiento de problema

Las elevadas emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) generadas por el uso de combustibles fósiles representan una problemática para el medio ambiente, e incentiva el desarrollo de tecnologías energéticamente limpias. Una solución para descarbonizar el planeta es el hidrógeno, sin embargo, la producción de este gas da como resultado aún más emisiones. Actualmente se cuentan con procesos para la obtención de hidrógeno, una técnica atractiva es la descomposición catalítica de metano, un recurso abundante que al ser descompuesto no libera CO_2 a diferencia de los otros procesos.

En este estudio, se propone emplear un catalizador de Ru soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para descomponer el CH_4 y producir H_2 libre de CO_2 .

Objetivos del proyecto

Objetivo general

- Producir hidrógeno a partir de la descomposición catalítica de metano, mediante catalizadores de rutenio soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ derivadas de la boehmita catapal B.

Objetivos particulares

- Sintetizar el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante el precursor boehmita catapal B y el catalizador de rutenio al 1% en peso.
- Determinar las propiedades del catalizador mediante las caracterizaciones de adsorción de nitrógeno, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja de piridina, oxidación a temperatura programada, análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial.
- Establecer qué tipo de reactor integral o diferencial es el más adecuado para la reacción.
- Obtener la actividad y selectividad de la descomposición del metano.

Hipótesis

El catalizador de rutenio soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ propiciará la descomposición de metano para la obtención de hidrógeno, obteniendo una actividad, selectividad y estabilidad adecuada, esto en función a las condiciones de operación en las que se lleva el proceso.

Capítulo 1. Marco teórico

1.1 Catálisis

Los ingenieros químicos juegan un papel importante en la industria, aprovechan sus conocimientos en operaciones y procesos unitarios para transformar materias primas en productos útiles y valiosos para la sociedad. Estos productos incluyen una amplia gama, desde medicamentos hasta materiales de construcción, alimentos y productos químicos.

La catálisis es una de las áreas de investigación en la ingeniería química que se centra en desarrollar y optimizar catalizadores para aumentar la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.

1.1.1 Antecedentes

Las reacciones catalíticas se han venido usando desde la antigüedad, tal es el caso de la fermentación de azúcares para producir etanol en donde el resultado es vino, o también la producción de jabón y queso que son catalizadas por enzimas, es decir, biocatalizadores (Armor, 2011). La catálisis surgió de científicos que buscaban mejorar la forma de producir materiales y desde entonces, la importancia de su aplicación ha ido incrementando en la actualidad (Hagen, 2015).

El término "catálisis" fue introducido en 1836 por Jöns J. Berzelius, un químico sueco que reconoció una "fuerza" común que gobierna algunas reacciones químicas reportadas por otros científicos y proporcionó una definición temprana de catálisis: *reacciones que son aceleradas por sustancias que permanecen sin cambios después de la reacción* (Armor, 2011; Hagen, 2015).

1.1.2 Definición

La catálisis se describe como la aceleración de reacciones químicas mediante la participación de sustancias que no forman parte de la estequiometría del proceso, pero que

cambia las propiedades cinéticas del sistema reaccionante conocidas como catalizadores (Gonzo, 2011).

1.1.3 Clasificación de la catálisis

La catálisis se puede clasificar en varios tipos, por mencionar algunos, se encuentra la catálisis homogénea, catálisis heterogénea, electrocatálisis, fotocatalisis y biocatálisis.

Catálisis homogénea

La catálisis homogénea se percibe cuando actúa una sola fase (gas o líquido) tanto para el reactivo como el producto (Bagheri, 2017). Estos son utilizados en algunos procesos industriales por las ventajas que poseen en sus condiciones de operación (temperatura y presión) ya que son relativamente bajas, sin embargo, el problema reside a la hora de recuperar el catalizador del fluido. A continuación, en la tabla 3 se presentan algunos procesos que utilizan catalizadores homogéneos (Christoffel, 1989).

Tabla 3

Catalizadores homogéneos en procesos industriales.

Procesos	Reactivos	Catalizadores	Productos	Condiciones de operación
Zinger - Natta	$CH_2 = CH_2 \rightarrow Eteno$	$TiCl_4/AlR_3$	Polietileno	10-160 atm 130 – 207 °C
	$CH_3CH = CH_2 \rightarrow Propileno$	$TiCl_3/AlR_3$	Polipropileno	20-40 atm 50 – 86 °C
Wacker	$CH_2 = CH_2 + O_2$	$PdCl_2 /$ $CuCl_2 /$ HCl_{aq}	Acetaldehído	4 atm 120 – 130 °C
Oxo	$CH_2 = CH_2 + CO_2 + H_2$	$CO_2(CO)_8$	Propioaldehído	100-200 atm 140 – 170 °C

Catálisis heterogénea

Por otro lado, en la catálisis heterogénea el catalizador suele estar en forma sólida y la reacción se produce en fase líquida o gaseosa. Este sistema catalítico puede estar formado por dos o más fases, como gas-sólido, líquido-sólido, gas-líquido-sólido. El uso de este sistema representaría un gran beneficio en comparación con la catálisis homogénea, ya que existe la facilidad de separar el catalizador del producto y es capaz de resistir la severidad del entorno operativo (Bagheri, 2017).

Este tipo de catálisis es muy utilizado en la industria petrolera y petroquímica. A continuación, se presenta la tabla 4 en la que se mencionan algunos procesos que utilizan catalizadores heterogéneos (Christoffel, 1989):

Tabla 4

Catalizadores heterogéneos en procesos industriales

Procesos	Reactivos	Catalizadores	Productos	Condiciones de operación
Reformado catalítico	Nafta	$Pt/Al_2O_3 - Cl$ $Pt/Re / Al_2O_3 - Cl$	Nafta con un incremento en el número en el octano	15 – 30 atm 470 – 510 °C
Hidrodesulfuración	Fracciones de petróleo	$Co - Mo/Al_2O_3$ sulfurado $Ni - W / Al_2O_2$ sulfurado	Petróleo libre de Azufre	30 – 200 atm 300 – 430 °C
Cracking catalítico	Grandes moléculas de petróleo.	SiO_3 / Al_2O_3	Pequeñas moléculas de petróleo	-
Procesos petroquímicos	Etileno, O_2	Ag soportado	Óxido de Etileno	10 – 20 atm 500 – 550 °C
Químicos inorgánicos	N_2, H_2	$Fe / Al_2O_3K_2O / CaO$	NH_3	200 atm 380 – 550 °C

Electrocatalisis

La electrocatalisis es una reacción electroquímica que implementa el uso de una superficie de electrodo de catalizador activo modificado en procesos de electrólisis que cambia la cinética de la reacción, como en las celdas de combustible (Bagheri, 2017).

Fotocatalisis

En la fotocatalisis, la reacción catalítica es impulsada por una fuente de luz en la que el catalizador absorbe la luz y reacciona con el reactivo. En este caso, pueden darse tanto sistemas heterogéneos como homogéneos. Un ejemplo es el aprovechamiento de catalizadores semiconductores como el titanio, para la degradación de sustancias orgánicas por reacción fotoquímica (Bagheri, 2017).

Biocatalisis

El uso de sustancias como enzimas o microorganismos como catalizadores en diversas reacciones bioquímicas para aumentar la velocidad de reacción se conoce como biocatalisis. La importancia de la biocatalisis en fábricas como la producción de refrescos es destacada por sus reacciones bioquímicas de isomerización de glucosa a fructosa (Bagheri, 2017).

Si bien hay varios tipos de catalisis, una participación más cercana e innegablemente exitosa entre los distintos tipos son la heterogénea y homogénea.

1.2 Catalizador

1.2.1 Definición

Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción para que esta llegue a su equilibrio. La manera de lograr esto, es mediante la reducción de la energía de activación, que, en términos cinéticos, es la energía requerida para que un choque sea efectivo y rompa los enlaces entre los reactivos y se formen los enlaces entre los productos. Entre mayor energía de activación tenga una reacción, esta será más lenta. Este hecho se puede visualizar

en la figura 4, donde se observa el transcurso de la reacción; la curva roja corresponde a una reacción sin catalizar, mientras que la curva azul cuenta con un catalizador. A primera vista es evidente que la roja tiene mayor trayectoria que la azul, y si entendemos a la trayectoria como el tiempo de reacción, esto nos confirma que el catalizador al reducir la energía de activación reduce el tiempo de reacción provocando así un aumento en la velocidad de reacción.

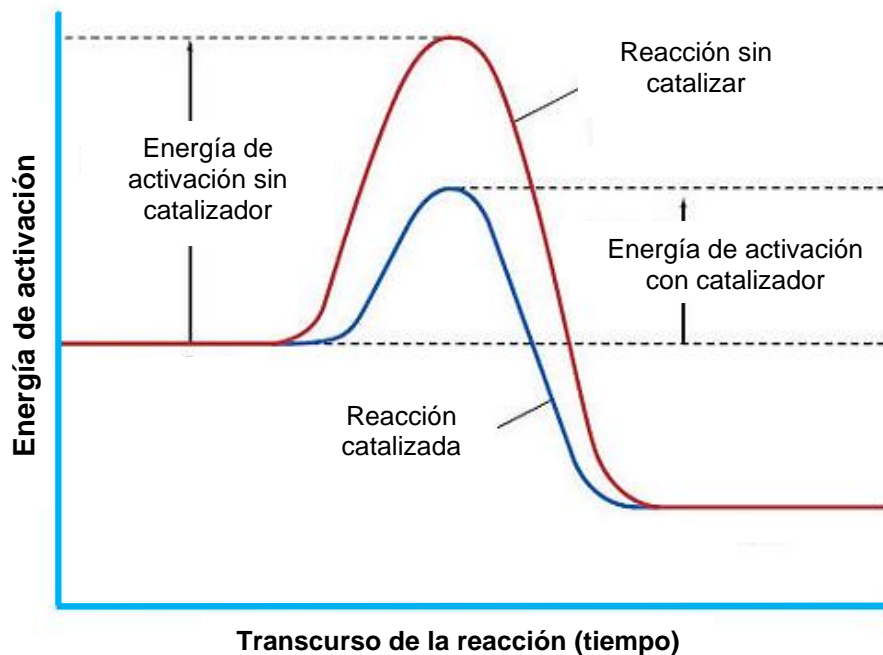


Figura 4. Mecanismo de acción de un catalizador.

La figura 4 explica de manera general el transcurso de la reacción desde la absorción de los reactivos sobre el catalizador, la propia reacción y las pendientes indican la energía necesaria para realizar el cambio de reactivo a producto y la energía generada a partir de ese cambio.

Una reacción puede suceder en una sola etapa (reacción elemental) o en varias etapas (reacciones elementales sucesivas), sin embargo, de todas las etapas, una en específico predomina por ser la más lenta, a esta se le llama etapa controlante o limitante. El objetivo de un catalizador es reemplazar la etapa más lenta por varias etapas más rápidas o en su defecto, con una menor energía de activación.

De las principales características que distinguen a un catalizador es que no se consume en la reacción, no es reactivo ni producto. Además, se comporta de forma cíclica, esto debido a que en el sitio activo se forma un compuesto intermedio conocido como complejo, este reacciona inmediatamente para formar los productos y regenerar el catalizador para continuar el ciclo (Carballo, 2002; Mendoza, 2006; Contreras, 2007).

1.2.2 Principales características de un catalizador

- No pueden acelerar reacciones termodinámicamente imposibles.
- Un catalizador es específico para cada reacción, ya que no cataliza de igual manera todas las reacciones.
- No altera el valor de la constante de equilibrio.
- Puede tener dos efectos, un efecto acelerado (actividad) o un efecto orientador (selectividad).

1.2.3 Características deseables para su selección

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades en un proceso químico, sin embargo, las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad (Carballo, 2002; Mendoza, 2006; Contreras, 2007).

Actividad catalítica: Propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc.

Selectividad: Es el porcentaje de reactante consumido para formar los productos deseados. Es la formación de productos deseados bajo condiciones específicas (temperatura, presión, composición de los reactivos y el tipo de catalizador).

Estabilidad: La estabilidad es el tiempo de vida útil del catalizador en función de sus propiedades: actividad y selección. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento (meses o años según el tiempo de reacción).

1.2.4 Catalizador soportado

La catálisis es un fenómeno superficial; por lo tanto, los catalizadores eficientes tienen un área superficial grande, lo que implica el parámetro de la dispersión, es decir, la ubicación de átomos en la superficie de una partícula. Las partículas metálicas pequeñas suelen ser inestables y propensas a la sinterización debido a las temperaturas típicas en las reacciones catalíticas. Por lo tanto, la mayoría de los catalizadores heterogéneos que se utilizan en la industria consisten en pequeñas partículas estabilizadas mediante soportes o agregando promotores estructurales. Para más detalle, a continuación, se muestran algunos componentes de los catalizadores soportados (Carballo, 2002; Mendoza, 2006; Contreras, 2007).

El agente activo: Es la sustancia que se encarga de la actividad catalítica, por lo tanto, es la que va a provocar que la energía de activación disminuya y que se acelere la reacción química. Los agentes activos pueden ser conductores y semiconductores metálicos, así como aislantes.

La característica que tienen los catalizadores metálicos es que se pueden formar óxidos, estos son fáciles de reducir. Estos son recomendables para la hidrogenación y oxidación. Los semiconductores cambian su conductividad eléctrica de acuerdo con la temperatura, son efectivos en reacciones similares. Los aislantes normalmente no están soportados y no son reducibles, su mecanismo es diferente debido a su falta de conductividad, son eficientes en reacciones de craqueo, polimerización, alquilación isomeración y deshidratación-hidratación

Soporte: Es una matriz en la que se deposita el agente catalítico, tiene una alta superficie específica para que pueda dispersarse a través de los poros. Tiene como función mejorar la

disipación del calor, evitando la sinterización de los poros donde está el agente activo (sitio activo) y poder recuperar el agente catalítico (metal).

Como materiales de soporte se pueden utilizar aquellos que sean térmicamente estables y relativamente inertes químicamente. Algunos materiales comunes son: sílice, alúmina, carbono, óxido de zinc, carburo de silicio, zirconía y zeolitas para casos particulares (Chorkendorff, 2017).

Promotor: Es una sustancia química que se le añade al catalizador con el fin de mejorar sus propiedades catalíticas, que puede ser, aumentar su actividad, selectividad o evitar la desactivación, estos son conocidos como promotores químicos, también existen los promotores físicos que tienen la función de mantener la integridad del soporte o el agente activo.

1.2.5 Elección del soporte

Los soportes como la alúmina suelen contener **poros** de gran superficie interna. El sistema de poros de un soporte suele tener una **forma** bastante irregular, el **área específica** o superficial involucra la actividad efectiva en el catalizador. Dado que el área superficial, la estructura de los poros, la forma geométrica, etc., son propiedades importantes para los materiales de soporte, a continuación, se muestran algunas propiedades a la hora de elegir el soporte:

Forma: Para los procesos catalíticos es importante la forma geométrica y sus dimensiones, ya que esta determinara el flujo y la transferencia de calor (Carballo, 2002; Govea, 1987).

Área superficial: Es importante tener un área superficial grande, esta proporciona una alta actividad del catalizador debido a una distribución correcta del sitio activo. Esto tiene como consecuencia la reducción de costos en cuestión del catalizador, pues se requiere menos al ser dispersado mejor por todo el soporte. La ventaja de dispersión en el soporte se puede visualizar en la figura 5.

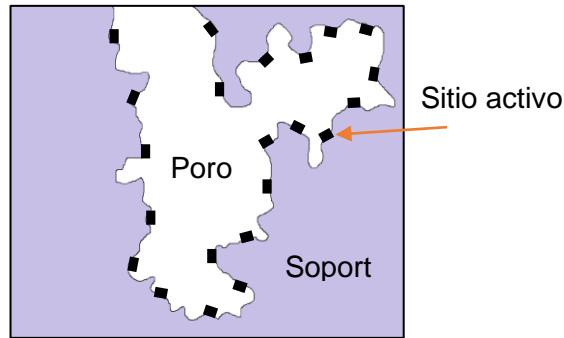


Figura 5. *Dispersión de la fase activa en el soporte.*

Porosidad: Cuando las velocidades de reacción y de difusión de los reactivos - productos son similares la actividad y selectividad se modifica debido al cambio de la estructura del poro.

- Macroporos: Poros de diámetros mayor a 50 nm o 500 Å
- Mesoporos: Poros de diámetro entre [4 – 50] nm o [40 – 500] Å
- Microporos: Poros de diámetro menor a 4 nm o 40 Å

Propiedades adsortivas: Es la capacidad para adsorber una sustancia catalítica, esta es fundamental para determinar la distribución y uniformidad con la que va a estar disperso el agente activo.

Resistencia térmica: Un soporte debe tener resistencia térmica para que no colapse su estructura, a este colapso se le conoce como sinterización, es cuando los sitios activos se juntan y esto es irreversible.

1.2.6 Desactivación de los catalizadores activos

La desactivación de los catalizadores (pérdida de actividad catalítica) es un problema que afecta a todos los procesos catalíticos industriales, ya que normalmente se acude al reemplazo del catalizador, lo que supone costos extras. La desactivación del catalizador es inevitable, y ante esta situación, se estudia la desactivación con el objetivo de diseñar catalizadores estables y optimizar los procesos catalíticos, previniendo o desacelerando la desactivación (Bartholomew, 2001). En la tabla 5 se muestra un resumen de los principales mecanismos de desactivación:

Tabla 5*Mecanismos de desactivación del catalizador*

Mecanismo	Tipo	Descripción
Envenenamiento	Químico	Fuerte quimisorción de especies en sitios catalíticos, bloqueando así los sitios para la reacción catalítica.
Abordaje	Mecánico	Deposición física de especies desde la fase fluida sobre la superficie catalítica y en los poros del catalizador.
Degradación térmica	Térmico	Pérdida inducida térmicamente de área de superficie catalítica, área de soporte y reacciones de soporte de fase activa.
Desgaste	Mecánico	Pérdida de material catalítico por abrasión.

1.2.7 Recuperación de metales a partir de catalizadores gastados

Como ya se mencionó en el apartado 1 de este capítulo, los catalizadores son utilizados para acelerar o promover reacciones químicas. Estos a menudo se utilizan como agentes catalíticos los metales del grupo de platino (Ru, Rh, Pd, Pt, Os, Ir). Se suelen usar en varios procesos como la refinación de combustibles fósiles, reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, etc. Sin embargo, con el tiempo los catalizadores suelen desactivarse como se menciona en el apartado 2.6. Ante esto, existe un gran interés por la recuperación de estos metales debido a su escasez y sus elevados precios.

Una forma de recuperar los metales contenidos en los catalizadores agotados es a través de procesos de reciclaje que, a largo plazo puede ser una forma de reducir la dependencia de la minería. Sin embargo, estos procesos pueden ser costosos y complicados, ya que requiere la separación y el tratamiento de metales muy valiosos en una escala muy pequeña.

Los catalizadores gastados entran dentro del grupo de residuos peligrosos, estos provienen de la industria petroquímica (hidrocraqueo), de la química inorgánica (producción de 1,1,1-tricloroetano) y casos particulares según el tipo de manejo (de vehículos, polímeros, etc.). En México la norma "NOM-052-SEMARNAT-2005" establece el proceso para identificar y clasificar los residuos peligrosos (Alonso, 2008).

Los métodos para recuperar los metales del grupo de platino se llevan a cabo a través de varios procesos como los hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos, que se describen a continuación (Carrera, 2020) :

Pirometalúrgicos: Se utiliza un tratamiento de calor, el catalizador agotado se funde a temperaturas aproximada de 1500-1990°C para generar una escoria líquida, de esta se recogen los metales mediante un colector, que por lo general es de cobre o hierro.

Hidrometalurgia: Es un proceso extractivo en el cual se utiliza los agentes lixiviantes los cuales puedes ser ácidos o bases, tienen que ser elegidos de forma específica para cada metal, un ejemplo es el oro el cual solo se disuelve con agua regia. Para los metales nobles se utilizan ácidos fuertes como H_2SO_4 , HCl y el agua regia. Cuando la desactivación del catalizador es por el carbón depositado este se tiene que oxidar para mejorar la lixiviación. En la figura 6 se observa el proceso de lixiviación, el cual muestra la migración del soluto al solvente.

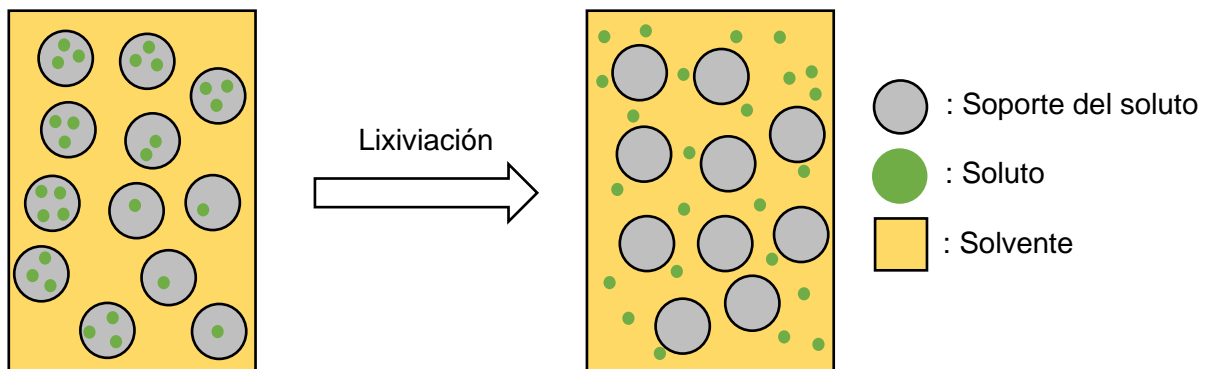


Figura 6. *Proceso de lixiviación.*

Este proceso tiene varias ventajas como; el consumo menor de energía en comparación con los procesos pirometalúrgicos y que se puede extraer el metal específico mediante el agente lixivante adecuado, pero tiene algunas desventajas como; su alta contaminación por las soluciones de desecho, la baja recuperación del metal extraído y los tiempos elevados para una alta extracción del metal.

El uso de calentamiento asistido por microondas reduce el tiempo de lixiviación y al mismo tiempo aumenta la disolución de metales, sin embargo, estas interacciones no son bien conocidas todavía. Este hecho lo describe Jafarifar D., utilizando un proceso clásico de lixiviación ácida después de 2.5 horas se recuperó 96.5% Pt, a comparación de los 5 minutos que tardó el proceso de lixiviación asistida por microondas donde recuperó un 98.3 % Pt (Jafarifar, 2005).

El método de extracción de puntos de nube también conocidos como cloud-point extraction (CPE) son atractivos para la lixiviación de metales del grupo platino, ya que son respetuosos con el medio ambiente y consumen bajas cantidades de reactivos. Este método extrae los complejos hidrofóbicos metálicos de las micelas del tensoactivo disueltos en la fase acuosa (Suoranta, 2015).

Los surfactantes o tensoactivos son moléculas anfifílicas que disminuyen la tensión superficial. Cuando aumenta su concentración se obtienen las micelas. Estos se representan con una cabeza la cual es hidrofílica y una cola que es hidrofóbico (Islas, 2010). La representación gráfica de un tensoactivo se muestra en la figura 7.

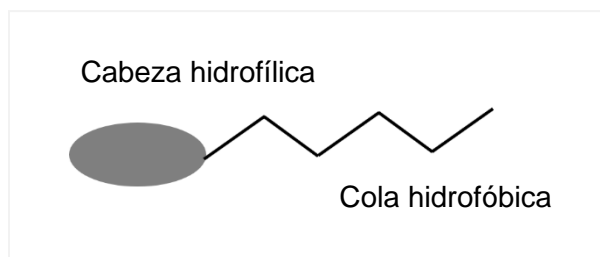


Figura 7. Representación del tensoactivo no iónico

La temperatura del punto de nube (CP) es cuando las soluciones micelares se separan en dos fases una rica en surfactantes de un volumen pequeño y una fase diluida. Los complejos se están concentrando en la fase rica o también conocida como surfactant rich phase (SRP) (Simitchiev, 2008).

La representación de lo que sucede en la extracción del punto de nube se muestra en la figura 8, la cual se explica en 4 pasos.

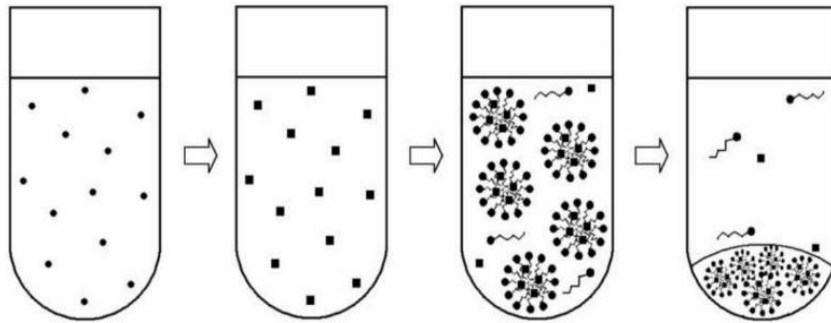


Figura 8. Representación esquemática de la extracción del punto de nube (Bezarra, 2005).

1. Solución con el metal, después de la lixiviación.
2. Se añade el agente complejante para formar quelatos metálicos.
3. Se adiciona el surfactante para formar las micelas.
4. Hay una separación de fases, donde se calienta por encima de la temperatura de punto nube (CP) donde empieza la turbidez de la solución.

Este proceso se puede ver a detalle en la figura 9 donde se muestra en forma de diagrama de bloques el proceso de recuperación de metales mediante la extracción del punto de nube y la pirolización.

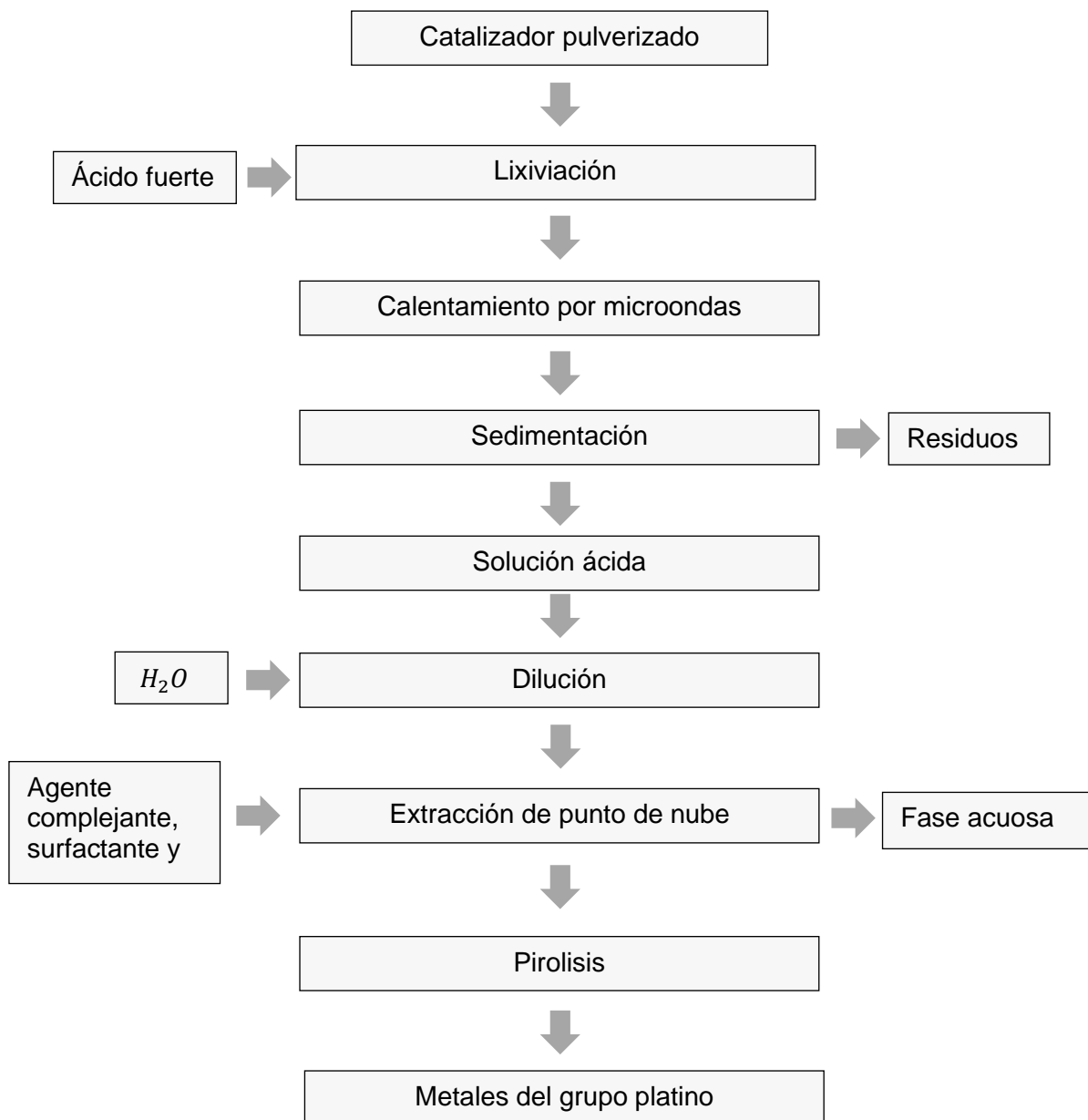


Figura 9. Diagrama de flujo para la recuperación de metales del grupo platino (Suoranta, 2015)

1.2.8 Síntesis del catalizador soportado

La producción de catalizadores heterogéneos se puede llevar a cabo por diferentes métodos de preparación convencionales, como los que se mencionan a continuación (Rodríguez, 2011):

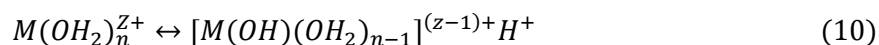
Sol-Gel

Los catalizadores generados por este método por lo regular son microporosos. Es un método químico, en este se lleva a cabo la síntesis de una red polimérica de óxidos metálicos mediante las reacciones químicas de la hidrolisis y condensación de un precursor molecular. Ambas reacciones ocurren simultáneamente, la hidrolisis es la primera reacción que se presenta. Se pueden utilizar dos tipos de precursores; una sal inorgánica o un alcóxido.

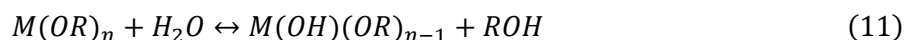
- En la hidrolisis de una sal inorgánica, se modifica el pH de la disolución, esto produce protonación de oxoaniones:



O la desprotonación de acuacationes:

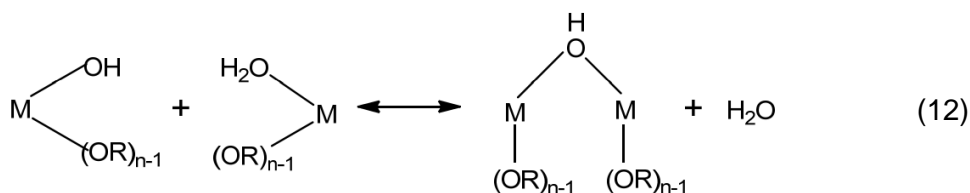


- La hidrolisis de los alcóxidos se lleva mediante hidrolisis por adición de agua:

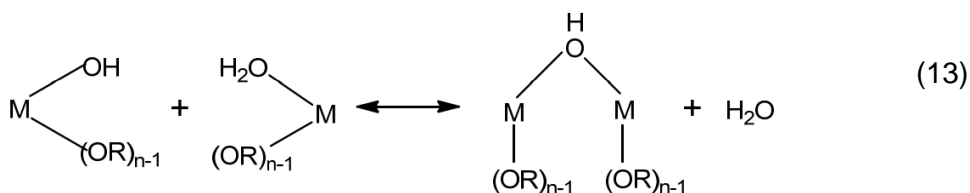


A la hidrolisis le sigue la policondensación, en donde se eliminan las moléculas de agua o de alcohol, mediante la olación (formación de puentes OH) o oxolación (formación de puentes oxígeno) (Arconada, 2012; Cervantes, 2015).

Olación:



Oxolación:



Precipitación

Es un método en que se precipita el material catalítico, se mezclan dos o más soluciones y sólidos suspendidos. La solución puede ser alcalina como el hidróxido de amonio, esta precipitaría un hidróxido de metal, los pasos posteriores son filtrado, lavado y secado. Con este método se genera un catalizador de alta actividad y uniformidad (Aguilar, 2001).

Tomando como ejemplo la solución de hidróxido de amonio y una sal precursora, la precipitación se lleva en 3 pasos:

- 1) Saturación: Se forma el primer precipitado resultado de la mezcla entre la sal y la solución.
- 2) Nucleación: Se empiezan a formar enlaces tipo M-O-M, posteriormente se forma el hidróxido de metal.
- 3) Crecimiento de hidróxido de metal: Se distribuye el agente catalítico, este va a contener grupos OH como resultado de la solución alcalina (hidróxido de amonio).

Mezclado

En este proceso se mezcla el agente catalítico con el soporte, la solución del material catalítico es arrastrada dentro de los poros del soporte por la fuerza capilar. Después de mezclarse completamente, este se somete a un proceso de extrusión, secado *spray* o se introduce en granulador rotatorio para formar pellets (Carballo, 2002).

Impregnación

La técnica de impregnación es la más sencilla y económica, además tiene la cualidad de lograr una distribución a lo largo del área superficial del soporte (Carballo, 2002). Lo que sucede en la impregnación es que el soporte es saturado con solvente, y la solución soluto (agente catalítico) es transferida dentro del soporte mediante la difusión.

La impregnación es descrita por 3 pasos:

- I. Se difunde la solución del agente catalítico y este se impregna en la superficie externa del soporte.
- II. Se difunde el soluto en el interior de los poros.
- III. Se adsorbe el soluto en las paredes porosas del soporte.

En este método, la distribución del componente activo en el soporte puede controlarse, lo que optimiza la transferencia de energía y masa durante la reacción. Al controlar la distribución, se puede evitar la desactivación o ralentizar, hay 4 formas de distribuir el agente catalítico:

- 1) **Uniforme:** El agente catalítico es repartido a lo largo de todo el pellet. Se utiliza en reacciones controladas cinéticamente, con frecuencia se utilizan en catalizadores bifuncionales (que el soporte afecta a la reacción). Esta distribución es representada por la figura 10.

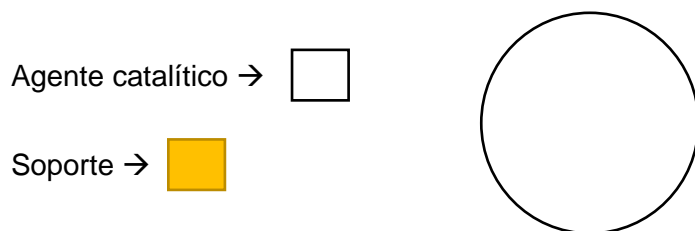


Figura 10. Perfil de distribución uniforme.

- 2) **Cáscara de huevo:** El agente catalítico es localizado en la superficie externa del pellet. Se utiliza si la reacción es rápida y es deseable tener cerca el elemento catalítico de la superficie externa. Esta distribución es representada por la figura 11.

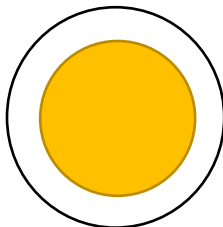


Figura 11. Perfil de la distribución cáscara de huevo.

- 3) **Yema de huevo:** El agente catalítico es concentrado en el centro del pellet. Se utiliza si la desactivación del catalizador es por envenenamiento de impurezas que adsorbe la boca del poro donde se coloca el agente catalítico. Esta distribución es representada por la figura 12.

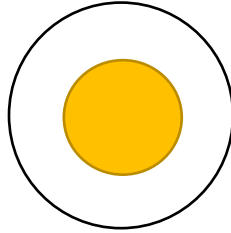


Figura 12. Perfil de la distribución yema de huevo.

- 4) **Clara de huevo:** El agente catalítico activo es concentrado en una zona remota del centro y en la superficie externa del pellet. Esta distribución es la intermedia entre yema de huevo y cascara de huevo, se utiliza cuando en el centro hay problemas difusionales y la superficie externa está sujeta a envenenamiento o abrasión. Esta distribución es representada por la figura 13.

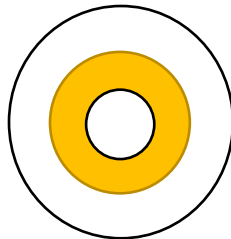


Figura 13. Perfil de la distribución clara de huevo.

Aparte de la impregnación como tal, hay una etapa de secado, donde se remueve el líquido del interior de los poros del soporte y una etapa de activación por calcinación, reducción u otro tipo de tratamiento.

Secado: Este se encuentra en el intervalo de 50- 200°C, cuando se sobrepasen los 97°C el catalizador tiene un color menos uniforme, indicando que el agente catalítico, promotor,

estabilizador, no reaccionaron de la manera apropiada. Para que el catalizador tenga menos de 1% de humedad se necesitan temperaturas superiores a 97°C. El secado cuenta de 4 etapas:

- 1) Se evapora el líquido superficial
- 2) Se evapora el líquido de los poros, lo que implica que se evapore el líquido hacia afuera.
- 3) Solamente queda el agua adsorbida en los poros, por lo tanto, el secado continúa.
- 4) El agua de los poros se removerá hasta el nivel de humedad menor a 1%.

Un secado brusco puede dañar internamente al catalizador, un secado lento va a tener tiempos excesivos y secadores demasiado grandes. Se debe tener el equilibrio para tener un buen rendimiento y costos de operación bajos.

Calcinación: Las propiedades físicas y químicas del catalizador resultan afectadas por la calcinación, ya que cambia el tamaño y la distribución del poro. Esto puede afectar la selectividad, actividad, durabilidad y resistencia mecánica.

Se utiliza aire u oxígeno para descomponer las sales y así producir óxidos que se pueden reducir con hidrógeno, para convertir el precursor a su fase activa. El rango de temperatura que se utilizan en la calcinación es de 200 a 1200°C.

La preparación de un catalizador por impregnación húmeda se resume en la figura 14.

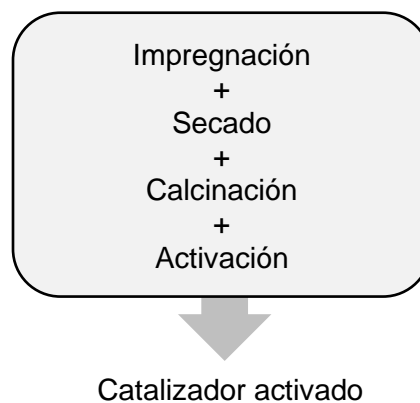


Figura 14. *Proceso de la impregnación húmeda.*

1.2.9 Clasificación de catalizadores heterogéneos sólidos

Un catalizador va a actuar según sus propiedades químicas, físicas y mecánicas. Su naturaleza varía de acuerdo con su elemento catalítico utilizado, por tales motivos, los catalizadores sólidos se clasifican como lo muestra la tabla 6 (Carballo, 2002; Hedrick, 2000; Zayas, 2005).

Tabla 6

Clasificación de catalizadores heterogéneos sólidos

Tipo de catalizador sólido	Reacciones en las que actúa el catalizador	Elementos de la tabla periódica o sustancia que se utilizan
Metálicos	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Oxidación ▪ Hidrogenación ▪ Deshidrogenación. 	<p>Los metales de transición dan resultados con hidrógeno e hidrocarburos.</p> <p>Ej. Los metales del grupo VIII muestran resultados positivos ante la reacción de hidrogenación del monóxido de carbono, se obtiene una gama de productos como alcoholes, ácidos y ésteres.</p>
Óxidos Aislantes	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Craqueo ▪ Polimerización ▪ Alquilación ▪ Isomerización ▪ Deshidratación-hidratación 	<p>Algunos ejemplos son γ-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, Zeolitas, etc. Pueden sustituir a sustancias utilizadas en reacciones homogéneas (H₂SO₄, HF, etc.).</p>
Óxidos y sulfúros semiconductores	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Oxidación ▪ Hidrogenación ▪ Deshidrogenación ▪ Moléculas que contengan azufre 	<p>Algunos ejemplos: NiO, ZnO, MnO₂, Cr₂O₃, Bi₂O₃-MoO₃, WS₂, MoS₂.</p>

1.2.10 Propiedades del metal Rutenio (Ru)

El rutenio ocupa una posición intermedia en los elementos del bloque “d” de la tabla periódica con un número atómico de 44 y peso atómico de 107.07 g/mol.

El elemento rutenio fue descubierto por primera vez por el químico ruso Karl Karlovich Klus en 1844 mientras analizaba un residuo de mineral de platino de los montes Urales. Su nombre se deriva del nombre latino de Rusia como Ruthenia (*Chernykn, 2021*).

Su aparición en la corteza terrestre no es común (comprende aproximadamente el 10 - 7% de la corteza terrestre), por lo general se encuentra junto con sus 5 metales del “grupo del platino” (Os, Rh, Ir, Pd y Pt). Tiene una gama más amplia de sus Estados de oxidación que van desde -2 a +8. Se endurece con platino y paladio, la aleación así obtenida se utiliza en la industria electrónica como material resistente al agua.

El compuesto que suele utilizarse como material de partida en la química del rutenio es el tricloruro de rutenio hidratado, un sólido reflectante casi negro que se obtiene industrialmente disolviendo RuO en HCl acuoso y evaporado hasta la sequedad (*Mishra, 2018*).

En los últimos años, el campo de la química en coordinación y la química Orgánica metálica del rutenio ha crecido y evolucionado a un ritmo sin precedentes. Las publicaciones recientes destacan en gran medida los avances clave en los complejos de rutenio y en sus aplicaciones químicamente abordables en áreas desafiantes como la biología, la medicina, la catálisis, la nanociencia, los materiales redox y fotoactivos, etcétera (*Storr, 2014*).

El rutenio ofrece una amplia gama de Estados de oxidación accesibles química y electroquímicamente (desde el estado de oxidación -2 en $[\text{Ru}(\text{CO})]_2^-$ hasta el +8 en RuO_4). Por lo tanto, los complejos de rutenio son activos redox y su aplicación como reactivos en diferentes reacciones químicas es de gran interés actual. La estabilidad cinética del rutenio en varios estados de oxidación diferentes y la relativa facilidad con la que se pueden preparar complejos

de ligandos mixtos mediante métodos paso a paso controlables hacen que los complejos de rutenio sean objetivos de estudio particularmente atractivos (Mishra, 2018).

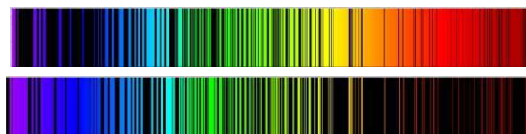
También se sabe que los complejos de rutenio realizan una variedad de transformaciones inorgánicas y orgánicas. Su versatilidad sintética, alto rendimiento catalítico en condiciones de reacción relativamente suaves y alta selectividad los hacen particularmente adecuados para este propósito (Mishra, 2018).

Tabla 7.

Propiedades del rutenio (Ru) (Chernykn, 2021).

Propiedad	Valor
Densidad	12.41 g/cm ³
Punto de fusión	2334°C
Punto de ebullición	4077°C

Espectro de emisión

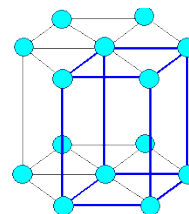


Intervalo de longitud de onda: 380 - 780 nm

Longitud de onda en: vacío

Calor de fusión	25.7 KJ * mol
Calor específico	238 J/kg * K
Calor de vaporización	580 KJ * mol
Configuración electrónica	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹
Afinidad electrónica	101.3 [kJ / mol]
Electropositividad (escala de Pauling)	2.2

Estructura cristalina



Hexagonal compacto

1.2.11 Aplicaciones como catalizador de Rutenio

El uso de los metales de transición en la catálisis ha llamado la atención de los investigadores. Si se desarrollan nuevos catalizadores más eficientes podrían disminuir el tamaño de los reactores heterogéneos, en los últimos años se han mejorado la dispersión de los sitios activos en el soporte, por lo tanto, se ha incrementado la actividad de los nuevos catalizadores.

Existe una variedad de reacciones químicas industriales que utilizan un catalizador, estos catalizadores son específicos para cada reacción, los más destacados en la industria son los que utilizan metales de transición, estos metales tienen incompletos los subniveles “d”, tienden a aceptar electrones y la participación de estos orbitales da un aumento de la velocidad de reacción. En este trabajo de investigación se va a utilizar el Rutenio que es un metal de transición. Se van a mencionar algunas reacciones químicas donde se utiliza como catalizador.

La síntesis de Fischer-Tropsch se emplea para producir enorme gama de hidrocarburos (livianos, gasolina, diésel y parafinas) a partir del gas de síntesis (CO y H_2). Los catalizadores comerciales para esta síntesis son el hierro, níquel, cobalto y rutenio (Bartholomew, 2001).

La figura 15, muestra un complejo quirral de rutenio que va a catalizar una hidrogenación enantioselectiva de un enlace doble carbono-carbono, que va a producir el enantiómero deseado. La síntesis enantioselectiva es utilizada en la industria farmacéutica donde hay gran número de moléculas que son quirales y es probable que solo un enantiómero tenga el efecto deseado (Wade, 2010).

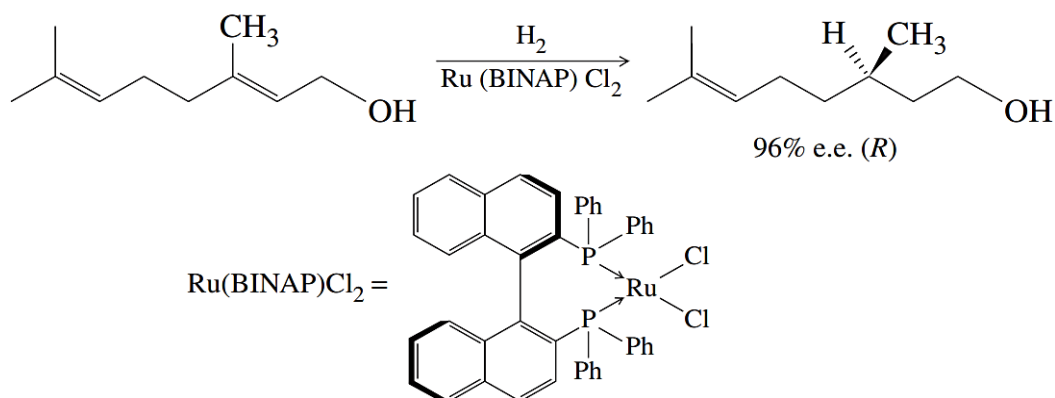


Figura 15. Complejo quiral de rutenio.

En 1990, Richard Schrock desarrolló un catalizador de molibdeno y tungsteno para la metátesis de olefinas, pero estos tendían a ser sensibles con el aire y la humedad. En 1992, Robert Grubbs desarrolló un catalizador de fosfina y rutenio, este era menos sensible al aire y a la humedad, también permitía más grupos funcionales en los fragmentos alquilideno de las olefinas (Henry, 2017). La figura 16 muestra los catalizadores de Schrock y Grubbs.

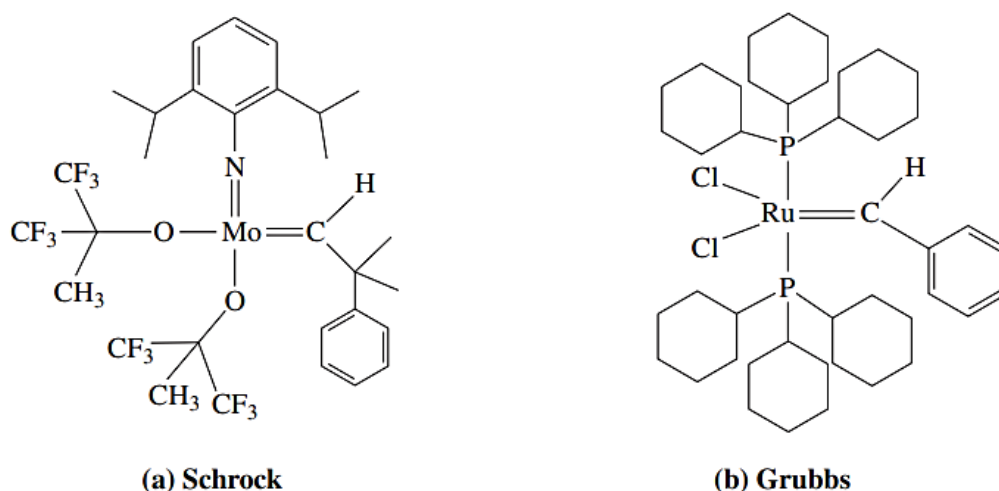


Figura 16. Catalizadores de Schrock y Grubbs.

1.2.12 Los 7 pasos consecutivos en la catálisis heterogénea

El proceso global de una transformación química que se lleva a cabo en un material catalítico involucra una serie de etapas, a continuación, estas se enlistan de manera cronológica y en la figura 17 se muestra el proceso de dicha transformación (Caballero, 2013):

- 1) Difusión de los reactivos desde el seno de la fase fluida hasta la superficie externa de la pastilla catalítica.
- 2) Difusión de los reactivos en los poros del catalizador.
- 3) Adsorción de los reactivos.
- 4) Reacción superficial.
- 5) Desorción de los productos.
- 6) Difusión de los productos en los poros.
- 7) Difusión de los productos desde la superficie de la pastilla hacia el seno del fluido que lo rodea.

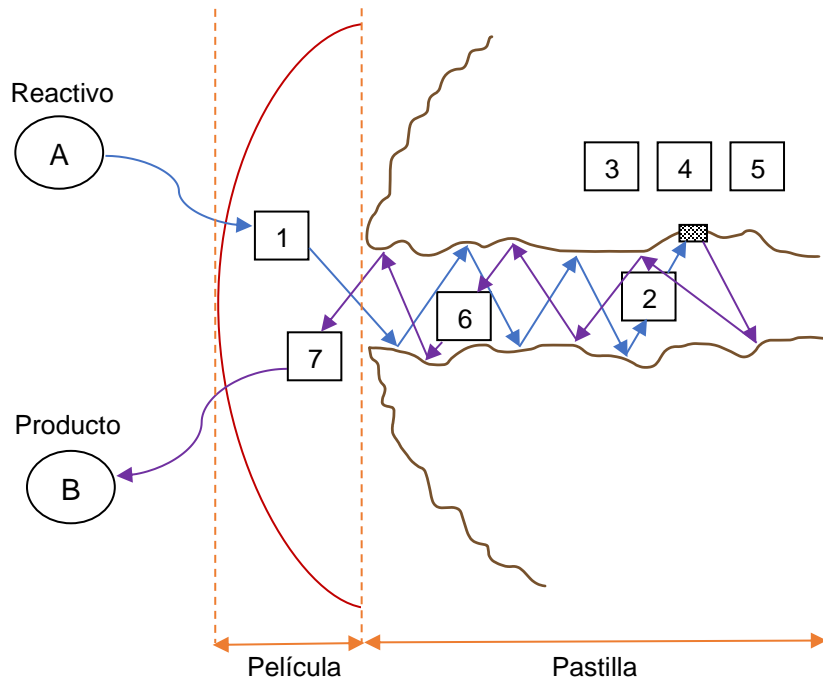


Figura 17. *Proceso químico en una pastilla catalítica.*

El tipo de difusión que hay en el poro es la de tipo Knudsen, esto por el hecho de que las moléculas chocan más frecuentemente con las paredes del poro que entre ellas. Este tipo de difusión sucede cuando el camino libre de las moléculas es aproximadamente igual o mayor que el diámetro de los poros, o cuando se trabaja con gases a baja densidad (baja presión) o con sólidos con diámetro pequeño de poro, o ambas cosas simultáneamente (Gonzo, 2011).

1.3 Caracterizaciones

El desarrollo de nuevos materiales tiene un papel importante en los países industrializados ya que se busca ofrecer propiedades superiores a los materiales tradicionales en el mercado: resistencia a altas temperaturas y presiones, mayor durabilidad, mayor resistencia mecánica, amigable con el medio ambiente, bajo peso, menor costo, etc. Por lo tanto, es necesario conocer las propiedades que va a tener el material, esto se logra con las técnicas de caracterización.

Las técnicas usadas en la caracterización de los catalizadores buscan conocer las propiedades en su seno y superficie, como su estructura, composición, morfología, propiedades térmicas, tipo de poro, áreas superficiales, distribución del poro, activación, reactivación, regeneración, etc.

Las técnicas de caracterización son herramientas para investigar la naturaleza de un catalizador activo. Con tal conocimiento, esperamos comprender mejor los catalizadores con el fin de mejorarlos o incluso rediseñarlos.

Antes de estudiar las técnicas de caracterización se tiene que abordar el fenómeno de adsorción que está involucrado en varias de ellas.

1.3.1 Adsorción

Es la tendencia que tienen las moléculas de gas a retenerse en la interfase. Este fenómeno es diferente a la absorción ya que este no tiende a concentrarse en la interfase, sino que existe una penetración volumétrica.

La porción de gas adsorbido depende de varios factores como la presión, temperatura, la naturaleza, el área del adsorbente y la condición del adsorbato. Al relacionar estos parámetros experimentalmente se crean varias curvas conocidas como isotermas en las cuales, la cantidad adsorbida está en función de la presión de equilibrio a temperatura constante o la isóbara en la cual la presión es constante y la cantidad adsorbida se relaciona con la temperatura del sistema.

Normalmente se trabaja con la isoterma ya que es más sencillo controlar la temperatura (Martínez, 1984).

En general sí A es la cantidad adsorbida:

$$A = f(p, T), \text{ gas, sólido} \quad R1$$

Para el caso de la isoterma se tiene:

$$A = f(p), T, \text{ gas, sólido} \quad R2$$

Si el gas se encuentra por debajo de su temperatura crítica, esto es, si el gas es un vapor podemos escribir la relación (R1) como:

$$A = f(p, p_s), T, \text{ vapor, sólido} \quad R3$$

Nota: p_s : Presión de vapor saturado del adsorbato a temperatura T.

1.3.2 Área específica

Método de Brunauer, Emmett y Teller (BET)

La teoría de Brunauer, Emmett y Teller tiene como objetivo explicar cuantitativamente las isotermas de adsorción, con el fin de encontrar el volumen de la monocapa para obtener el área específica del sólido.

Ellos emplearon las características del modelo propuesto por Langmuir para la adsorción monomolecular, dicho modelo cuenta con las siguientes cualidades (Martínez, 1984):

1. La superficie del sólido es plana.
2. El gas se encuentra en equilibrio interno y con la superficie a una temperatura T.
Esto implica que la densidad del gas es uniforme y que la distribución de moléculas es Maxwelliana.

3. Entre las moléculas del gas adsorbido y la fase adsorbida se supone un equilibrio dinámico a una presión p , es decir, la cantidad de moléculas adsorbidas es constante en un tiempo t .
4. Las moléculas no pueden desplazarse libremente sobre la superficie y no interactúan con las moléculas vecinas.

La ecuación de Langmuir se aplica a las isotermas de tipo I. Una forma de presentar la ecuación es la siguiente (Lowell, 2004):

$$\frac{P}{W} = \frac{1}{KW_m} + \frac{P}{W_m} \quad (14)$$

Nota:

P: Presión de equilibrio del adsorbato

W: Peso adsorbido

W_m : Peso de la monocapa

K: Constante

Brunauer, Emmett y Teller adaptaron la ecuación de Langmuir para la adsorción en capas múltiples y obtuvieron la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{W[P/P_0 - 1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (15)$$

Sin embargo, la ecuación 15 en términos de volumen queda de la siguiente manera:

$$\frac{P}{v(p_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C - 1)}{C v_m} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (16)$$

Nota:

P_0 : Presión de vapor

V_m : Volumen de la monocapa

Al conocer el volumen de la monocapa (V_m), se puede obtener el área específica de la muestra (S/W), se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{S}{W} = N \sigma_o V_m / V_o \quad (17)$$

Nota:

S: Área total de la muestra

W: Peso de la muestra

N: Número de Avogadro

σ_o : Área de la molécula del adsorbato

V_o : Volumen molar del gas a condiciones normales de presión y temperatura

El adsorbato utilizado para determinar el área específica fue el nitrógeno, esta molécula tiene un área de 16.2 Å². S/W se conoce como S_{BET} , entonces la ecuación queda de la siguiente forma:

$$S_{BET} = 4.35 V_m \quad (18)$$

Isotermas

La determinación del área específica se lleva a cabo mediante la fisisorción de algún gas inerte, por lo regular nitrógeno, la fisisorción es una adsorción física donde está involucrado la formación de ligaduras Van Der Waals entre las moléculas del nitrógeno (adsorbato) y la superficie del catalizador (absorbente).

La función principal es cuantificar la cantidad de moléculas del adsorbato que se depositaron en la superficie e interior del adsorbente. Para esto se forma una fina capa conocida como monocapa que cubre la totalidad de la superficie, después se forman multicapas dentro de los poros hasta que se cubren totalmente, esto da comienzo al fenómeno de condensación capilar

transformando el gas a líquido en el interior del poro hasta la presión de saturación del gas inerte P_0 .

La condensación del vapor ocurre por debajo P_0 (Presión de saturación) del gas inerte esto es debido a las interacciones de Van Der Waals entre las moléculas dentro del poro. Este proceso se explica en la figura 18:

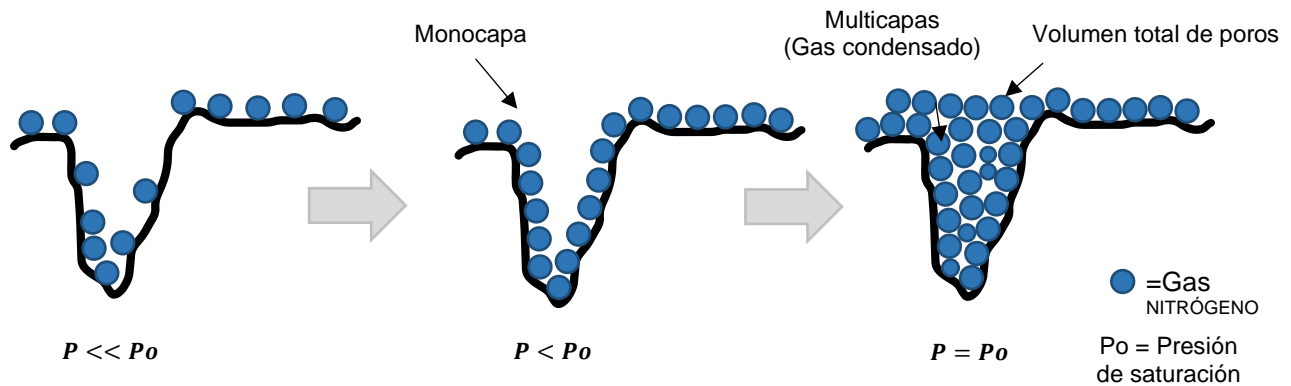


Figura 18. *Proceso de la condensación capilar (Torres, 2012).*

Cuando la adsorción se ha completado y se alcanza el equilibrio, la relación entre el gas adsorbido y la presión en equilibrio del gas a temperatura constante se denomina isoterma de adsorción.

De acuerdo con la IUPAC en 1985, las isotermas de adsorción física se agruparon en 5 tipos, estas se muestran en la figura 19 (IUPAC, 2015).

El eje de las “y” indica la cantidad de gas adsorbido y el eje de las “x” la presión relativa de equilibrio (P/P_0) (Henry, 2017; Carballo, 2002; Caballero, 2013).

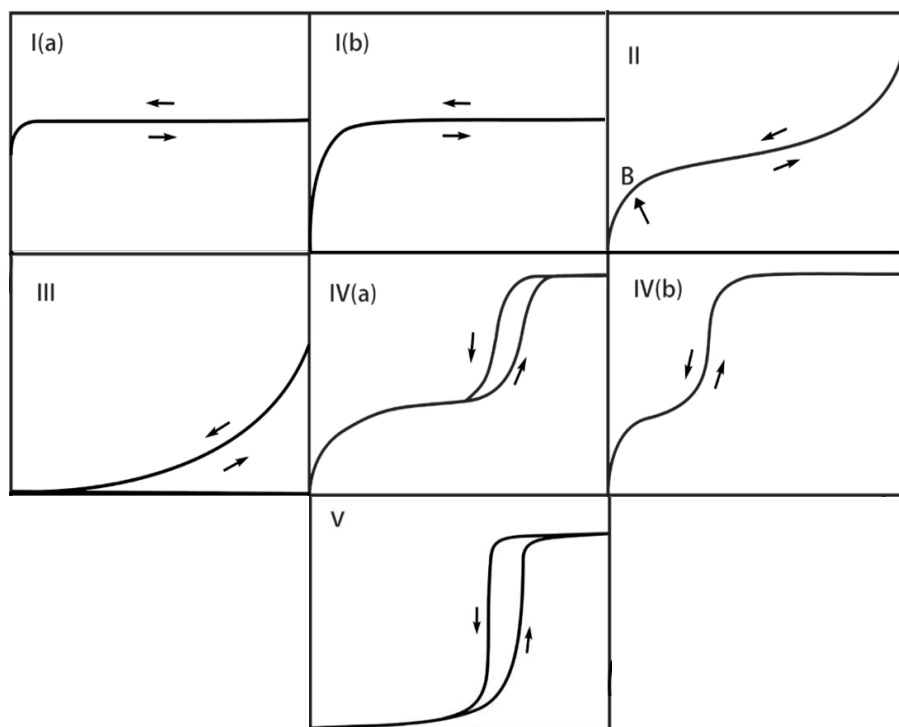


Figura 19. Tipos de isothermas de fisorción (IUPAC, 2015).

La clasificación de las isothermas está relacionada con distintos fenómenos, de acuerdo con el tipo de superficie y porosidad del catalizador, se presentan distintas isothermas de adsorción, estas se describen a continuación:

- **Tipo I:** Se relaciona con la formación de la monocapa en el material, donde después de esta capa ya no hay adsorción. Esta isoterma fue nombrada en honor a Langmuir y se presentan en sólidos no porosos o microporosos.
- **Tipo II:** Este tipo de isothermas produce un comportamiento parecido al tipo 1 hasta el punto B, por lo tanto, Brunauer y Emmett consideran que, en este punto, la superficie del material está cubierta totalmente con una monocapa del adsorbato, después de este punto la adsorción es lenta, debido a la formación de multicapas. Este tipo de isothermas es característico en sólidos mesoporosos.
- **Tipo III:** En este tipo de isothermas, el calor de adsorción es igual o menor que el calor de licuefacción del adsorbato. En un inicio, la interacción entre el adsorbente – adsorbato son

débiles ya que la interacción del adsorbato es más entre sus mismas partículas que con la superficie. Este tipo de isothermas es característico en sólidos no porosos.

- **Tipo IV:** Se presenta el mismo fenómeno que en la isoterma de tipo II, esta se caracteriza por la presencia de ciclo de histéresis, es decir, la isoterma no sigue el mismo camino durante la desorción. Este tipo de isothermas es característico en sólidos mesoporosos.
- **Tipo V:** Se presenta el mismo fenómeno que en la isoterma de tipo III. Se caracteriza también por la presencia de ciclo de histéresis. Este tipo de isoterma es característica en sólidos macroporosos

Histéresis

Por otro lado, la histéresis nos proporciona la forma que tienen los poros de acuerdo con el tipo de rizo que presente. A continuación, en la figura 20 se presentan los cinco tipos de rizados de histéresis de acuerdo con la clasificación de De Boer (De Boer, 1958):

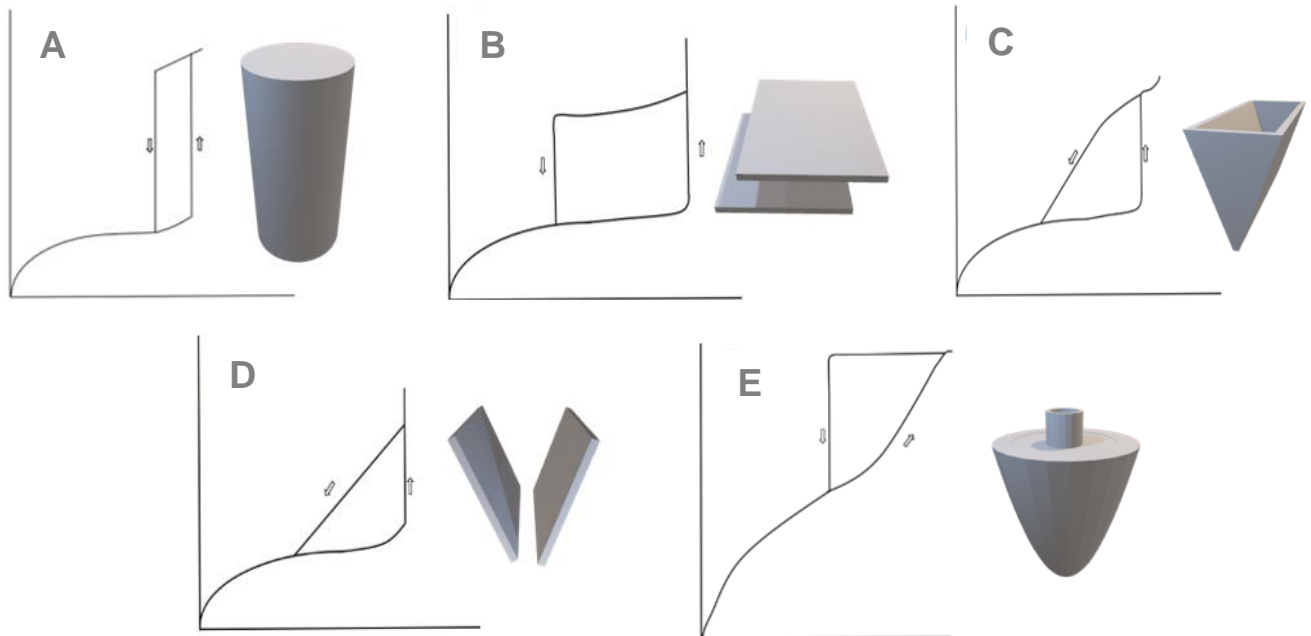


Figura 20. Tipo de rizados de histéresis de acuerdo con la clasificación de De Boer (Martínez, 1984).

La forma del poro según el tipo de histéresis en términos de la relación existente entre las presiones de adsorción y desorción se interpreta de la siguiente manera:

- Histéresis 1: Nos indica que hay poros cilíndricos.
- Histéresis 2: Nos indica que hay placas paralelas.
- Histéresis 3: Nos indica que hay poros en forma de cuña.
- Histéresis 4: Nos indica que hay placas inclinadas.
- Histéresis 5: Nos indica que poros estrangulados.

Distribución del diámetro de poro por el método Barrett Joyner y Halenda (BJH)

Adicional a la información que nos brinda el área superficial como lo es el tamaño y forma del poro, se encuentra la distribución del diámetro de poro, la cual puede obtenerse mediante el método Barret – Joyner - Halenda (BJH) a través de una serie de análisis paso a paso de la rama de desorción o adsorción de la isoterma.

Este método cuenta con las siguientes suposiciones:

- Utiliza la isoterma de desorción.
- Solo tenemos mesoporos como un tipo de poro y en específico, cilindros rígidos bien definidos.
- La ecuación de Kelvin es aplicable a todo el dominio mesoporoso.
- El radio del poro es igual a la suma del radio Kelvin y el espesor de la película adsorbida en la pared del poro.
- El llenado de un poro no depende de su ubicación en la red porosa.

El método BJH se basa en un análisis de la rama de desorción, a partir de la presión relativa más alta. Se definen intervalos de presión relativa y se supone que, en cada punto de presión relativa, el gas desorbido procede de la desorción del gas condensado en un determinado

intervalo de tamaño de poro y de la disminución del espesor de la capa adsorbida en los poros mayores previamente vaciados de su gas condensado.

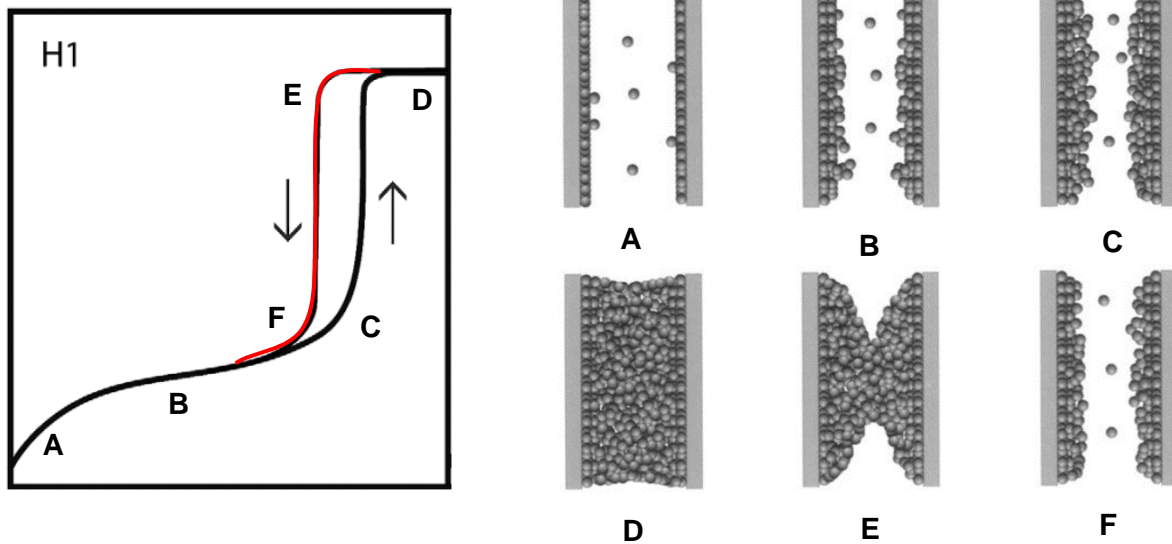


Figura 21. Representación esquemática de la absorción multicapa, condensación de poros e histéresis de un poro cilíndrico (Lowell, 2004).

El método BJH se basa en los cambios a lo largo de la isoterma de desorción. Estos cambios se pueden visualizar en la figura 21, donde se describe físicamente lo que sucede en las isotermas. El modelar estos cambios se resuelve con el uso de intervalos en las variables medibles como presión, volúmenes y asumiendo la adsorción multicapas en poros cilíndricos (Barret, 1951).

El autor Lowell S, propone una serie de pasos para calcular la distribución de tamaño de poro, asumiendo que todos los poros son de forma cilíndrica, esto se explica a continuación:

1. La columna 1 y 2 son los datos obtenidos por la rama de la desorción, la presión relativa (P/P_0) y el volumen de gas adsorbido (V_{gas}). Estos se colocan de presiones altas a bajas.
2. La columna 3 es el radio de Kelvin (r_k), el cual se calcula a partir de la ecuación de Kelvin (19), donde γ es la tensión superficial del líquido, \bar{V} es el volumen molar del líquido

condensado contenido en un poro de radio r , R es la constante de los gases y T es la temperatura.

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-2\gamma\bar{V}}{rRT} \quad (19)$$

Cuando el adsorbato es nitrógeno la ecuación 19 queda como:

$$r_k = \frac{4.15}{\log \frac{P_0}{P}} \text{ \AA} \quad (19.1)$$

3. La columna 4 es el espesor de película (t), que se calcula con la ecuación empírica de Halsey, que para el nitrógeno se escribe como:

$$t = 3.54 \left(\frac{5}{\ln \left(\frac{P_0}{P} \right)} \right)^{\frac{1}{3}} \text{ \AA} \quad (20)$$

4. La columna 5 es el radio de poro real (r_p), se obtiene con la siguiente suma:

$$r_p = r_k + t \quad (21)$$

5. La columna 6 y 7 son los valores medios del radio de Kelvin (\bar{r}_k) y el radio de poro real (\bar{r}_p), estos se sacan calculando el valor medio en cada decremento de entradas sucesivas.

6. La columna 8 es el cambio de espesor de la película (Δt), se obtiene con la diferencia entre los valores de "t" sucesivamente.

7. La columna 9 es el cambio del volumen adsorbido (ΔV_{gas}), se calcula con la diferencia de los valores de " V_{gas} " sucesivamente.

8. La columna 10 es el volumen de líquido (ΔV_{liq}), para calcularlo se convierten los valores de ΔV_{gas} utilizando la siguiente ecuación que funciona para nitrógeno a temperatura y presión estándar, esto viene dado por:

$$\Delta V_{liq} = \Delta V_{gas} (1.5 \times 10^{-3}) \text{ cm}^3 \quad (22)$$

9. La columna 11 representa el cambio de volumen de la película adsorbida que queda en las paredes de los poros de los que se ha evaporado su centro. El primer valor es 0, ya que a $P/P_0 = 0.99$, esto significa que los poros no se han vaciado. Los valores siguientes se calculan multiplicando (Δt) por la $\sum S$ de la fila anterior.

10. La columna 12 es el volumen de poro real, se obtiene con la siguiente ecuación:

$$V_p = \left(\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_k} \right)^2 [\Delta V_{liq} - (\Delta t \sum S \times 10^{-4})] \text{ cm}^3 \quad (23)$$

11. La columna 13 es el área superficial de las paredes de los poros, se calcula con la siguiente ecuación:

$$S = \frac{2V_p}{\bar{r}_p} \times 10^4 \text{ m}^2 \quad (24)$$

12. La columna 14 es la suma consecutiva de S ($\sum S$).

13. Para obtener la gráfica de distribución del tamaño de poro se toma el eje X como " \bar{r}_p " y eje Y como $\frac{V_p}{r_p}$.

1.3.3 Difracción de rayos X (XRD)

Este método nos proporciona la identificación cualitativa y el análisis cuantitativo para la determinación del tamaño del cristal. Fundamentándose en que cada sustancia cristalina tiene un diagrama de difracción único, esto sería como la huella digital del compuesto.

Esta técnica se basa en la incidencia de un haz de rayos x sobre una muestra preparada con un determinado ángulo θ y una longitud de onda λ de rayo x definida. Al momento de que los rayos x inciden sobre el átomo del material cristalino se excitan a los electrones, esto provoca que se dispersen. La dinámica de esta incidencia se observa en la figura 22.

El ángulo se relaciona con el espaciamiento interplanar d, con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \text{ Sen } \theta \quad (25)$$

Nota

d: Distancia interplanar.

θ : Ángulo de incidencia.

λ : Longitud de onda de la radiación (A).

n: Número entero. Orden de reflexión (1, 2, 3.)

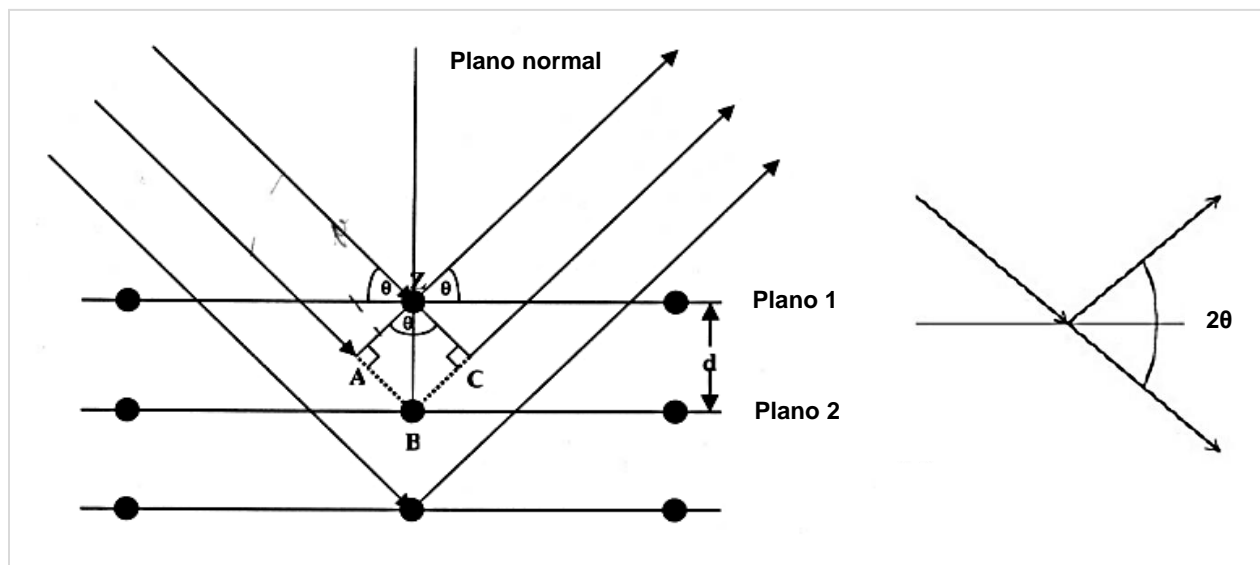


Figura 22. Ley de Bragg.

Si se miden los ángulos (2θ) en donde los rayos X que interfieren constructivamente dejan el cristal, la relación de Bragg de dar los espacios de red correspondientes que son característicos de un determinado compuesto (Merino, 2011).

Los patrones de difracción son utilizados para identificar los compuestos que constituyen al cristal, evaluar la proporción de los compuestos, y además estimar el tamaño y la forma, todo esto a través de su disposición geométrica.

La fortaleza de XRD para la caracterización de catalizadores es que brinda información clara e inequívoca sobre la estructura de partículas que son lo suficientemente grandes junto con una estimación de su tamaño, y puede revelar esta información en condiciones de reacción. Las

limitaciones de XRD es que no puede detectar partículas que son demasiado pequeñas o amorfas. Por lo tanto, nunca se puede estar seguro de que no haya otras fases presentes además de las detectadas en XRD. En particular, la superficie donde reside la actividad catalítica es invisible en XRD estándar (Merino, 2011).

1.3.4 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

XPS es una de las técnicas más utilizadas en catálisis. Esta caracterización es capaz de proporcionar información atómica y molecular sobre la superficie de un material sólido. En XPS, la superficie de la muestra se irradia con rayos X que proporcionan átomos de superficie para emitir electrones que después se les transfiera toda la energía del fotón (Chorkendorff, 2017).

La relación entre los parámetros involucrados en un experimento XPS es muy similar a la ecuación siguiente (Sabbatini, 2014):

$$K_E = h\nu - B_E - W \quad (26)$$

Donde W es la función de trabajo del espectrómetro.

La energía cinética de los electrones es una cantidad experimental que puede medirse con el espectrómetro, pero depende de la energía de los fotones de los rayos X utilizados; el B_E del electrón es el parámetro que identifica específicamente al electrón. Debido a que no hay dos elementos que posean el mismo conjunto de B_E , la energía cinética medida proporciona el análisis elemental (excepto el hidrógeno y el helio).

En la práctica, esta tarea es realizada por la electrónica de control o el sistema asociado con el espectrómetro y el operador simplemente selecciona un enlace o escala de energía cinética, la que se considere más adecuada. En la figura 23 se observa un esquema del proceso de fotoemisión (Sabbatini, 2014).

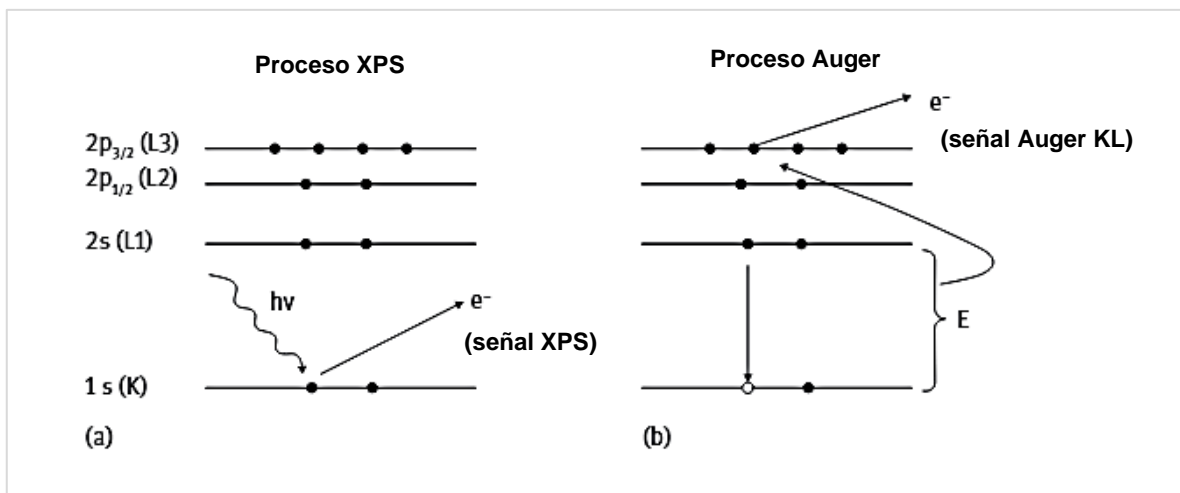


Figura 23. a) Diagrama esquemático del proceso XPS y (b) del proceso Auger (Sabbatini, 2014).

El esquema representa un rayo X (energía del haz, $h\nu$, de luz) que incide en el material y hace que un electrón de una capa interna sea expulsado del átomo. El espectro de fotoelectrones reproducirá la estructura electrónica de un elemento con bastante precisión porque todos los electrones con un B_E menor que la energía del fotón ($h\nu$) aparecerán en el espectro. Los electrones que se excitan y escapan sin pérdida de energía contribuyen a los picos característicos del espectro; los que sufren dispersión inelástica contribuyen al fondo del espectro. La primera proviene de una profundidad que depende del camino libre medio inelástico de los electrones a través de la muestra y de factores geométricos que se denomina “profundidad de muestreo”. Después de la fotoemisión, el átomo ionizado vuelve a su estado fundamental a través de 2 procesos principales: emisión de un fotón de rayos X fluorescencia, o inyección de un electrón Auger. Los electrones Auger se producen como consecuencia del proceso XPS y sus señales brindan información química, generalmente complementaria a la obtenida por las señales XPS (Sabbatini, 2014).

En XPS, se mide la intensidad de los fotoelectrones en función de la descarga cinética. Usando la ecuación previa, se convierte la energía cinética en energía de enlace, que suele ser la propiedad que aparece en el eje X de un espectro. Las energías de enlace de los electrones son totalmente características del elemento del que se origina el fotoelectrón, además, también

contienen información química porque los niveles de energía de los electrones centrales dependen ligeramente del estado químico del átomo.

A manera de resumen, tenemos que XPS se encuentra entre las técnicas más utilizadas en la caracterización de un catalizador. Esta proporciona fácilmente la composición de la región superficial, también revela información sobre el estado de oxidación de los metales y la electronegatividad de sus ligandos. XPS también puede proporcionar información sobre la dispersión de partículas sobre los soportes.

1.3.5 Espectroscopía infrarroja de piridina

En esta técnica se emplea piridina como molécula sonda para identificar los centros ácidos de tipo Brønsted y Lewis de un sólido debido a que la piridina puede ser distinguida fácilmente por su espectro con el fin de determinar su concentración de forma independiente a partir de la medida de la intensidad de bandas de absorción en el infrarrojo (Tanabe, 1970).

Al adsorberse la piridina en los sitios ácidos de Lewis se presenta una serie de bandas características a 1450, 1580 y 1600 cm^{-1} , cuando la piridina se adsorbe en los sitios ácidos de tipo Brønsted presenta otras bandas en 1540 y 1640 cm^{-1} y una banda a 1490 cm^{-1} asignada a la acidez total (Caballero, 2013).

1.3.6 Análisis de termogravimétrico – Análisis térmico diferencial

El análisis termogravimétrico (TGA) mide la masa de una muestra mientras esta se calienta o se enfría en una atmósfera controlada, es decir, mide los cambios de masa en función de la temperatura. El TGA se usa principalmente para la caracterización de diversos materiales, con el fin estudiar su degradación calorimétrica.

Por otro lado, el análisis térmico diferencial (DTA) es la técnica más empleada para medir los cambios o transiciones endotérmicas y exotérmicas en función de la temperatura. En esta técnica hay ocasiones en las que el proceso es exotérmico o endotérmico. En la gráfica de DTA

(propia de cada material) se considera exotérmico un pico orientado en el sentido positivo del eje de flujo de calor y endotérmico al contrario, lo que permite identificar su naturaleza de forma muy sencilla (Merino, 2011).

1.3.7 Oxidación a temperatura programada (TPO)

Esta técnica es utilizada para la caracterización de catalizadores metálicos y metales dispersos en un soporte. En este caso, el catalizador se encuentra en su forma reducida y se ve sometido a un incremento de temperatura programada, en este fluye una mezcla de oxígeno disuelto en un gas inerte, generalmente helio. Este tipo de análisis se puede utilizar para la determinación de la cantidad de especies reducidas. También se puede utilizar para estudiar la cinética de formación de coque depositado en el catalizador, para obtener información sobre la naturaleza y ubicación del coque (Estrada, 2009; Izquierdo, 2014).

El perfil de TPO ofrece unos picos característicos de la combustión de diferentes fracciones del coque, que por su naturaleza o ubicación en la estructura porosa se queman a diferente temperatura (Ibáñez, 2016).

La temperatura a la que se produce la oxidación está determinada por la ubicación y la naturaleza química de la especie de coque.

1.4 Ingeniería de reactores

Un reactor es aquel equipo en el que se lleva a cabo una reacción química, los reactores pueden clasificarse según los siguientes criterios:

- Tipo de modelo de flujo: ideal o real.
- Número de fases en contacto: homogénea o heterogénea.
- Modo de operación: continuo, semicontinuo e intermitente.
- Evolución en el tiempo: régimen estacionario y régimen no estacionario.
- Tipo de reacción química: catalítica, bioquímica, esterificación, etc.

- Según la forma geométrica del reactor.

Sin embargo, la clasificación más elemental es aquella que tiene en cuenta el modo de operación. Se distinguen dos tipos, el intermitente (o lotes) y el continuo.

1.4.1 Reactores intermitentes

El reactor intermitente no tiene flujo de entrada de reactivos ni flujo de salida de productos mientras la reacción se está efectuando, es decir, todos los reactivos son cargados al inicio de la operación como se puede observar en la figura 24. La reacción química se lleva a cabo en un sistema cerrado; por lo tanto, la masa total es constante (Fogler, 2008). Este tipo de reactor tiene la ventaja de permitir una alta conversión que se obtiene dejando el reactivo dentro del reactor por períodos prolongados, pero también cuenta con la desventaja de un alto costo de mano de obra por lote y la dificultad de producción a gran escala. Por lo general, se utilizan en la producción de pequeñas cantidades, lo que los hace flexibles de operación y bajo costo de instalación.

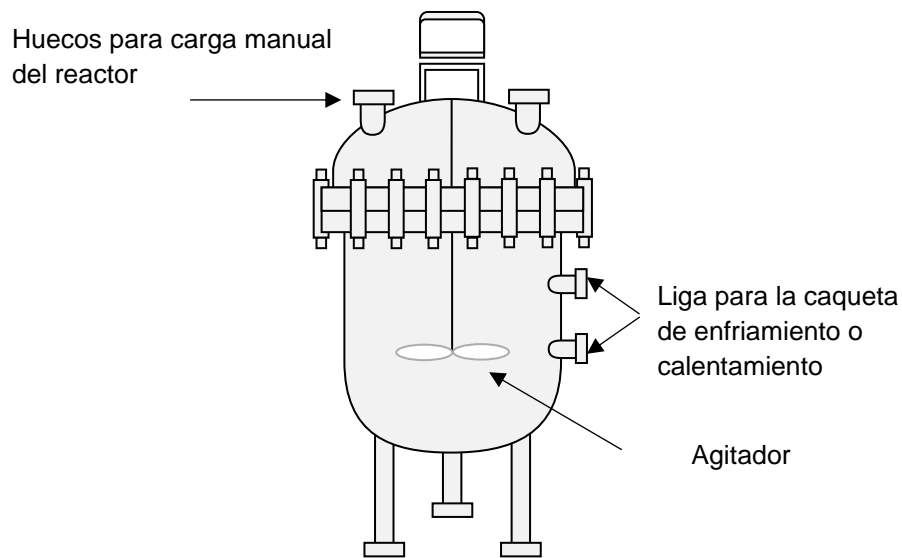


Figura 24. Reactor intermitente (Tiscareño, 2008).

Los reactores intermitentes generalmente son usados para líquidos, cuando se desea una producción pequeña, para estudios cinéticos de laboratorio, cuando el tiempo de residencia para lograr una determinada calidad es muy grande o cuando se desea obtener productos puros.

1.4.2 Reactores continuos

En los reactores continuos, las reacciones químicas se llevan a cabo en sistemas abiertos, es decir, todos los reactantes y productos se añaden y descargan continuamente en el reactor. En este tipo de reactor se consideran tres tipos: el reactor continuo de mezcla perfecta (CSTR), el reactor de flujo pistón (PFR) y el reactor empacado (FBR) (Fogler, 2008).

Los reactores continuos son generalmente usados para líquidos, cuando se desea una producción continua y/o para reacciones medianamente endotérmicas o exotérmicas.

Reactor de tanque agitado continuo (CSTR)

Este tipo de reactor es muy común en procesos industriales, aquí la corriente de producto se extrae continuamente y, en estado ideal de mezcla perfecta, tendrá la misma composición que el contenido del tanque. En este reactor tan pronto como ingresan los reactivos al tanque, se mezclan y una porción sale en la corriente de producto que fluye hacia afuera (Fogler, 2008). La figura 25 muestra el esquema general de un reactor CSRT. Generalmente se utilizan para reacciones en fase líquida a presiones moderadas o bajas y en las que la velocidad de reacción es relativamente baja, esto es, que se requieren tiempos de residencia elevados. La agitación, una baja velocidad de reacción y el tratarse de un líquido contribuyen a que sea fácil de mantener un excelente control de la temperatura (Tiscareño, 2008).

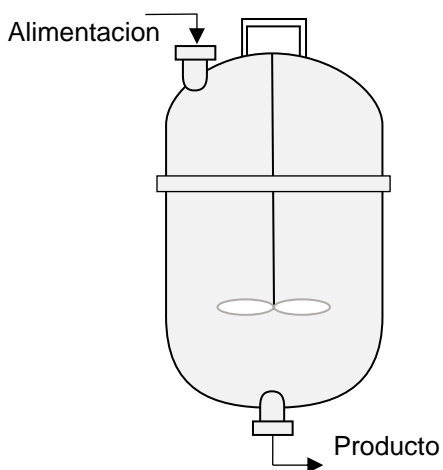


Figura 25. Representación esquemática de un CSTR (Fogler, 2008).

Reactor de flujo pistón

El reactor de flujo pistón o tapón se refiere a un modelo y no a un tipo de reactor. Este modelo puede emplearse como base tanto para describir el comportamiento de reactores tubulares como para modelar reactores catalíticos de lecho empacado. La figura 26 muestra una de las posibles configuraciones para cada uno de estos dos tipos de reactores (Tiscareño, 2008).

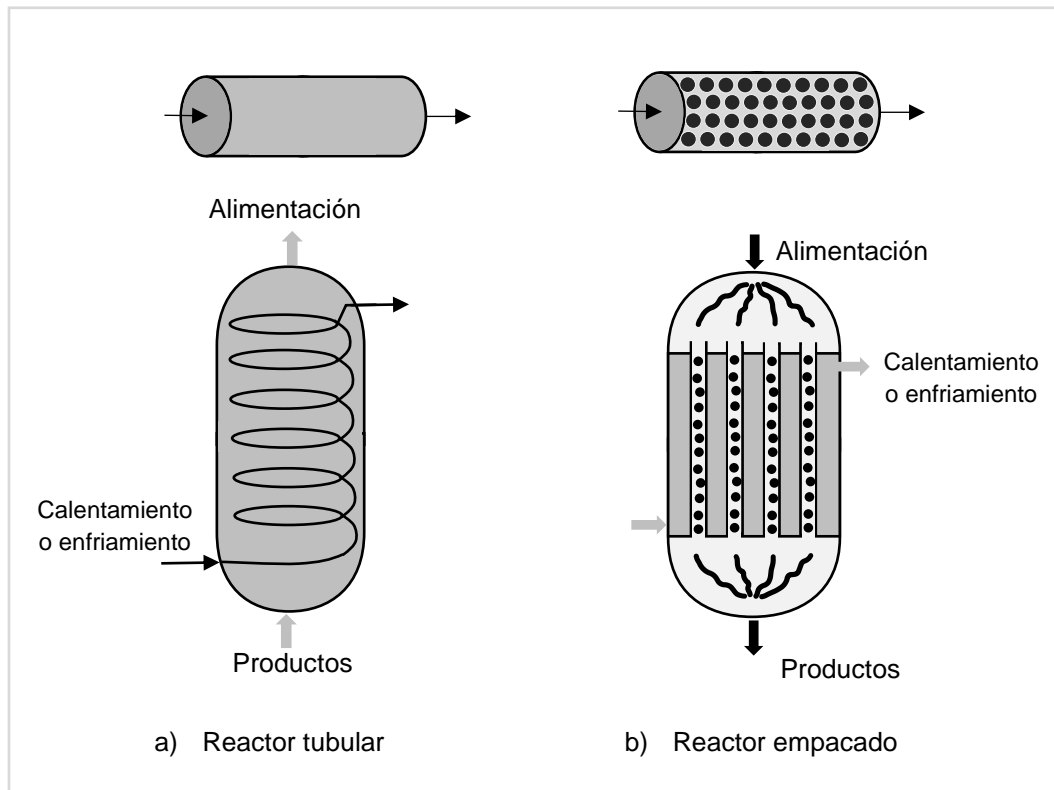


Figura 26. Reactores de flujo pistón (Tiscareño, 2008)

De manera sencilla, el reactor tubular consta de un tubo cilíndrico y normalmente opera en estado estacionario. En el reactor tubular, los materiales que reaccionan se consumen de manera continua a medida que fluyen a lo largo del reactor. Al modelar el reactor tubular, como se observa en la figura 28, se asume que la concentración varía continuamente en dirección axial a lo largo del reactor. Este reactor, aunque a veces se utiliza para reacciones en fase líquida, se prefieren cuando se opera a presión elevada y/ o se procesa en fase gaseosa (Fogler, 2008).

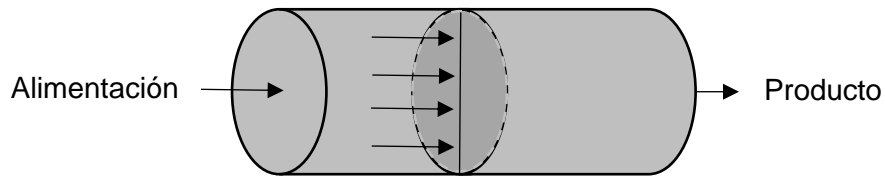


Figura 27. Representación esquemática de suponer flujo pistón.

Reactor de lecho fijo (empacado)

Los reactores de lecho empacado consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador, que operan en posición vertical. Su representación gráfica se muestra en la figura 28. Las partículas catalíticas varían de tamaño y forma: granulares, cilíndricas, esféricas, enzimas, etc. (Martin del Campo, 1990).

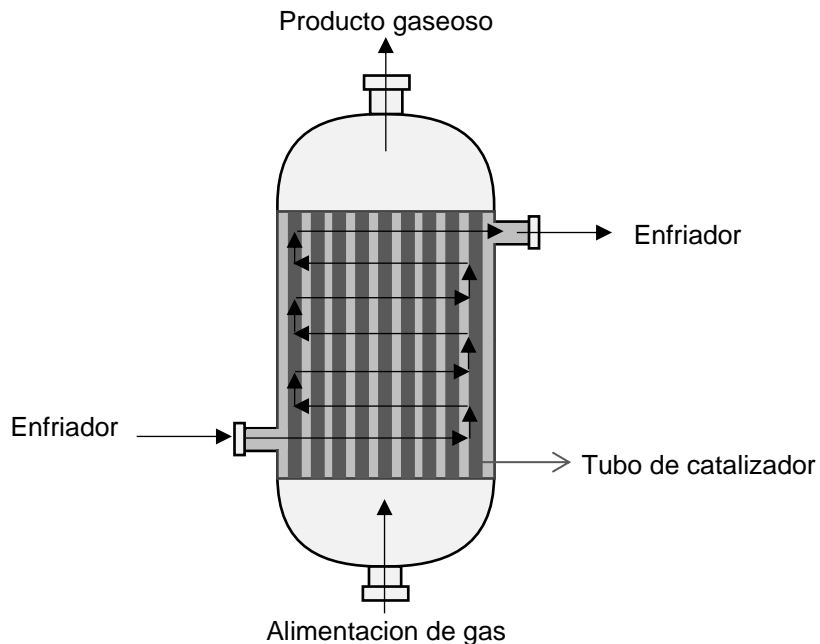


Figura 28. Reactor catalítico longitudinal de lecho empacado (Fogler, 2008).

La mayor parte de los procesos catalíticos a nivel industrial se llevan a cabo en reactores tubulares de lecho fijo a excepción de los casos en el que se requiere un régimen isotérmico, los cuales utilizan reactores de lecho fluidizado (Martin del Campo, 1990).

Reactor de lecho fluidizado

El reactor de lecho fluidizado consiste en la suspensión de pequeñas partículas de catalizador en flujos ascendentes de mezcla gaseosa, de tal forma que el catalizador y el gas se comportan como un fluido. Dentro del reactor la velocidad del gas es elevada a tal grado que arrastra a las partículas del catalizador, pero al aumentar el diámetro en la parte superior del reactor, la velocidad disminuye de manera que las partículas caen y se separan del gas (Tiscareño, 2008). La geometría de este reactor se asemeja a la figura 29.

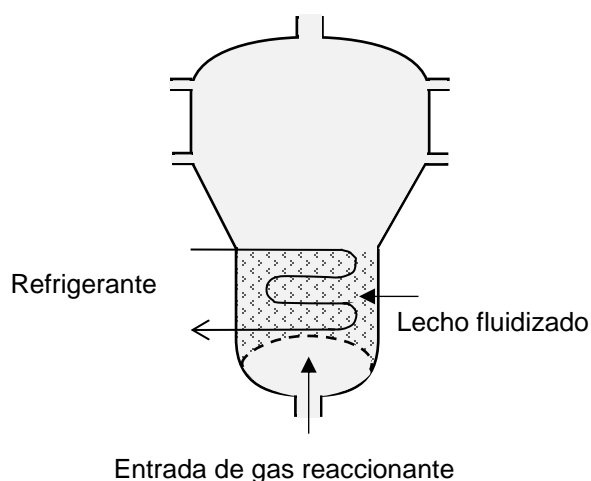


Figura 29. Reactor de lecho fluidizado (Levenspiel, 1987).

El estudio del lecho fluidizado es complejo en comparación al del flujo pistón que presenta el lecho fijo. Una desventaja de este reactor es que necesita grandes cantidades de catalizador para tener conversiones elevadas. Una ventaja notable es el manejo de elevadas temperaturas, que, al mezclarse los sólidos de forma rápida, provocan un sistema isotérmico.

1.4.3 Modelos matemáticos

Mediante balances molares de cada reactor de un determinado volumen se obtienen las ecuaciones generales de diseño. Las ecuaciones generales reportadas en la literatura se muestran en la tabla 8, mientras que las consideraciones respecto a las concentraciones y fase se encuentran en la tabla 9.

Tabla 8

Ecuaciones generales de diseño (Ramírez, 2015; Fogler, 2008).

Tipo de reactor	Ecuación general	Consideraciones
Intermitente	$t = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)}$	<p>Cuando se trabaja a V=CTE, líquidos.</p>
Intermitente	$t = C_{A_0} \int_{X_{A_0}=0}^{X_A} \frac{dX_A}{(1 + \varepsilon_A X_A)(-r_A)}$ $V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A)$ $\varepsilon_A = \frac{\Delta n}{a} y_{A_0} ; \quad y_{A_0} = \frac{N_{A_0}}{N_{T_0}}$	<p>Cuando el volumen no es constante.</p>
CSTR	$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{X_A}{-r_A}$	-
CSTR	$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{X_{A_S} - X_{A_E}}{-r_A}$	En serie.
Tubular	$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_{X_{A_E}}^{X_{A_S}} \frac{dX_A}{-r_A}$	-
Lecho empacado	$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_{X_{A_E}}^{X_{A_S}} \frac{dX_A}{-r_A}$	-

Tabla 9

Consideraciones respecto a las concentraciones según sea el caso (Ramírez, 2015).

Consideraciones	Tipo de reactor		
Fase líquida	Intermitente	CSTR	PFR
Para cualquier tipo de reacción			
$A \rightarrow R$ Isotérmico	$C_A = C_{A_0}(1 - X_A)$	$C_A = C_{A_0}(1 - X_A)$	$C_A = C_{A_0}(1 - X_A)$
$A \rightarrow 3R$ No isotérmico			
$2A \rightarrow R$ Adiabático			
Fase gas			
Isotérmico	$C_A = C_{A_0}(1 - X_A)$	$C_A = C_{A_0}(1 - X_A)$	$C_A = C_{A_0}(1 - X_A)$
$\Delta n = 0 \rightarrow \varepsilon_A \neq 0$			
Isotérmico	$C_A = C_{A_0}(1 - X_A)$	$C_A = \frac{C_{A_0}(1 - X_A)}{1 + \varepsilon_A X_A}$	$C_A = \frac{C_{A_0}(1 - X_A)}{1 + \varepsilon_A X_A}$
$\Delta n \neq 0 \rightarrow \varepsilon_A \neq 0$	$P_T = P_{T_0}(1 + \varepsilon_A X_A)$	$P_T = P_{T_0}$	$P_T = P_{T_0}$
No isotérmico o adiabático	$C_A = C_{A_0}(1 - X_A)$	$C_A = \frac{C_{A_0}(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A) \frac{T}{T_0}}$	$C_A = \frac{C_{A_0}(1 - X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A) \frac{T}{T_0}}$
$\Delta n \neq 0 \rightarrow \varepsilon_A \neq 0$	$P_T = P_{T_0}(1 + \varepsilon_A X_A) \frac{T}{T_0}$	$P_T = P_{T_0}$	$P_T = P_{T_0}$
No isotérmico o adiabático	$C_A = C_{A_0}(1 - X_A)$	$C_A = \frac{C_{A_0}(1 - X_A)}{\frac{T}{T_0}}$	$C_A = \frac{C_{A_0}(1 - X_A)}{\frac{T}{T_0}}$
$\Delta n = 0 \rightarrow \varepsilon_A = 0$	$P_T = P_{T_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)$	$P_T = P_{T_0}$	$P_T = P_{T_0}$

1.4.4 Reactores empacados según su geometría

En la industria química existen diversas maneras de poner en contacto un fluido y un catalizador sólido en los reactores empacados. La posición en la que se encuentre el reactor es de vital importancia a la hora de pasar la corriente de flujo, los reactores en forma vertical en los cuales el fluido involucrado es gas se ven favorecidos por la gravedad, especialmente cuando estos entran en la parte superior. Una forma de aprovechar esta cualidad es utilizando un reactor

de tipo U, como el que se muestra en la figura 30, en donde el reactivo es introducido por la parte superior, este es empujado hacia abajo de tal forma que no se generan zonas muertas, y de igual manera, los productos también salen por la zona superior. Esta geometría tiene la ventaja de una mayor conversión, pero presenta una mayor caída de presión por los choques de las partículas en la parte inferior.

Los reactores de lecho fijo se pueden disponer de forma horizontal o vertical, sin embargo, es más común que estos se presenten de forma vertical, ya que estos ocupan un menor espacio.

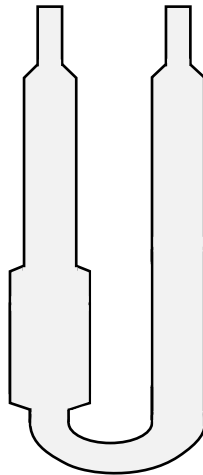


Figura 30. *Reactor tipo U (Caballero, 2013)*

1.4.5 Reactores experimentales

Al diseñar un reactor catalítico heterogéneo se necesitan conocer los parámetros físicos y químicos. Los parámetros físicos se obtienen mediante correlaciones, mientras que los químicos son calculados experimentalmente. Para determinar estos parámetros se utilizan reactores experimentales, los cuales son pequeños en comparación con un reactor industrial.

La función del reactor catalítico experimental es encontrar el catalizador con mejores cualidades para la producción industrial.

En la evaluación del catalizador lo más costoso es la planta piloto, por lo tanto, la parte experimental y la selección del catalizador son esenciales. Para que un catalizador sea escalado a nivel industrial se consideran varios factores: actividad, selectividad, vida útil, costo, resistencia a la abrasión, dureza y resistencia al choque térmico.

Las tareas que se realizan para analizar el comportamiento del catalizador son las siguientes:

- Comparación detallada: Se comparan los catalizadores que fueron seleccionados, se ponen bajo una serie de condiciones operativas para ver su comportamiento. Se determina su resistencia a la desactivación y regeneración.
- Desarrollo de un modelo cinético: Se utiliza para encontrar las mejores condiciones del proceso.
- Comportamiento en operación prolongadas: Se ponen a prueba en un periodo largo bajo las mismas condiciones que va a tener el reactor deseado. Las pruebas en reactores de laboratorio son caras por lo tanto se tienen que hacer solo con los catalizadores que tengan características deseables, estas vienen en el apartado 1.2.3.

1.4.5.1 Puntos que deben tener los catalizadores en la industria

Actividad catalítica

Para estimar la velocidad de producción se debe de conocer la actividad del catalizador. La medida de este parámetro puede ser con la conversión lograda; esta se puede determinar a cabo con un reactor experimental. Pese a que las condiciones sean controladas, la conversión puede variar con lo esperado si no se controla la velocidad de alimentación.

Conversión

Es el número de moles que reaccionan por moles de alimentación. Para definirla, se tiene que elegir uno de los reactivos como base de cálculo, por lo regular se elige el reactivo limitante como base. Este se relaciona con las especies que participa (Fogler, 2008).

$$X_A = \frac{\text{Moles de A que reaccionan}}{\text{Moles de A alimentadas}} \quad (27)$$

Considerando la siguiente reacción = $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$X = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}: \text{En sistemas intermitentes} \quad (28)$$

$$X = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}}: \text{En sistemas de flujo} \quad (29)$$

Nota:

N_A : Moles de A en el reactor en un tiempo t

N_{A0} : Moles de A alimentados inicialmente

F_A : Flujo molar de A a la salida del sistema

F_{A0} : Flujo molar de A cuando se alimenta al sistema

El rendimiento del producto deseado

Es el cociente de los moles del producto que se forma al final de la reacción entre el número del reactivo base (reactivo limitante) (Fogler, 2008).

Considerando la siguiente reacción = $A \rightarrow D \rightarrow U$

$$\eta = \frac{N_D}{N_{A0} - N_A}: \text{En sistemas intermitentes} \quad (30)$$

$$\eta = \frac{F_D}{F_{A0} - F_A}: \text{En sistemas de flujo} \quad (31)$$

Nota:

N_D : Moles del producto D al final de la reacción

F_D : Flujo molar del producto D a la salida del sistema

La selectividad del producto deseado

Como ya se mencionó en apartados previos, la selectividad nos indica cómo favorece la formación de un producto respecto de otro cuando se producen reacciones múltiples (Carballo, 2002; Fogler, 2008).

Suponiendo las siguientes reacciones, donde D es el producto deseado y U el producto no deseado:



La selectividad instantánea se define como:

$$S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{\text{velocidad de formación de D}}{\text{velocidad de formación de U}} \quad (32)$$

También se define la selectividad en términos de los flujos y moles. $\widetilde{S}_{\frac{D}{U}}$ es la selectividad total.

$$\widetilde{S}_{\frac{D}{U}} = \frac{F_D}{F_U} = \frac{\text{Flujo molar del producto deseado en la salida}}{\text{Flujo molar del producto no deseado a la salida}} : \text{Sistema de flujo} \quad (33)$$

$$\widetilde{S}_{\frac{D}{U}} = \frac{N_D}{N_U} = \frac{\text{Moles del producto D al finalizar la reacción}}{\text{Moles del producto U al finalizar la reacción}} : \text{Sistema intermitente} \quad (34)$$

Los efectos de temperatura

La velocidad de reacción no sólo depende de las concentraciones sino de otros factores como la temperatura. Arrhenius desarrolló sus conceptos sobre la variación de la velocidad respecto de la temperatura por medio de razonamientos termodinámicos y llegó a la siguiente ecuación:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (35)$$

k: Constante de velocidad

A: Factor de frecuencia

E_a : Energía de activación

T: Temperatura

R: Constante de los gases

Hay una regla de dedo que dice que la velocidad de reacción se duplica por cada aumento de 10°C. Cuanto mayor es la energía de activación, más sensibles a la temperatura es la velocidad de reacción (Ramírez, 2015).

1.4.6 Microreactores

Los reactores industriales proporcionan una baja relación área/volumen y zonas muertas en la agitación, que a su vez conlleva una baja transferencia de calor y masa que para muchas reacciones se traduce en subproductos indeseados. A su vez, estos productos indeseados pueden generar problemas de contaminación o en casos mayores, costos mayores ante la necesidad de operaciones unitarias adicionales para remover tales subproductos. Otra característica de los reactores industriales es la cantidad de materia prima, pues en este, la cantidad es mayor que en un microreactor, y si consideramos la problemática anterior, al tener mayor cantidad de materia prima, también se tiene mayor cantidad de productos indeseables. Ante esta situación, el desarrollo de reactores con estructuras internas del orden de micrómetros ha permitido reducir el tamaño de equipos y el de las industrias. En los microreactores se logra un aumento significativo de la velocidad de mezclado y se acorta el camino a difusional. Estos microreactores sirven como herramienta de laboratorio y tienen el potencial de incrementar la transferencia de calor y masa lo cual es un aporte significativo para conducir reacciones químicas incluso de tipo industrial (Carballo, 2002).

El microreactor resulta ser una de las herramientas más utilizadas en la investigación desde el punto de vista de la prueba de catalizadores, ya que se requieren cantidades pequeñas

de este y las pruebas son conducidas rápidamente. La operación de pulsos asegura un comportamiento isotérmico.

La forma más simple de un reactor es la de “reactor de pulso” en donde un pulso sencillo de reactante se inyecta dentro del gas de arrastre que fluye continuamente aguas arriba del reactor. Las aplicaciones pueden ir desde las medidas cualitativas hasta intentos de determinación precisa de la cinética catalítica y de mecanismos de reacción. Sin embargo, la principal desventaja del método de pulso es que no se establece una condición de equilibrio sobre el catalizador por lo que la selectividad en el reactor puede equivocarse. Si la reacción genera productos que inhiben la velocidad de reacción, su efecto no será observado

En el presente trabajo se van a estudiar teóricamente 2 tipos de microreactores de tipo continuo; el reactor diferencial y el reactor integral, y se determinará cual es el más adecuado para llevar los estudios cinéticos del rutenio soportado.

Reactor diferencial

En este tipo de microreactor, los puntos más importantes es la consideración de la velocidad que es constante en cualquier punto dentro del reactor. La velocidad depende de la concentración, por lo tanto, la consideración anterior es correcta cuando las conversiones son pequeñas o para reactores pequeños con poca profundidad. Los reactores grandes pueden ser diferenciales pero la reacción debe ser lenta. Cuando la reacción es de orden cero, la conversión puede ser grande y también comportarse como diferencial ya que en este caso la velocidad es independiente de la concentración. Otra característica esencial es que, los cambios de temperatura son bajos en todo el reactor. La figura 31 corresponde a la geometría del reactor diferencial.

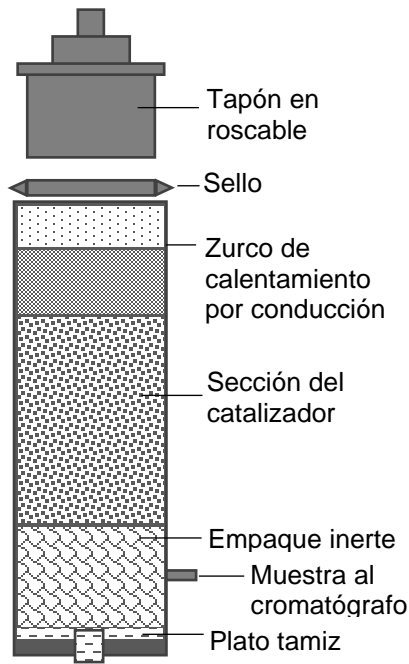


Figura 31. Reactor diferencial (Carballo, 2002).

Su comportamiento como flujo pistón permite utilizar la siguiente ecuación en cada corrida experimental:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{X_{A,entrada}}^{X_{A,salida}} \frac{dX_A}{(-r'_A)_{media}} = \frac{1}{(-r'_A)_{media}} \int_{X_{A,entrada}}^{X_{A,salida}} dX_A \quad (36)$$

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{X_{A,salida} - X_{A,entrada}}{(-r'_A)_{media}} \quad (37)$$

Con las ecuaciones anteriores se encuentra la velocidad media para cada corrida:

$$(-r'_A)_{media} = \frac{F_{A0}(X_{A,salida} - X_{A,entrada})}{W} = \frac{F_{A,entrada} - F_{A,salida}}{W} \quad (38)$$

Cada corrida arroja un dato de la velocidad de reacción para la concentración media, al realizar una serie de corridas nos dará una agrupación de datos “(velocidad de reacción vs concentración), que son utilizados para determinar la ecuación de la velocidad, mediante el método diferencial.

Reactor integral

En este tipo de microreactor, los puntos más importantes es la variación tan grande que tiene la velocidad de reacción en cualquier punto dentro del reactor. Este reactor es igual que un reactor diferencial pero más largo, esto produce conversiones más grandes y no tiene los problemas de muestreo que tiene el reactor diferencial. El principal problema es la falta de temperaturas constantes a lo largo del reactor, para minimizar esto se tiene que tomar en cuenta que mientras más pequeño es el ancho de reactores, menores cambios de temperatura tendrá, por lo tanto, el control de temperatura en este reactor es lo más importante. La geometría de este reactor corresponde a la figura 32.

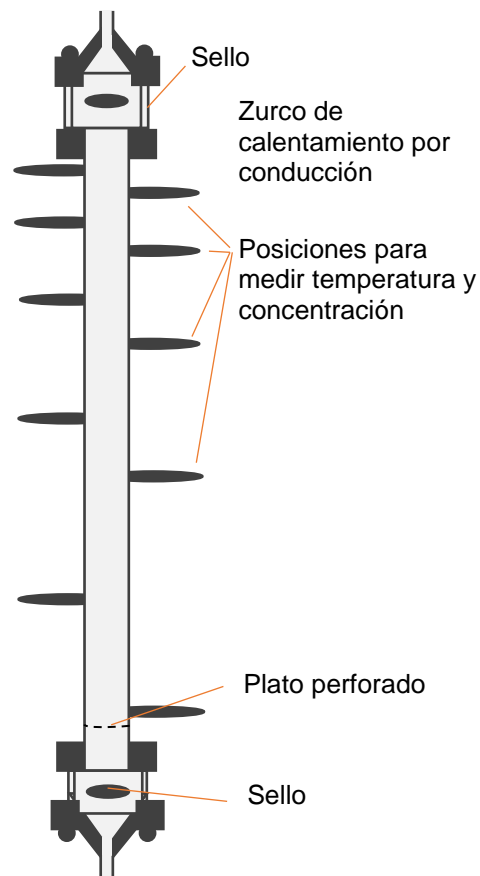


Figura 32. *Reactor integral (Carballo,2002).*

No se puede considerar la suposición reactor de flujo pistón como en el reactor diferencial debido a los efectos difusionales longitudinales, transversales o radiales. Como las velocidades de reacción dependen de la concentración, se esperan variaciones de la velocidad cuando la composición cambia al pasar por el a través del reactor. Hay 2 métodos para obtener la ecuación de velocidad en este reactor.

1. Análisis integral: Se establece un mecanismo para obtener una ecuación cinética, y esta se comprueba por integración con las condiciones establecidas del flujo del reactor. Los pasos del método son los siguientes:

- Se realizan corridas en un lecho empacado, se mantiene constante la concentración de la alimentación (C_{A0}), con variaciones en W y/o F_{A0} .
- Se elegie una ecuación cinética con la que se va a experimentar y con ella se integra la ecuación de diseño para flujo pistón:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^X \frac{dX_A}{-r'_A} = -\frac{1}{C_{A0}} \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{-r'_A} \quad (39)$$

- Se realiza una evaluación numérica del lado izquierdo y derecho de la ecuación, esto en cada corrida.
- Se grafica la ecuación y se observa su linealidad.

Este análisis es rápido y directo, para comprobar expresiones cinéticas sencillas, pero al utilizar este método para ecuaciones cinéticas más complicada resulta erróneo.

Para estos casos se utiliza el siguiente análisis.

2. Análisis diferencial: Evalúa directamente la velocidad de reacción mediante la diferenciación de la curva adecuada. La expresión utilizada para encontrar la velocidad es:

$$-r'_A = \frac{dX_A}{dW/F_{A0}} = \frac{dX_A}{d\left(\frac{W}{F_{A0}}\right)} \quad (40)$$

Los pasos del método son los siguientes:

- Se realizan corridas en un lecho empacado, se mantiene constante la concentración de la alimentación (C_{A0}), con variaciones en W y/o F_{A0} , para obtener un intervalo amplio de W/F_{A0} y $X_{A,salida}$
- Se grafican $X_{A,salida}$ VS W / F_{A0}
- Se ajusta la mejor grafica haciéndola pasar por el origen.

Como conclusión en este trabajo vamos a utilizar el reactor de tipo diferencial por 2 aspectos claves, necesitamos que la velocidad sea constante y que los cambios de temperatura sean controlados.

Capítulo 2. Experimentación

Materiales	Reactivos	Equipo
<ul style="list-style-type: none">▪ 3 agitadores magnéticos▪ 1 bureta de 25 ml▪ 1 embudo de tallo corto▪ 2 vasos precipitado de 250 ml▪ 1 matraz bola de 500 ml▪ 1 soporte universal▪ 1 pinza de bureta	<ul style="list-style-type: none">▪ 1 litro de agua destilada▪ 0.02586 g RuCl_3▪ 0.97414g Boehmita Catapal B	<ul style="list-style-type: none">▪ 1 parrilla de agitación▪ 1 rotavapor▪ 1 bomba de vacío▪ 1 mufla▪ 1 reactor de cuarzo con lecho fijo.▪ 1 balanza analítica

2.1 Metodología

2.1.1 Preparación del soporte

El soporte se preparó a partir del precursor boehmita catapal B y en la figura 33 se muestra secuencialmente la preparación del soporte.

Inicialmente, en una balanza analítica se pesó ~0.9741 g de boehmita catapal B (1). Seguido de esto, la boehmita se agregó a un matraz bola y se llevó a la mufla a una temperatura de 120°C por 12 horas (2). Posteriormente, se rasparon las paredes del matraz bola (3), para verterlo a un reactor tubular vertical (4) donde se hizo pasar un flujo de aire a 60 mL/min con una rampa de calentamiento con una velocidad de 2°C/min hasta alcanzar una temperatura de 650°C la cual se mantuvo durante 24 horas (5). El resultado de este proceso para fines de esta experimentación se asumió que era $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (6).

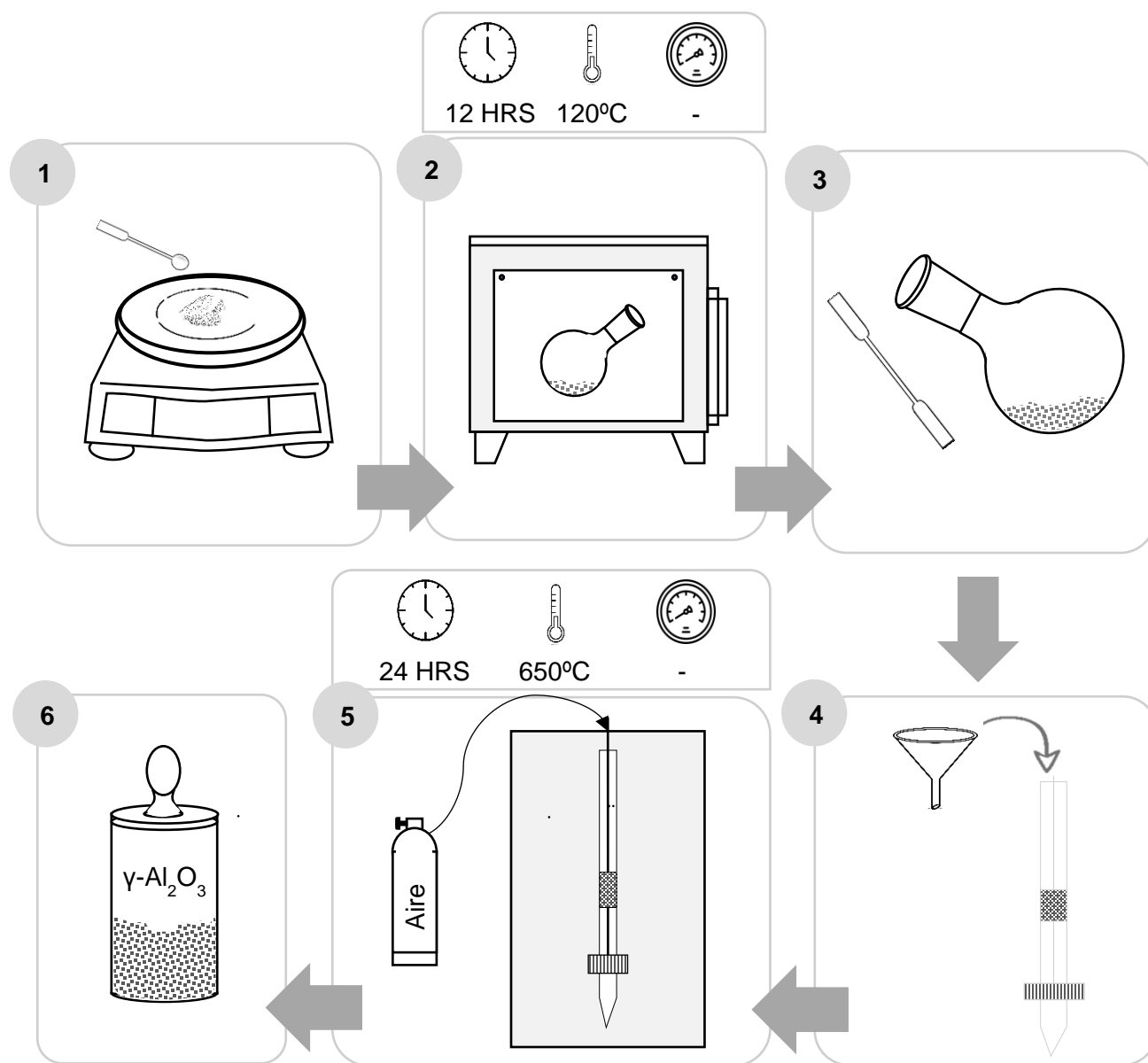
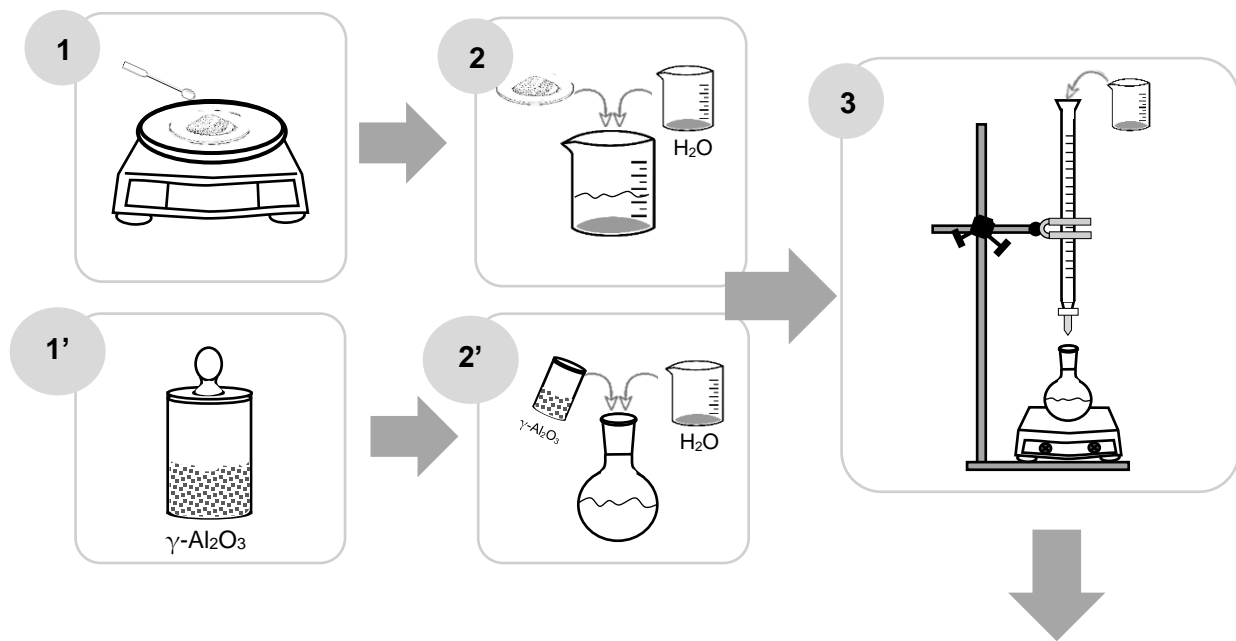


Figura 33. Preparación del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de la boehmita catapal B.

2.1.2 Preparación del catalizador

Inicialmente se pesó ~ 0.0258 g de RuCl_3 (1). Después, en un vaso de precipitados se disolvió el RuCl_3 en 200 mL de agua destilada (2), simultáneamente con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ previamente preparada (1'), se realizó una solución en un matraz bola con 200 mL de agua destilada (2').

Luego, la solución del metal se vertió en una bureta de 100 mL, que a su vez se montó en un soporte universal sostenido con unas pinzas de doble nuez. Por debajo de la bureta se colocó el matraz bola con la solución de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con el fin de impregnar el soporte con la sal de rutenio. El goteo fue 0.05 mL/s en agitación constante de 700 rpm (3). Después de impregnar el soporte, la solución se mantuvo en agitación durante 3 horas. Seguido de esto, el matraz se montó en el rotavapor para evaporar la solución hasta la sequedad a 65°C, 0.072 atm y 70 rpm (4). Subsecuentemente, el secado continuo en una mufla a 120°C por 12 horas (5). Posteriormente, se rasparon las paredes del matraz bola (6), para verterlo a un reactor tubular vertical (7) donde se hizo pasar un flujo de aire a 60 mL/min con una rampa de calentamiento con una velocidad de 2°C/min hasta alcanzar una temperatura de 650°C la cual se mantuvo durante 24 horas (8). El resultado de este proceso fue óxido de rutenio y para eliminar el óxido se realizó una reducción con hidrógeno (9) para así obtener el catalizador activado (10). A continuación, en la figura 34 se muestra la preparación que previamente se explicó.



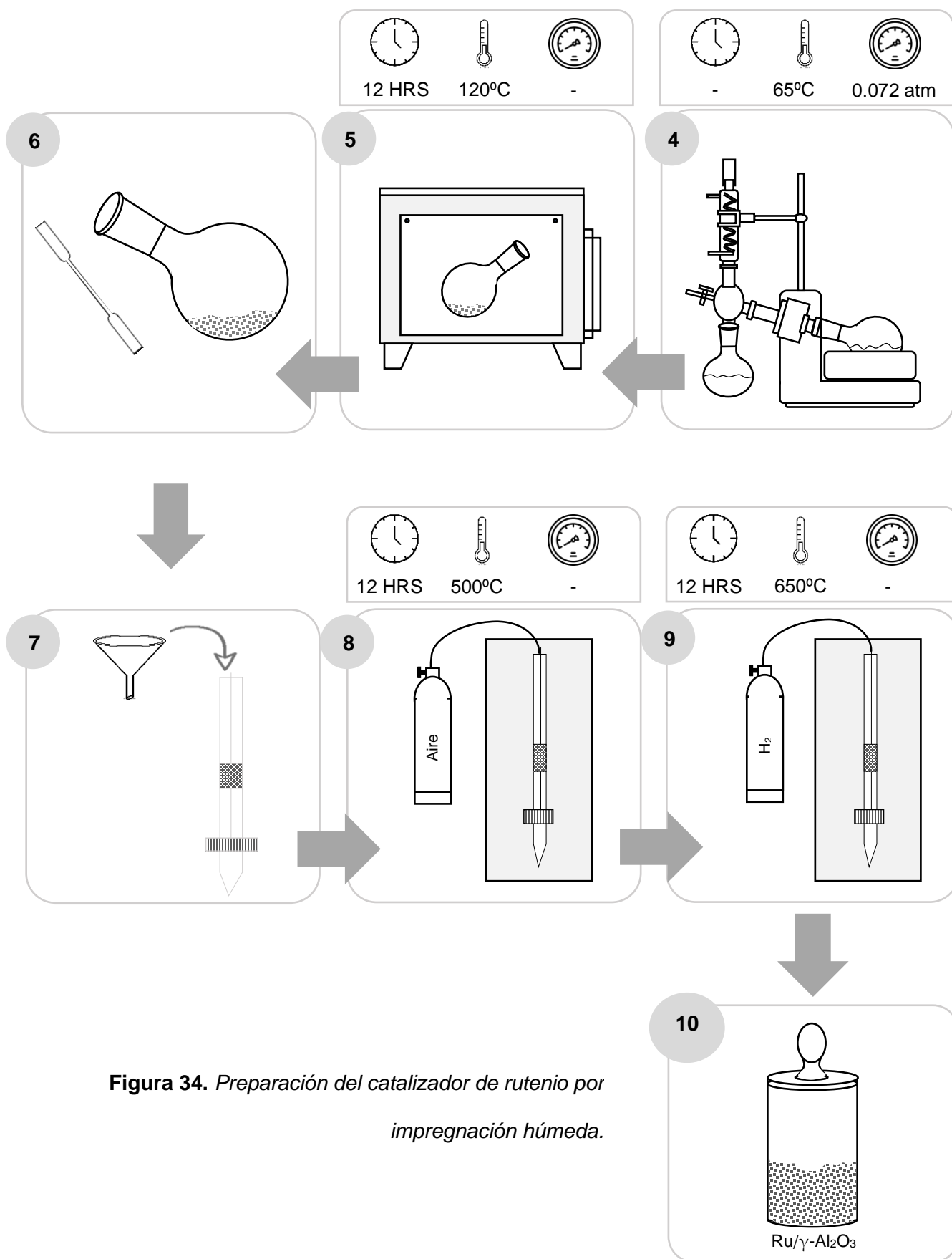


Figura 34. Preparación del catalizador de rutenio por impregnación húmeda.

2.1.3 Producción de hidrógeno mediante la descomposición catalítica de metano

Inicialmente se colocó la muestra a analizar sobre la cama del reactor (1). Este se muestra en la figura 35. Enseguida, se enrolló cinta teflón en la entrada y salida del reactor con el fin de evitar fugas (2). Después, se comprobó que el tanque de N₂ estuviera abierto y que el flujo fuera 30 mL/min (3). Esto se realizó en bypass. Una vez regulado el flujo, se abrió la válvula que conecta al reactor para corroborar posibles fugas. Una vez que no hubo fuga, se fijó el termopar (tipo K) al reactor con alambre de cobre, tomando en cuenta que la punta del termopar debe de estar a la altura del lecho. A su vez, el reactor se fijó en el centro del horno eléctrico para obtener una temperatura uniforme sobre la muestra. Este se cubrió con una rejilla de asbesto para evitar pérdidas de calor (4). Posteriormente, se prendió el controlador de temperatura cotejando que el termopar (tipo K) este sincronizado a la computadora, que la escala de temperatura sea en °C y que sea tipo rampa (5). También se esperó a que la temperatura se ajustara a la deseada. Seguido de esto, se abrió la válvula para inyectar N₂ durante 15 minutos, este pasó por la cama del reactor e interactuó con la muestra (6). Una vez pasado 15 minutos, se puso la válvula en bypass y se cerró todas las válvulas de N₂ para después pasar 2 mL/min de CH₄, subsecuentemente se enciende el cromatógrafo de gases el cual está conectado a la salida del reactor para llevar a cabo el análisis de la reacción (7).

Figura 35. Reactor tubular de lecho fijo empacado de la muestra de catalizador



A continuación, en la figura 36 se muestra el procedimiento previamente explicado.

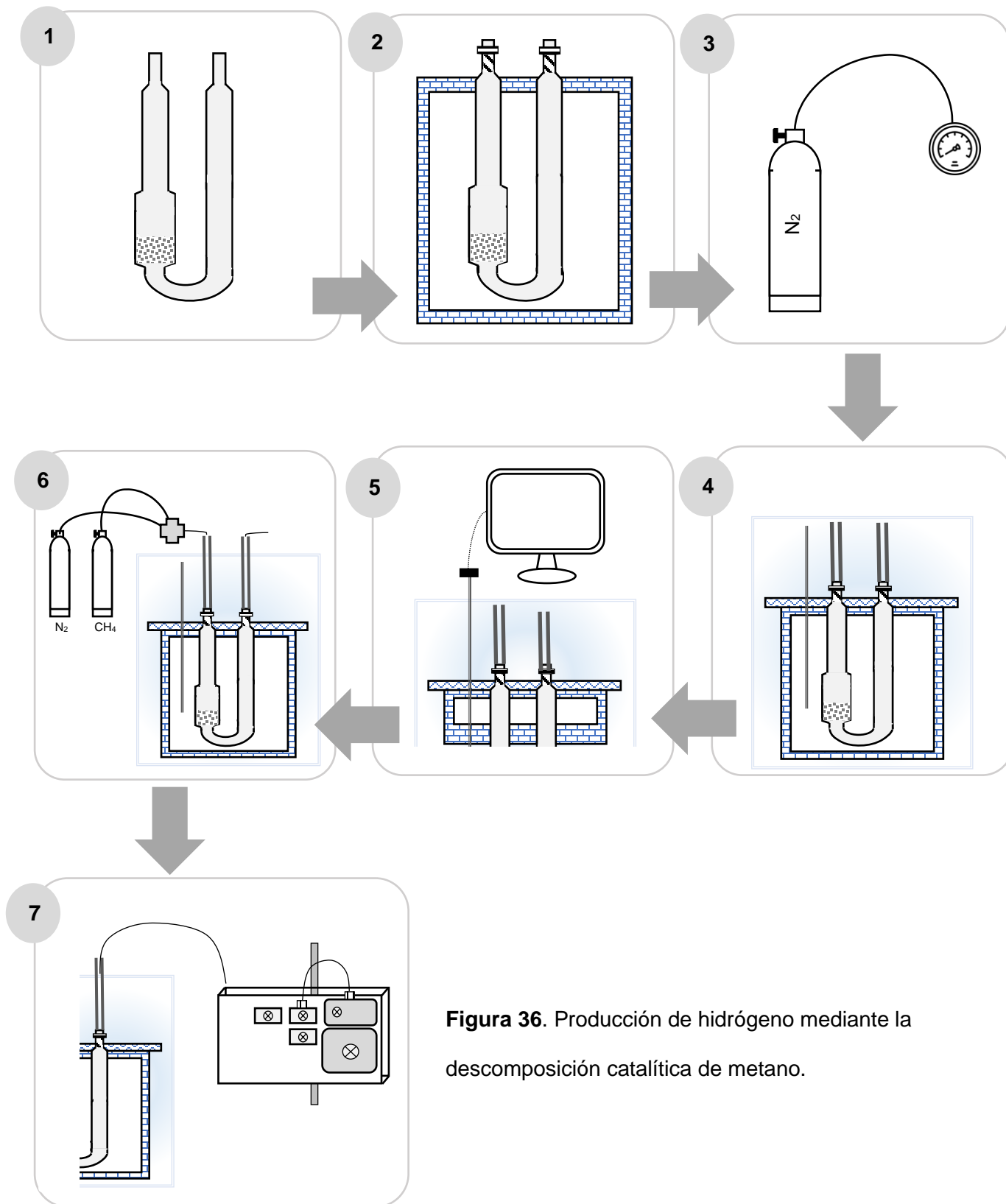


Figura 36. Producción de hidrógeno mediante la descomposición catalítica de metano.

Capítulo 3. Resultados

3.1 Isoterma

La adsorción y desorción de nitrógeno se midió utilizando el analizador Quantachrome Multistation Autosorb 3. Para eliminar las impurezas físicas adsorbidas sobre la superficie y la humedad de la muestra, se realizó una desgasificación a 300°C a una presión de 1.32×10^{-5} atm durante 24 horas. La temperatura del N₂ utilizado fue a -196°C.

El análisis textural del catalizador arrojó una isoterma de tipo IV, como se muestra en la figura 37, de acuerdo con la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura Y Aplicación (IUPAC). Estas son características de los materiales mesoporosos.

El área específica se calculó aplicando el método BET, dando como resultado de 153.17 m²/g.

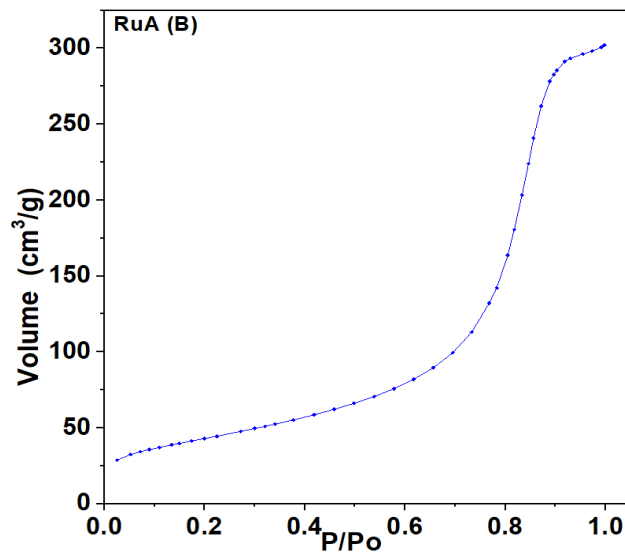


Figura 37. Isoterma del catalizador.

3.2 Histéresis

Los materiales mesoporosos se caracterizan por la presencia de un ciclo de histéresis, que se asocia con el fenómeno de condensación capilar. Este catalizador arrojó una histéresis del tipo A como lo indica la figura 38.

Este tipo de histéresis está relacionado con un modelo de poro cilíndrico simple, sin embargo, los poros no necesitan ser tubos de paredes recta; el mismo tipo de ciclo aparece si el poro contiene partes ensanchadas.

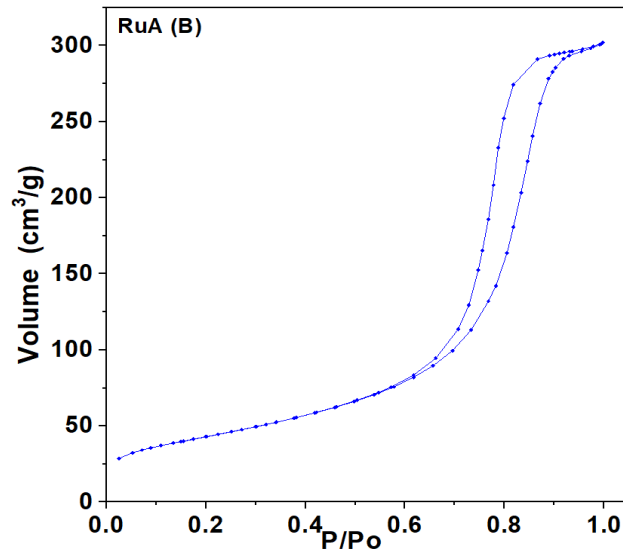


Figura 38. Histéresis del catalizador.

3.3 Difracción de rayos X (DRX)

El patrón de difracciones de rayos X se obtuvo usando un difractómetro Bruker D-8 Advance de rayos X de polvo equipado con un ánodo de radiación Cu K α en geometría Bragg-Brentano. La detección se llevó a cabo utilizando un detector Lynxeye, que es de tipo lineal.

En el difractograma de Rayos X (figura 39), se identificaron los picos característicos de la fase “gamma” de la alúmina, lo que confirma que se alcanzó la fase esperada del soporte con referencias a los mostrados en la carta JCPDS No. 10-0425.

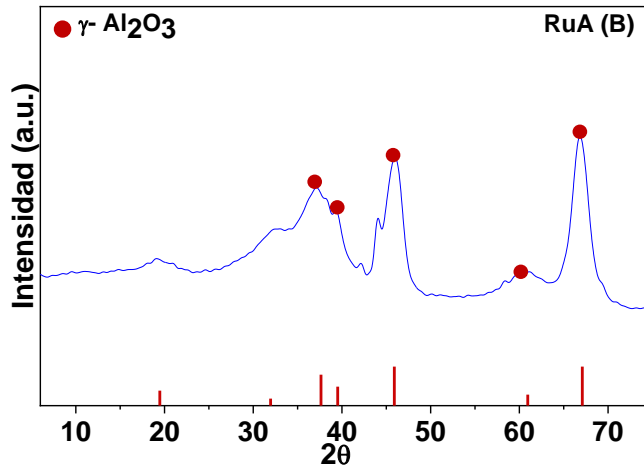


Figura 39. Difactograma de rayos X.

Se empleó la ecuación de Scherrer para el tamaño del cristal.

$$L = \frac{K \lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (41)$$

Donde:

- K : Constante de Scherrer, se utiliza de 0.9.
- λ : Longitud de onda, en este caso de 1.5418 [Å].
- L : Tamaño del cristalito [nm].
- θ : Posición angular de picos [ángulo].
- FWHM: Anchura a media altura [rad].

El tamaño del cristalito de acuerdo con la ecuación 41 fue de 5.02 nm.

3.4 Distribución de tamaño de poro

La distribución del diámetro de poro se calculó utilizando el método Barrett, Joyner y Halenda (BJH). En la figura 40, se observó que la distribución del poro corresponde a la clasificación de los mesoporos ya que entra en el intervalo de [40-500] Å.

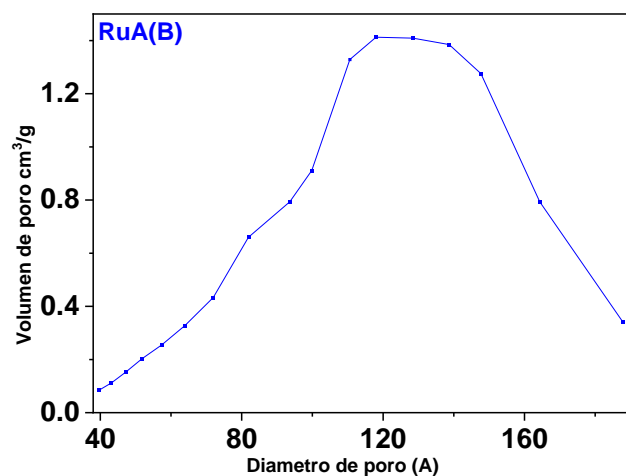


Figura 40. Distribución de tamaño de poro.

3.5 Espectroscopía infrarroja de piridina

El equipo que se utilizó fue un FT - IR Nicolet 170 - SX, con una resolución de 2 cm^{-1} a temperatura ambiente. Los espectros de adsorción de piridina resultantes se ven reflejados en la figura 41. En esta se observa el comportamiento del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el catalizador soportado (RuA); en ambas curvas se perciben picos que hacen referencia a los sitios ácidos de Lewis.

En los espectros infrarrojos se observa los picos a 1448 y 1614 cm^{-1} , lo cual es característico de un sitio ácido de Lewis. Consecuentemente no se observó ningún ácido de Brønsted que tiene una banda característica de 1540 cm^{-1} .

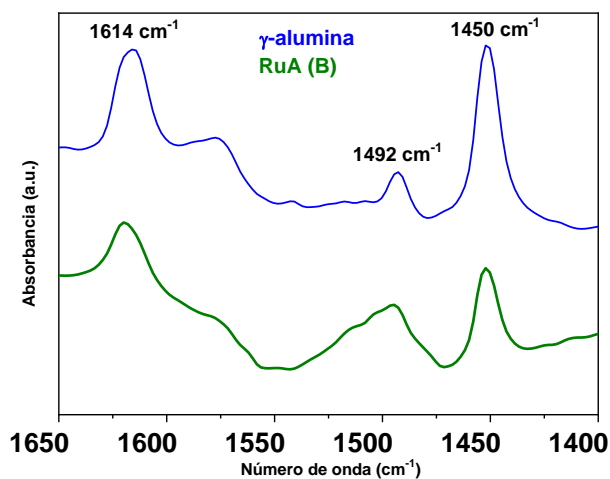


Figura 41. Espectros infrarrojos de piridina en catalizadores de Ru soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.6 Análisis termogravimétrico – Análisis térmico diferencial

En la figura 42, correspondiente a los análisis térmicos, la curva café corresponde al análisis termogravimétrico del catalizador y en lo que respecta a la muestra, se observa que la masa va disminuyendo conforme aumenta la temperatura. Los cambios de masa se deben a la pérdida de agua y/o componentes volátiles contenidos en la muestra. En un inicio se observa una concavidad hacia abajo, lo que significa que en un principio aumenta ligeramente su masa. Los cambios de masa son significativos hasta los 600°C, después de esa temperatura la masa empieza a ser constante y por lo tanto se ha alcanzado una estructura estable. La pérdida de masa fue del 21%.

Por otro lado, la curva verde corresponde al análisis térmico diferencial. Este análisis proporciona el cambio de fase y la forma en la que sucedió dicho cambio; el comportamiento de la curva indica un pico endotérmico entre 30 – 120°C que es causado por la eliminación del agua. También se presenta otro pico endotérmico entre 380 - 580°C que corresponde a la transición de la boehmita catapal B a γ -Al₂O₃.

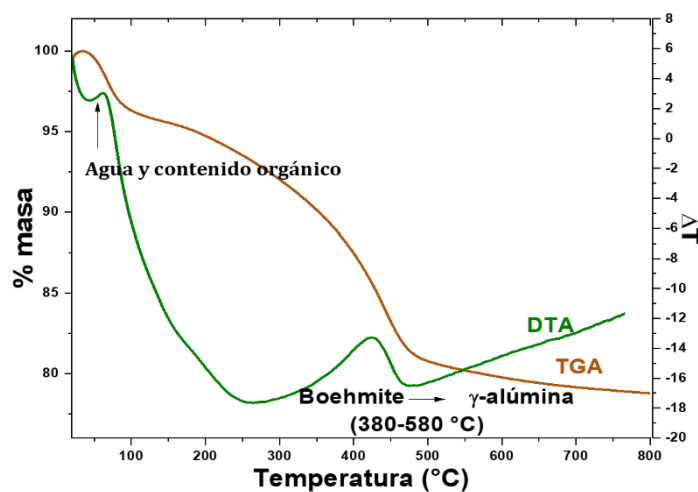


Figura 42. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial.

3.7 Conversión de Metano

La descomposición catalítica del metano que se muestra en la figura 43 se obtuvo utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014. Dicha conversión se realizó con el catalizador de Ru al 1% en peso, soportado en γ -Al₂O₃. La previa activación se realizó con N₂ (30mL/min), después se inyectó CH₄ (2mL/min) como reactivo. Se observó que la conversión de metano incrementa a medida que aumenta la temperatura de 400 a 700°C alcanzando una conversión máxima de 58% a esta temperatura. A 750°C hay una disminución de la conversión por el posible depósito de carbono en los sitios activos.

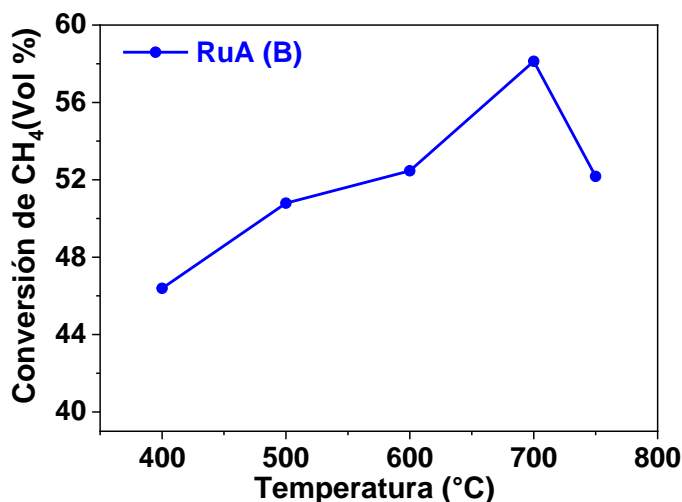


Figura 43. Conversión de metano en función de la temperatura.

3.8 Producción de hidrógeno

La producción de hidrógeno que se muestra en la figura 44 se obtuvo utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014. Se observó que el catalizador RuA(B) mostró una producción de hidrógeno de 21,000 ppm de H₂ a 700°C. Posteriormente, a 750°C empieza a descender la producción.

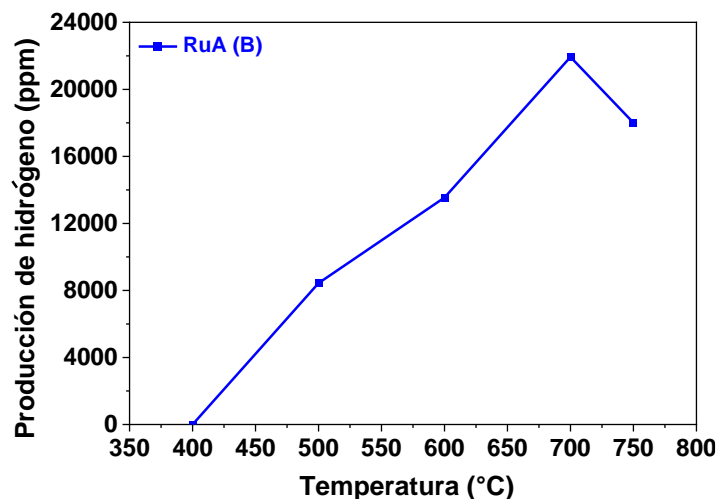


Figura 44. Producción de hidrógeno en función de la temperatura.

3.9 Oxidación a temperatura programada (TPO)

El estudio del TPO se realizó después de la reacción para determinar la cantidad de carbón depositado en el catalizador. Se realizó en el equipo CHEMBET-3000 con 0.1 g de catalizador usado. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 45. Se observa que la oxidación comienza a temperaturas >200°C, lo cual indica que, el coque no está depositado en el metal activo. El coque que se oxida de 500-600°C se encuentra en la interfase metal o metal-soporte y las especies carbonosas resultan ser uniformes. Posteriormente, se observa que la mayor parte de carbón se oxida a temperaturas >700°C, de modo que la naturaleza del coque depositado es de tipo grafito y se ubica mayormente en el soporte que en el sitio activo.

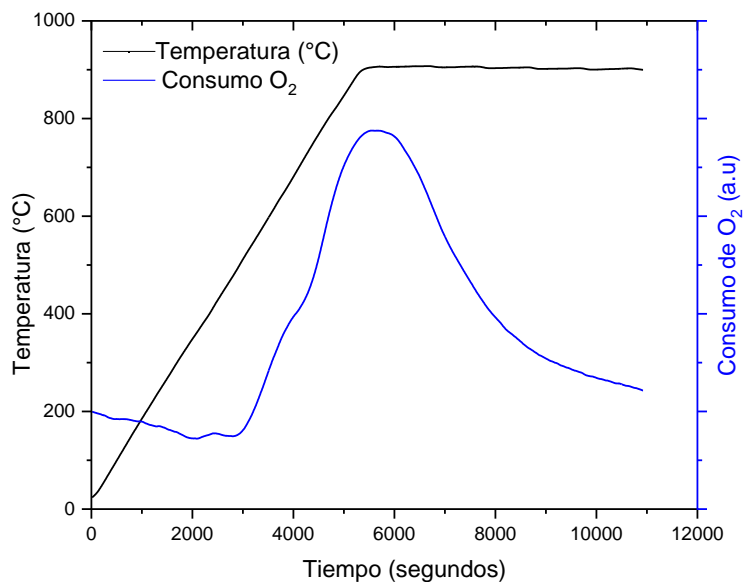


Figura 45. Perfil de TPO del catalizador de RuA(B).

3.10 Prueba de estabilidad

Para determinar la estabilidad del catalizador que se muestra en la figura 46 se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014. La muestra se mantuvo por 10 horas durante 700°C. La curva muestra que hay una disminución en la producción de hidrógeno después de las 10 horas de reacción, aunque no hay una desactivación por completo, la producción del H₂ baja un 65%, esto es debido al coque depositado sobre el catalizador durante la reacción.

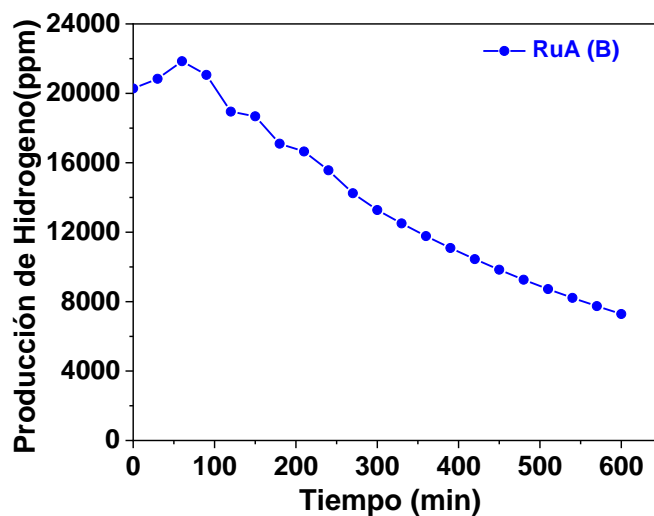


Figura 46. Prueba de estabilidad durante 600 minutos a 700°C.

Conclusión

Se sintetizó el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de la Boehmita Catapal B por impregnación húmeda, a este se le depositó 1% de rutenio en peso y posteriormente se sometió a caracterizaciones, entre las que destacan la difracción de rayos X, con la cual se confirmó que el soporte está en su fase gamma. Otra caracterización fue la adsorción de nitrógeno en donde se determinó el área BET y distribución del diámetro de poro.

La descomposición catalítica del metano se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de tipo U, este fue colocado en su forma diferencial y se observó que a 700°C , el metano alcanzó su máxima conversión y el hidrógeno obtuvo su mayor producción. Pero al alcanzar los 750°C empieza a decaer la actividad y selectividad.

Al realizar la prueba de estabilidad a 700°C , se mantuvo estable 100 minutos, después empezó a descender la producción de hidrógeno. Finalmente, con el análisis TPO se concluyó que la mayor parte de carbón se oxida a temperaturas mayores a 700°C , de modo que la naturaleza del coque depositado es de tipo grafito y se ubica principalmente en el soporte que en el rutenio.

Trabajo a futuro

La producción de hidrógeno utilizando el catalizador de $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aun requiere investigación, esto debido a las condiciones de temperatura elevadas necesarias para llevar a cabo altas producciones de H_2 .

Este trabajo es una base de investigación en la línea de los catalizadores de $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la producción de hidrógeno. A futuro, se recomienda el uso de un promotor con el fin de mejorar sus propiedades y las condiciones de operación del proceso.

Índice de abreviaturas y acrónimos

Abreviatura	Significado
A	Factor de frecuencia
Atm	Atmosfera
Ea	Energía de activación
Gt	Giga ton
k	Constante de velocidad
mL	Mililitros
Mt	Tonelada métrica
R	Constante de los gases
rpm	Revoluciones por minuto
s.f.	Sin fecha
T	Temperatura
Au	Unidades arbitrarias
nm	Nano metros

Bibliografía

- Aguilar, A. (2001). Preparación y caracterización de catalizadores de Pt, soportado en TiO₂ y ZrO₂ estabilizados con Al₂O₃ para la eliminación de óxido nítrico.
- Alonso, F. (2008). Alternativas para la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados del hidrotratamiento de hidrocarburos pesados.
- Araujo, S. (2013). Uso de catalizadores en los procesos fischer-tropsch.
- Arconada, N. (2012). Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos.
- Armor, J. (2011). A history of industrial catalysis. 10/02/2022. Sitio web: <https://bit.ly/3knXdDP>
- Bagheri, S. (2017). Design of catalysts, characterization, kinetics and mechanisms of reactions, deactivation/regeneration. Springer International Publishing.
- Barrett, E. & Joyner, L. & Halenda, P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. Computations from Nitrogen Isotherms.
- Bartholomew, C. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation, Applied Catalysis.
- Bezerra, M. (2005). Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review.
- Bruauer et al. (1940). On a theory of the Van Der Waals adsorption of gases.
- Caballero, M. (2007). Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra. 09/05/2022. Sitio web: <https://bit.ly/3XDvIcT>
- Caballero, M. (2013). Obtención de hidrógeno a partir de la descomposición de metano utilizando catalizadores de rodio soportados en γ -alúmina, modificada con óxidos de tierras raras (Pr, Ce, Nd).
- Cabanne, D. (2014). Clasificación periódica de los elementos.
- Campos, A. (2006). Síntesis y caracterización del fosfuro de molibdeno MoP.

- Carballo, L. (2002). Introducción a la catálisis heterogénea.
- Carey, F. (2006). Química orgánica.
- Carrera, B. (2020). Estudio de la recuperación de metales de convertidores catalíticos usados de vehículos mediante procesos hidrometalúrgicos.
- Chernykn. (2021). Tabla periódica PRO.
- Chorkendorff, I. (2017). Concepts of modern catalysis and kinetics.
- Christoffel, E. (1989). Laboratory Studies Heterogeneous Catalytic Processes.
- Contreras, R. (2007). Química verde. Haciendo química amigable con el medioambiente.
- De Boer, J. (1958). The Shapes of capillaries in “The Structure and Properties of Porous”.
- De Los Ríos Castillo, T. (2010). Óxidos metálicos mixtos como portadores de oxígeno para procesos redox a partir de metano.
- Dixneuf, P. & Bruneau, C. (2014). Ruthenium in catalysis.
- Estrada, A. (2009). Estudio de las especies de oro en catalizadores de oro soportados en óxidos mixtos con diferente capacidad de almacenamiento de oxígeno.
- Fogler, S. (2008). Elementos de ingeniería de las reacciones químicas
- Gil, C. (2018). Producción de hidrógeno por oxidación parcial de metano sobre catalizadores derivados de aluminato de níquel.
- Gimeno, J. (2016). Oxidación parcial de metano sobre catalizadores NiAl₂O₄/CeO₂.
- Gonzo, E. (2011). Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea.
- Govea, S. (1987). Catalizador ortovanadato de plata: síntesis y caracterización.
- Hagen, J. (2015). Industrial catalysis: A practical approach (3a ed.).

- Hedrick, S. (2000). Activity and selectivity of Group VIII, alkali-promoted Mn-Ni, and Mo-based catalysts for C+ 2 oxygenate synthesis from the CO hydrogenation and CO/H₂/C₂H₄ reactions.
- Henry, J. (2017). Integración de los procesos heterogéneos en el análisis de la cinética de producción de biodiésel usando enzimas inmovilizadas en un reactor por lotes.
- Herrera, M. (1996). Diccionario Básico de la Química Analítica
- Holladay et al. (2009). An overview of hydrogen production technologies, 06/07/2022. Sitio web: <https://bit.ly/3w9c1bP>
- Ibáñez, B. (2016). Desactivación por coque de catalizadores de zeolita HZSM-5 en procesos de producción de olefinas.
- IEA (2021). Hidrógeno en América Latina. 04/07/2022. Sitio web: <http://bit.ly/3Xzriyj>
- IEA. (2019). The Future of Hydrogen. 12/09/2022. Sitio web: <https://bit.ly/3XxJxnU>
- IEA. (2019). World total energy supply by source. 07/02/2022. Sitio web: <https://bit.ly/3iEGeg3>
- IEA. (2021). Global Energy Review 2021. 09/02/2022. Sitio web: <http://bit.ly/3WINtqO>
- IPCC. (2021). Cambio climático. 09/02/2022. Sitio web: <https://bit.ly/35ZY1re>
- Islas, D. (2010). Propiedades, aplicaciones y producción de biotensoactivos.
- Izquierdo, O. (2014). Producción de hidrógeno por reformado catalítico en fase acuosa de disoluciones de metanol. Catalizador de platino.
- Jafarifar, D. (2005). Ultra fast microwave-assisted leaching for recovery of platinum from spent catalyst.
- Juárez, R. (2015). Modelado de un reactor de lixiviación para el proceso de extracción de metales contenidos en minerales de baja ley.
- Krumpelt, M. (2002). Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications. 05/07/2022. Sitio web: <https://bit.ly/3iCvwXr>

- Laborde, M. (2010). Potencialidades del hidrógeno como vector de energía en Iberoamérica. 09/02/2022. Sitio web: <https://bit.ly/3kq5Uxu>
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solid and liquids. Part I.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.
- Levenspiel, O. (1987). Ingeniería de las reacciones químicas.
- Lowell et al. (2004). Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density.
- Luisa, M. (2015). Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método sol-gel.
- Martín del Campo, J. (1990). Metodología para el escalamiento de un reactor tubular de lecho fijo. 12/11/2022. Sitio web: <http://bit.ly/3w90yJm>
- Martínez, G. (1984). Estudio de la estructura porosa por medio de las isothermas de adsorción.
- Mendoza, G. (2006). Estudio del efecto del titanio como promotor y como modificador en un catalizador de sulfuro de rutenio soportado en óxido de silicio para la HDS profunda.
- Merino, M. (2011). Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos.
- Mishra, L. & Kumar, M. (2018). An Introduction to Ruthenium Chemistry.
- Navarro et al. (2007). Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass. 09/07/2022. Sitio web: <https://bit.ly/3Wgbmju>
- ONU. (2019). Población de la Organización de las Naciones Unidas. 07/02/2022. Sitio web: <https://bit.ly/3ZELmBI>
- ONU. (2020). El mundo registra concentración récord de dióxido de carbono a pesar de la COVID-19. 09/02/2022. Sitio web: <https://bit.ly/34HW4iq>
- ONU. (2021). Seminarios web sobre el potencial del hidrógeno como energía limpia en América Latina y el Caribe. 09/02/2022. Sitio web: <https://bit.ly/3608aEk>

- Poirier, M. (1997). Catalytic decomposition of natural gas to hydrogen for fuel cell applications. 10/07/2022. Sitio web: <https://bit.ly/3ZKnDQ7>
- Ramírez, R. & Hernández I. (2015). Diseño de reactores homogéneos.
- Raymond, C. (2020). Química.
- Recio Del Bosque, F. (2011). Química inorgánica.
- Rodgers, G. (2000). Química inorgánica.
- Rodríguez, A. (2011) Catálisis heterogénea: preparación de catalizadores sólidos.
- Rodríguez, R. (n.d) ¿Qué es el dióxido de carbono (CO₂) y cómo impacta en el planeta? 09/02/2022. Sitio web: <https://bbva.info/3rzNTO2>
- Sabbatini, L. (2014). Polymer Surface Characterization.
- SEMARNAT. (2015). Informe de la situación del Medio Ambiente.
- Shell. (2008). Energy: Escenarios energéticos Shell en 2050. 07/02/2022. Sitio web: <http://bit.ly/3Hk06yB>
- Simitchiev, K. (2008). Microwave-assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products.
- Steinberg, M. (1989). Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels. 10/07/2022. Sitio web: <https://bit.ly/3ZE3Di5>
- Storr, T. (2014). Ligand Design in Medicinal Inorganic Chemistry, John Wiley.
- Suoranta, T. (2015). Recovery of palladium, platinum, rhodium and ruthenium from catalyst materials using microwave-assisted leaching and cloud point extraction.
- Tanabe, K. (1970). Solis Acid and Bases.
- Thommes et al. (2015). IUPAC Technical Report. 12/09/2022. Sitio web: <https://bit.ly/3N3h6tO>

- Tiscareño, L. (2008). ABC para comprender reactores químicos con multireacción.
- Torres, B. (2012). Síntesis de aerogeles con secado a presión atmosférica.
- Turiel, A. (2020). Petrocalipsis. Difusión Centro de Publicación y Publicaciones de Idiomas.
- Universidad de Alicante. (n.d.). Estructura de los cristales metálicos. 21/06/2022. Sitio web: <http://bit.ly/3CSJAmn>
- Valverde, S. (2010). Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y la Tecnología en México.
- Wade, L. (2010). Química orgánica, volumen 1.
- Zayas, M. (2005). Síntesis por sol-gel y caracterización de catalizadores Ag/Al₂O₃-CeO₂ para la eliminación del óxido nítrico.